



HAL
open science

Reconstitution des paléocirculations fluides et des migrations élémentaires dans l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'Oklo (Gabon) et des argilités de Tournemire (France)

Régis Mathieu

► **To cite this version:**

Régis Mathieu. Reconstitution des paléocirculations fluides et des migrations élémentaires dans l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'Oklo (Gabon) et des argilités de Tournemire (France). Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL072N . tel-01750603

HAL Id: tel-01750603

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750603>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

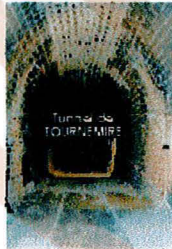
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

99INPL072N



THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Géosciences

par
Régis Mathieu

***RECONSTITUTION DES PALEOCIRCULATIONS FLUIDES ET DES
MIGRATIONS ELEMENTAIRES DANS L'ENVIRONNEMENT DES
REACTEURS NUCLEAIRES NATURELS D'OKLO (Gabon) ET
DES ARGILITES DE TOURNEMIRE (France)***

Soutenu publiquement, le 10 Septembre 1999
devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

- MM. J. L. LEROY, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
- M. CUNEY, Directeur de Recherche au CNRS, UMR G2R, Nancy
- F. GAUTHIER-LAFAYE, Directeur de Recherche au CNRS, Strasbourg
- R. EWING, Professeur, Université du Michigan, USA
- D. LOUVAT, Directeur du IERCM-IPSN CEA Cadarache
- J.C. (OGEMA, Vélizy
- B. M. (JDRA, Chatenay-Malabry
- M. C. (CNRS, UMR G2R, Nancy

- Président
- Directeur de Thèse
- Rapporteur
- Rapporteur
- Examineur
- Examineur
- Examineur
- Examineur



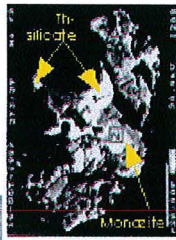
D 136 019245 3

UMR G2R 7566 - Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques
Université Henri Poincaré Nancy 1, Faculté des Sciences, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex

1360192453

99 INPLU TEN

CM 1999 MATHIEU, R.



THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Géosciences

par
Régis Mathieu

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

***RECONSTITUTION DES PALEOCIRCULATIONS FLUIDES ET DES
MIGRATIONS ELEMENTAIRES DANS L'ENVIRONNEMENT DES
REACTEURS NUCLEAIRES NATURELS D'OKLO (Gabon) ET
DES ARGILITES DE TOURNEMIRE (France)***

Soutenue publiquement, le 10 Septembre 1999
devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. J. L. LEROY, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
M. CUNEY, Directeur de Recherche au CNRS, UMR G2R, Nancy
F. GAUTHIER-LAFAYE, Directeur de Recherche au CNRS, Strasbourg
R. EWING, Professeur, Université du Michigan, USA
D. LOUVAT, Directeur du LERCM-IPSN, CEA Cadarache
J.C. CARISEY, Directeur adjoint Exploration, COGEMA, Vélizy
B. MOUROUX, Directeur adjoint des Projets, ANDRA, Chatenay-Malabry
M. CATHELINIEAU, Directeur de Recherche au CNRS, UMR G2R, Nancy

Président
Directeur de Thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Avant-propos

Les travaux ayant abouti à ce mémoire ont été entrepris grâce aux financements de :

- la Commission des Communautés Européennes et le Commissariat à l'Energie Atomique dans le cadre du contrat (FI 2W-CT91-0071) intitulé "Oklo - Analogie naturelle avec les processus de transfert dans un stockage géologique" suivi par Monsieur D. LOUVAT.

- l'Institut de Protection et de la Sécurité Nucléaire dans le cadre du contrat (40305B073220/SH) intitulé "Etude des remplissages des fractures des argilites de Tournemire" suivi par Messieurs J.Y. BOISSON et L. DE WINDT.

Je remercie les sociétés : l'IPSN pour la fourniture des échantillons carottés, base de l'étude sur Tournemire, la Compagnie des Mines d'Uranium de Franceville pour m'avoir donné l'autorisation d'échantillonner dans le district minier d'Oklo-Okélobondo et Bangombé.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous celles et ceux qui ont contribué à sa réalisation par leur collaboration scientifique et technique, leurs encouragements ou simplement leur amitié.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus vive reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur M. CUNEY, qui a dirigé ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir permis de mener à bien ce travail au sein de son équipe et pour m'avoir guidé de façon rigoureuse durant cette étude, et d'avoir tempéré ma fougue anti-scientifique. Je remercie Monsieur M. PAGEL de m'avoir dirigé au début de ma thèse.

Je remercie Monsieur B. POTY pour m'avoir accueilli au CREGU. Je remercie Monsieur J. LEROY pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

Messieurs F. GAUTHIER-LAFAYE et R. EWING, en tant que rapporteurs, Messieurs D. LOUVAT, J.C. CARISEY, B. MOUROUX, M. CATHELINEAU m'ont fait l'honneur de lire et juger ce mémoire. Je les en remercie.

Une telle étude a nécessité l'emploi de techniques très variées qui n'ont pu être mises en œuvre que grâce à de nombreuses collaborations. Aussi, je tiens à remercier Monsieur Ph. BLANC de l'Université Paris VI qui m'a permis d'utiliser et d'étudier la cathodoluminescence sur MEB, Ms J.M. CLAUDE, A. KOHLER, R. PODOR et Mme S. BARDA du Service commun de microanalyses de l'Université H. Poincaré – Nancy I, M. G. EVEN pour la réalisation des diffractogrammes RX, Ms. J. PIRONON, J. DUBESSY et Mmes M.C. BOIRON, C. FABRE, Th. LHOMME et M. A. MOISSETTE pour leurs aides précieuses, respectivement, en Micro-FT-IR, Micro Raman et en LA-OES, Ms N. CLAUER et L. POURCELOT du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg pour avoir gracieusement dosés mes échantillons en isotopes du strontium, l'oxygène et du carbone, Ms Y. ARIS et J. VALLANCE pour avoir continué à coincer mes bulles lors de mon service national, Ch. LE CARLIER pour m'avoir aidé à y voir plus clair avec GOCAD et M. LESPINASSE pour les discussions d'ordre tectonique. Enfin, je tiens à remercier Melle L. ZETTERSTROM du Laboratory for Isotope Geology (Muséum d'Histoire Naturelle de Stockholm) qui a collaboré très activement avec moi et a réalisé les analyses isotopiques du Pb.

Merci également tous les membres de la mission CEA présents lors de notre venue pour leur coopération au bon déroulement de notre mission au Gabon. Merci à Ch. GIRARD pour son aide et sa coopération "tout-terrain" logistique, technique et scientifique, Merci à F. GAUTHIER-LAFAYE pour sa collaboration à notre découverte des mondes géologiques et gabonais, Merci à R. BROS pour son aide de tout instant, Merci E. LEDOUX qui nous a piloté pendant la mission. Merci à D. LOUVAT et V. MICHAUD pour leur disponibilité de tout instant face à nos nombreuses requêtes.

Compte Tenu du parcours particulier entrepris pendant ma thèse, je tiens aussi à remercier Ms B. POTY, ancien directeur du CREGU, P. LANDAIS, directeur de l'UMR G2R, P. SCHUMACHER, directeur du CREGU ainsi que J. LEROY, directeur du département des Sciences de la Terre à l'Université H. Poincaré – Nancy I. Je remercie également tous les chercheurs et chercheuses du CREGU et de la faculté des Sciences pour m'avoir accordé de fructueuses discussions au cours de ce travail, notamment les membres de l'équipe "Cuney", Jean-Louis, Marc, Chantal, Aliouka, Lutz, Régina, Yacouba, Guillaume. Je remercie également M P. LAGRANGE pour sa participation à l'illustration de ce mémoire et pour toute la compétence graphique et son savoir-faire qu'il a pu me donner. Je tiens à remercier enfin très sincèrement l'ensemble du personnel du CREGU qui m'ont apporté leur soutien et leur amitié durant ces trois dernières années de ma vie estudiantine. Merci à Aliouka et Olivier.

Je remercie enfin pour leur soutien tout particulièrement mes parents sans qui mes études se seraient terminées plutôt. J'adresse aussi toutes mes pensées à ma femme Véronique pour notre entraide de tous les jours.



Résumé : Afin de mieux caractériser les mécanismes possibles de migration des éléments dans la barrière géologique environnant un site de stockage, une étude des successions minérales dans les roches et les fractures ainsi que des paléofluides piégés sous forme d'inclusions a été réalisée dans deux sites différents :

(1) Un bassin gréseux environnant les réacteurs nucléaires naturels protérozoïques d'Oklo (Gabon).

Les plutonites archéennes typiques des TTG, ainsi que le bassin gréso-pélicite de Franceville sus-jacent sont affectés par une fracturation marquée par la présence de veines à quartz-daphnite-calcite-sulfures et bitumes stériles ou minéralisés. Trois stades paragenétiques ont été corrélés aux trois phases structurales régionales. Pendant la première phase extensive, une recharge météorique peu salée (1,7-6,5 pds%éq. NaCl) réchauffée dans le socle (190-210°C) et appauvrie en ¹⁸O est injectée en fond du bassin, le long de grandes structures N-S. Elle est responsable des silicifications. La circulation des saumures diagénétiques oxydantes est capable de mobiliser U, Pb, Zr, Terres Rares et P par l'altération des monazites et des zircons, à l'échelle du bassin entre 2104 Ma et 1719 Ma (isochrone Pb/Pb obtenue sur des galènes incorporées dans les zircons). Ces saumures sont responsables des rapports Th/La (1,8) anormaux dans les grès silicifiés de la formation FA, supérieurs à ceux de la plupart des métasédiments archéens et protérozoïques (0,25). Elles sont chlorurées et calco-sodiques ([Cl] > 6 m, de 28 pds%éq. NaCl à 30 pds%éq. CaCl₂), équilibrées avec les niveaux carbonatés et évaporitiques des grès du FA, plus froides (130°C) et riches en Ca, Li et Br. Elles sont expulsées latéralement sous l'effet de la compaction, puis vers le haut par des failles subverticales. Pendant la seconde phase extensive, l'épisode minéralisateur contrôlé par les failles N-S correspond à un mélange (155-220°C) entre ces saumures, la recharge météorique et des fluides hydrocarbonés (équivalent C₉ - C₁₀) dérivant de la maturation des matières organiques des pélites du FB. L'interaction des trois fluides est responsable de la minéralisation dans les grès et les calcites dont le carbone possède une origine organique ($\delta^{13}\text{C} = -10$ à -15 ‰vs.PDB). Les fluides peu à moyennement salés (3-18 pds%éq. NaCl), de températures élevées (200-550°C), liés au fonctionnement et au refroidissement des réacteurs et contenant des traces de O₂, CH₄ et CO₂ sont responsables de silicifications locales. Pendant la dernière phase compressive, les paléocirculations fluides sont essentiellement à l'origine des cristallisations de calcites stériles ($\delta^{13}\text{C} = 0$ à -5 ‰vs.PDB).

(2) Les argilites toarciennes du site expérimental IPSN du tunnel de Tournemire (Aveyron, France).

Quatre paragenèses minérales (calcite, calcite et pyrite framboïdale, calcite et pyrite cubique, et calcite et barytine) ont cristallisé dans les fractures à partir de circulations fluides induites par l'activité tectonique pyrénéenne. La composition géochimique majeurs et traces et isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0,70847-0,70852) des calcites fissurales est tamponnée par les argilites et marnes encaissantes, impliquant de faibles distances de migration des éléments. Les teneurs faibles en uranium et élevées en fer dans les fissures suggèrent des paléocirculations de fluides réducteurs. Cependant, une origine externe des remplissages carbonatés de l'accident majeur, obtenue à partir de la signature ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0,70841 et 0,70858) et des anomalies positives en Eu dans les spectres de terres rares, ne peut être exclue.

Ce travail montre que la compétition entre l'agressivité chimique des fluides diagénétiques et le pouvoir tampon de la roche encaissante, le tout contrôlé par les conditions P-T, détermine ou modère l'amplitude des migrations élémentaires qui ont été importantes à Oklo ou plus modérées à Tournemire.

Mots-clés : analogue naturel, diagenèse, remplissages fissuraux, uranium, géochimie, minéraux accessoires, inclusions fluides.

Abstract : To better characterize the mobilization and migration process in rocks, a petrological and geochemical study of fluid paleocirculation through fractures has been made in two different sites :

(1) The environment of natural nuclear reactors from Proterozoic Oklo uranium ores (Gabon).

The Archean basement typical of TTG series and the sandstones-pelites series of the Franceville basin are affected by a fracturation mainly filled by quartz-daphnite-calcite-sulfides and barren or mineralized bitumens. Three paragenetic stages has been correlated to three regional structural phases. During the first extensional phase, a low saline (1.7-6.5 wt% NaCl), heated in the basement (190-210°C) and impoverished in ^{18}O meteoric recharge is injected into the basin, along major N-S faults. It was responsible of silicification. The circulation of diagenetic brines is able to leach U, Pb, Zr, REEs and P resulting from accessory minerals alteration, at the basin-scale between 2104 Ma and 1719 Ma (Pb/Pb isochrone obtained on galena incorporated in zircons). These brines are responsible of anomalous Th/La ratios (1.8) of FA silicified sandstones higher than those (0.25) of most of Archean and Proterozoic metasediments. They are highly chlorine, calco-sodic ($[\text{Cl}] > 6 \text{ m}$, from 28 wt% NaCl to 30 wt% CaCl_2), equilibrated with carbonate and evaporitic layers of FA sandstones, with low temperatures (130°C) and rich in Ca, Li and Br. They are expelled laterally due to the compaction of FA sandstones, and upwards along subvertical fractures. During the second extensional phase, the mineralization stage, mainly controlled by N-S faults corresponds to a mixing (155-220°C) between the brines, the meteoric recharge and hydrocarbons C_9 and C_{10} -rich fluids derived from organic matter maturation in the FB pelites. The interaction of the three fluids is responsible of the mineralization in sandstones and in calcites displaying an organic carbon origin ($\delta^{13}\text{C} = -10$ to -15 ‰ vs. PDB). The low to moderately saline (3-18 wt% NaCl) fluids with higher temperatures (200-550°C), containing traces of O_2 , CH_4 and CO_2 are related to the reactors functioning and cooling with local silicification events. During the last compressional phase, the fluid paleocirculations are mainly responsible of barren calcite crystallization ($\delta^{13}\text{C} = 0$ to -5 ‰ vs. PDB).

(2) The Toarcian shales from experimental IPSN site in the Tournemire tunnel (Aveyron, France).

Four mineral parageneses (calcite, calcite and framboïdal pyrite, calcite and cubic pyrite, and calcite and barite) have been distinguished in fractures induced by compressional Pyrenean tectonic activities. The major- and trace-element contents, and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios (0.70847-0.70852) of the vein calcite are buffered by the surrounding shales, strongly suggesting short-distance migrations of the elements considered. Low uranium and high iron contents of the vein calcite suggest circulation of reducing fluids. However, an external origin for the carbonate fillings of the main fault, obtained with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios (0.70841 and 0.70858), and of positive Eu anomalies in the REE patterns, cannot be excluded.

This study shows that the competition between chemical aggressiveness of diagenetic fluids and buffering from surrounding rocks, with P-T conditions control determine or regulate the scale of element migration which has been important at Oklo and moderate at Tournemire.

Keywords : natural analogue, diagenesis, fissures fillings, uranium, geochemistry, accessory minerals, fluid inclusions.

TABLE DES MATIERES

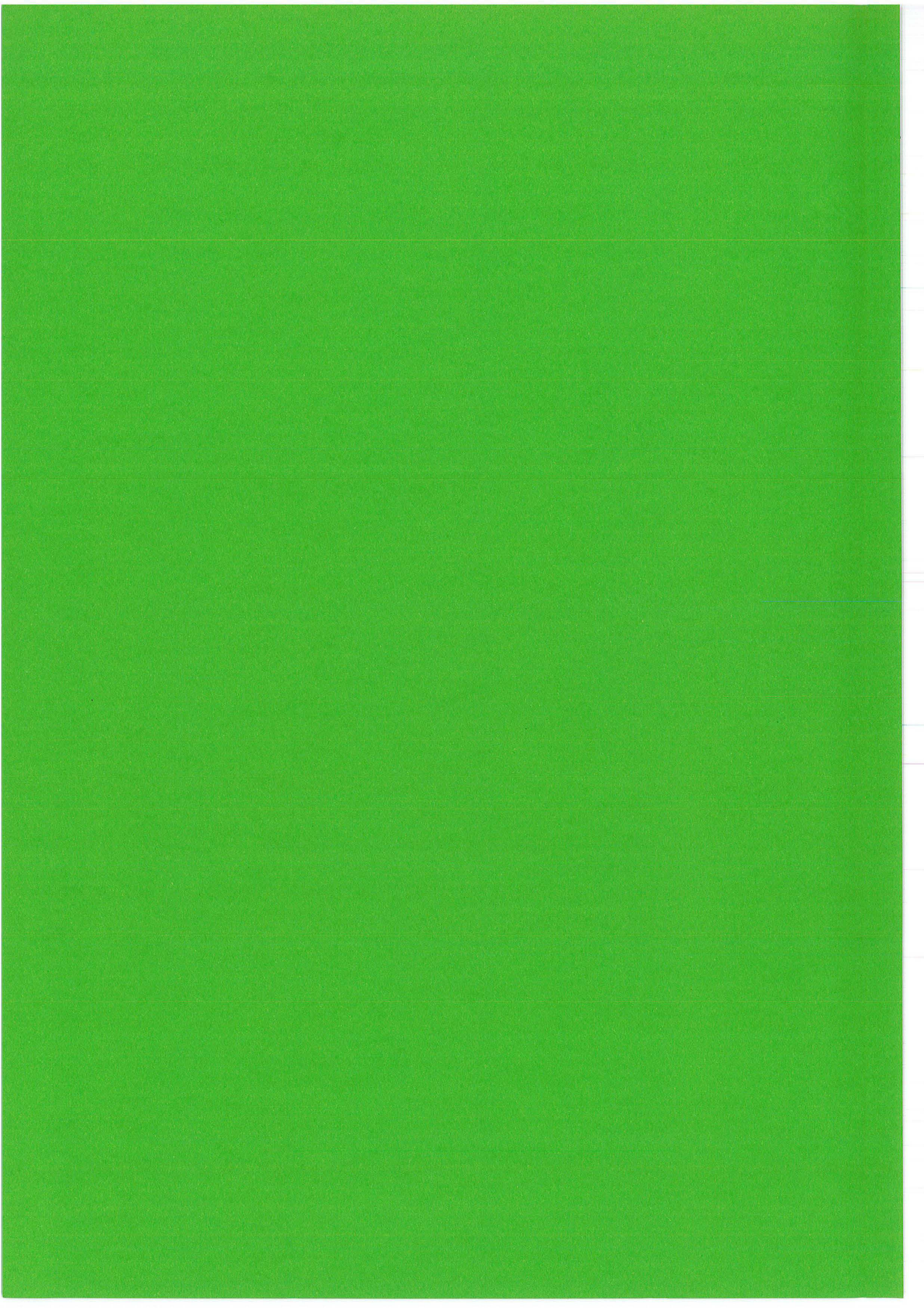


TABLE DES MATIERES

Avant-propos

	<i>Page</i>
RESUME ET ABSTRACT.....	1
TABLE DES MATIERES.....	3
TABLE DES TABLEAUX.....	9
TABLE DES FIGURES.....	15
INTRODUCTION GENERALE	27

1^{ère} PARTIE :

OBJECTIFS DES TRAVAUX

I: Programme des recherches envisagées à Oklo-Okélobondo et Bangombé	33
II: Programme des recherches envisagées à Tournemire	38

2^{ème} PARTIE :

**PALEOCIRCULATIONS FLUIDES DANS L'ENVIRONNEMENT DES
REACTEURS NUCLEAIRES NATURELS D'OKLO-OKELOBONDO ET
BANGOMBE (BASSIN DE FRANCEVILLE, GABON)**

Introduction

I: Cadre géographique	41
I:1. Le bassin de Franceville	41
I:1:1. Localisation	41
I:1:2. Données géographiques et climatiques.....	42
II: Cadre géologique	43
II:1. Contexte tectonique.....	43
II:1:1. Grandes structures cratonisées de l'Afrique	43
II:1:2. Géochronologie de la mise en place du socle cristallin.....	44
II:1:3. Géochronologie des principales phases tectoniques dans la zone mobile de l'Ogooué	44
II:1:4. Structure du bassin du Francevillien et du domaine de Franceville.....	46

II:1:5. <i>Le gisement d'Oklo-Okélobondo</i>	48
II:1:5:1. <i>La carrière d'Oklo</i>	48
II:1:5:2. <i>La mine d'Okélobondo</i>	49
II:1:6. <i>Le gisement de Bangombé</i>	50
II:1:7. <i>Chronologie de la fracturation</i>	51
II:2. <i>Contexte stratigraphique</i>	53
II:2:1. <i>La série francevillienne et son contexte géodynamique</i>	53
II:2:2. <i>Géochronologie de la sédimentation</i>	55
II:3. <i>Histoire diagénétique précoce</i>	56
II:3:1. <i>Les diagenèses minérales</i>	56
II:3:2. <i>La diagenèse organique</i>	57
II:3:3. <i>Géochronologie relative et absolue des épisodes diagénétiques</i>	60
II:3:4. <i>Migration élémentaire et modifications induites par les phénomènes diagénétiques</i>	63
II:4. <i>Les minéralisations</i>	63
II:4:1. <i>Le district minier de Franceville : les secteurs minéralisés d'Oklo-Okélobondo, Mounana, Boyindzi, Bangombé, Mikouloungou et Mabinga</i>	63
II:4:2. <i>Le gisement d'Oklo-Okélobondo</i>	64
II:4:3. <i>Le gisement de Bangombé</i>	64
II:4:4. <i>Dépôt d'uranium</i>	64
II:4:5. <i>Géochronologie des minéralisations</i>	65
II:5. <i>Les réacteurs nucléaires naturels d'Oklo-Okélobondo et Bangombé</i>	66
II:5:1. <i>Localisation des réacteurs</i>	66
II:5:2. <i>Formation de zones de réaction</i>	67
II:5:3. <i>Fonctionnement des réacteurs</i>	68
II:5:4. <i>Géochronologie des phénomènes causés par les réactions nucléaires</i>	72
II:5:5. <i>Migration élémentaire induite par les réactions nucléaires</i>	75
II:6. <i>Les intrusions de dolérites</i>	81
II:6:1. <i>Géochronologie des intrusions</i>	81
II:6:2. <i>Migration élémentaire induite par les intrusions de dolérite</i>	83
II:7. <i>Remontée du socle et du bassin de Franceville</i>	83
II:8. <i>L'altération météorique</i>	84
II:8:1. <i>Géochronologie de l'altération météorique</i>	84
II:8:2. <i>Migration élémentaire induite par l'altération météorique</i>	84
II:9. <i>Evolution P-T-x-t des fluides</i>	85
III: Echantillonnage	88
III:1. <i>Logique de l'échantillonnage</i>	88
III:2. <i>Echantillons provenant de la carrière d'Oklo</i>	91
III:3. <i>Echantillons provenant de la mine d'Okélobondo</i>	94
III:4. <i>Echantillons provenant des sondages dans la carrière de Bangombé</i>	98
III:5. <i>Echantillons provenant de la carrière d'exploitation CARMO des grès FB₂</i>	100
IV: Stratégie opératoire	100
V: Caractérisation des roches et des altérations du socle du bassin de Franceville	102
V:1. <i>Localisation des échantillons</i>	102
V:2. <i>Péetrographie des cristallisations</i>	102
V:3. <i>Typologie géochimique</i>	103
V:4. <i>Caractérisation des altérations et des remplissages fissuraux</i>	106
VI: Caractérisation géochimique et isotopique des phases solides dans la couverture sédimentaire (grès encaissants et remplissages fissuraux)	108
VI:1. <i>Péetrographie des cristallisations dans les grès encaissants et dans les remplissages fissuraux</i>	108
VI:1:1. <i>Néofonnations minérales dans les grès encaissants</i>	108
VI:1:2. <i>Les phénomènes de dissolution-nourrissage dans les grès encaissants</i>	110
VI:1:3. <i>Chronologie relative et intégration dans l'évolution structurale régionale</i>	115
VI:1:4. <i>Paragenèses minérales dans les fractures</i>	116
VI:2. <i>Succession paragenétique globale</i>	121
VI:4. <i>Géochimie des carbonates</i>	122
VI:5. <i>Géochimie des minéraux argileux</i>	128
VI:5:1. <i>Typologie des minéraux argileux</i>	128

VI:5:2. <i>Les chlorites</i>	129
VI:6. Géochimie des minéraux accessoires et des roches sédimentaires du bassin de Franceville.....	131
<i>Introduction</i>	
<i>Article 1 : Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon)</i>	
<i>R. Mathieu, L. Zetterström, M. Cuney and F. Gauthier-Lafaye</i>	
<i>(submitted to Chemical Geology)</i>	133
VII: Caractérisation géochimique et isotopique des phases fluides	197
VII:1. Typologie des fluides.....	197
VII:1:1. <i>Données antérieures sur la typologie des fluides</i>	197
VII:1:1:1. Les fluides diagénétiques F2-F3	197
VII:1:1:2. Les fluides minéralisateurs F4.....	199
VII:1:1:3. Les fluides liés au fonctionnement des réacteurs F5-F6.....	199
VII:1:2. <i>Typologie des inclusions fluides observées</i>	202
VII:2. Données microthermométriques.....	203
VII:3. Chronologie relative des événements fluides avec les paragenèses et caractéristiques géométriques des paléocirculations	206
VII:4. Géochimie des inclusions fluides.....	223
VII:4:1. <i>Composition de la phase vapeur</i>	223
VII:4:2. <i>Composition de la phase liquide</i>	227
VII:4:2:1. Caractérisation ionique (chlorinité, rapports cationiques, teneurs anioniques)	227
VII:4:2:2. Huiles	236
VII:4:3. <i>Composition des phases solides des inclusions fluides</i>	238
VII:4:4. <i>Synthèse des données obtenues</i>	238
VII:4:5. <i>Caractéristiques isotopiques</i>	240
VII:4:5:1. Distribution de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$	240
VII:4:5:2. Origine des solutions mères.....	242
VIII: Discussion	246
VIII:1. Nature lithologique des formations du socle	246
VIII:2. L'altération du socle et des grès.....	246
VIII:2:1. <i>Altérations pervasives</i>	246
VIII:2:2. <i>Néoformations dans les fractures</i>	247
VIII:3. Nature et origine des paléofluides	249
VIII:3:1. <i>Les fluides diagénétiques et minéralisateurs</i>	249
VIII:3:2. <i>Les fluides météoriques</i>	250
VIII:3:3. <i>Les fluides hydrocarbonés</i>	251
VIII:3:4. <i>Les fluides liés au réacteurs</i>	251
VIII:4. Reconstruction de l'évolution P-T-x-t du bassin de Franceville	252
VIII:4:1. <i>Enfouissement et silicifications dans les grès (stade I)</i>	252
VIII:4:2. <i>Enfouissement maximal, fracturation et silicifications dans les veines (stade I)</i>	254
VIII:4:3. <i>Transition stade I - stade II</i>	255
VIII:4:4. <i>Minéralisation (stade II)</i>	256
VIII:4:5. <i>Fonctionnement des réacteurs (stade II) et rétablissement des conditions diagénétiques (stade III)</i>	257
VIII:5. Les migrations élémentaires	260
VIII:6. Un nouveau modèle de genèse des minéralisations uranifères	262

3^{ème} PARTIE :
PALEOCIRCULATIONS FLUIDES DANS LES ARGILITES DE
TOURNEMIRE (FRANCE)

Introduction

I: Cadre géographique	265
I:1. Le site de Tournemire.....	265
I:1:1. Localisation du massif de Tournemire.....	265
I:1:2. Localisation du tunnel de Tournemire.....	267
I:2. Données climatiques.....	269
II: Cadre géologique	269
II:1. Contexte stratigraphique.....	269
II:2. Contexte tectonique.....	272
II:2:1. Caractéristiques tectoniques régionales.....	272
II:2:1:1. Les failles	272
II:2:1:2. Le volcanisme	273
II:2:1:3. Mésostructures - petites failles et diaclases	273
II:2:2. Relations entre contexte structural et circulations souterraines.....	274
III: Caractérisations des argilites toarciennes.....	275
III:1. Les forages	275
III:2. Caractérisations pétrographiques et minéralogiques	277
III:3. Caractérisations géochimiques de la matière organique.....	279
III:4. Profil calcimétrique	279
III:5. Potentiels hydrauliques et perméabilités.....	280
IV: Caractérisations isotopiques des carbonates.....	281
IV:1. Caractérisations isotopiques ¹³C et ¹⁸O des carbonates matriciels.....	281
IV:2. Caractérisations isotopiques ¹³C et ¹⁸O des carbonates de fractures	281
V: Caractérisations des fluides interstitiels	284
V:1. Caractérisations géochimiques des fluides interstitiels	284
V:2. Caractérisations isotopiques des fluides interstitiels	285
VI: Echantillonnage.....	285
VII: Stratégie opératoire	286
VIII: Caractérisations minéralogiques, géochimiques et isotopiques des filonnets carbonatés et des roches encaissantes.....	288

Introduction

Article 2 : Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from Tournemire tunnel site (Aveyron, France)

R. Mathieu, M. Pagel, N. Clauer, L. De Windt, J. Cabrera and J.Y. Boisson

(European Journal of Mineralogy, in press) 293

IX: Discussion	318
IX:1. Nature des fluides minéralisateurs	318
IX:1:1. Caractères dynamiques des paléocirculations	318
IX:1:2. Caractères géochimiques des paléocirculations	319
IX:2. Origine des fluides minéralisateurs : tentative de corrélation avec l'histoire géologique du domaine péri-cévennois	321

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I: Les interactions fluides-roches, mécanismes de remobilisation élémentaire	323
I:1. Les paramètres physiques	324
I:1:1. Porosité de la roche	324
I:1:2. Pression et température	325
I:2. Les paramètres géochimiques	326
I:2:1. Transformations minérales dans une roche	327
I:2:2. Effet tampon de la roche encaissante	327
I:2:3. Nature des fluides	327
I:2:4. Origine des fluides	328
II: Les paléocirculations fluides dans les fractures, vecteurs de transfert de radionucléides	329
II:1. Migrations latérales et verticales	329
II:2. Echelles de migration	330
II:2:1. Echelle temporelle	330
II:2:2. Echelle quantitative	331
II:2:2. Echelle spatiale	331
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	333
ANNEXE ANALYTIQUE	351
I: Méthodes d'analyse pétrographique des phases solides	
Introduction	
I:1. Description macroscopique des échantillons	351
I:2. Microscopie optique	351
I:3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	352
I:4. Microscopie en cathodoluminescence (CL)	353
I:4:1. Principe	354
I:4:2. Caractéristiques et origine de la cathodoluminescence des calcites	355
I:5. Microsonde électronique	357
I:5:1. Analyse des teneurs en éléments majeurs des calcites	358
I:5:2. Analyse des teneurs en éléments majeurs et en traces des monazites	360
I:5:3. Analyse des teneurs en éléments majeurs et en traces des zircons	361
I:5:4. Analyse des teneurs en éléments majeurs et en traces des hydroxyapatites fissurales	362
I:5:5. Analyse des teneurs en éléments majeurs des phyllites détritiques et fissurales	363
I:6. Cartographie de la distribution en uranium dans les argilites et les filonnets carbonatés de Tournemire par traces de fission induite	364
I:7. Séparation des cristaux	365
I:7:1. Extraction des cristaux de calcite des fissures de Tournemire	366
I:7:2. Extraction des cristaux de quartz et calcite des fissures d'Oklo	366
I:8. Diffraction des rayons X (DRX)	366
I:9. Détermination des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des calcites des filonnets de Tournemire par spectrométrie de masse après séparation chromatographique	368
I:10. Spectrométries ICP-AES et ICP-MS	369
I:10:1. Principe	369
I:10:2. Traitement des données géochimiques des roches	371
I:11. Microsonde ionique et géochimie isotopique du Pb	373
I:11:1. Principe	373

I:11:2. <i>Traitement des données isotopiques</i>	375
I:12. Géochimie des isotopes stables	376
I:12:1. <i>Principe et notations</i>	376
I:12:2. <i>Techniques d'extraction</i>	378
I:12:3. <i>Reproductibilité-précision</i>	379
II: Méthodes d'analyse des phases fluides	
<i>Introduction</i>	
II:1. Microthermométrie.....	381
II:1:1. <i>Principe</i>	381
II:1:2. <i>Changements de phases</i>	383
II:1:3. <i>Conditions analytiques</i>	390
II:2. Analyse d'images et traitement statistique des réseaux de plans d'inclusions fluides (PIF).....	393
II:3. Microscopie en fluorescence	395
II:4. Microspectroscopie Raman (Micro-Raman).....	395
II:4:1. <i>Principe</i>	395
II:4:2. <i>Détermination de la composition en phases volatiles dans la phase vapeur</i>	398
II:4:3. <i>Détermination de la chlorinité de la phase aqueuse</i>	399
II:5. Microspectroscopie d'émission optique sur plasma généré par ablation laser (LA-OES).....	400
II:5:1. <i>Principe</i>	400
II:5:2. <i>Conditions analytiques</i>	401
II:6. Analyse par crush-leach (écrasement-lessivage).....	403
II:6:1. <i>Principe et préparation des échantillons</i>	403
II:6:2. <i>Reproductibilité</i>	404
II:7. Microspectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (Micro-FT-IR).....	404
II:7:1. <i>Principe</i>	405
II:7:2. <i>Conditions analytiques</i>	406
PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES	411
RESULTATS	457
I: Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique.....	457
II: Analyses chimiques globales ICP-AES et -MS	493
III: Analyses stéréographiques des plans d'inclusions fluides.....	499
IV: Analyses microthermométriques des inclusions fluides	506
V: Analyses géochimiques des inclusions fluides	512

TABLE DES TABLEAUX

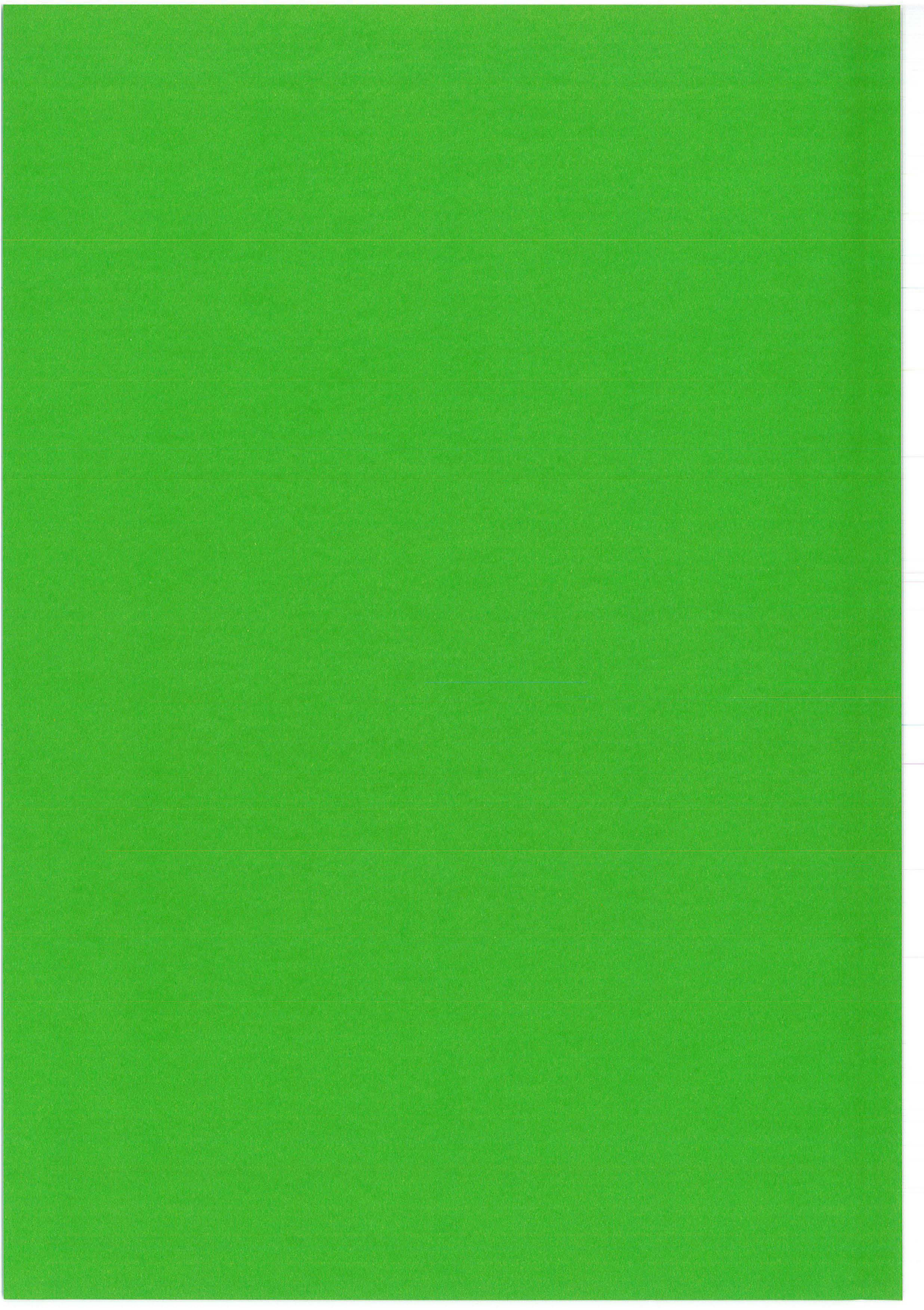


TABLE DES TABLEAUX

Liste des tableaux Hors Publications

Page

2^{ème} Partie : Paléocirculations fluides dans l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'Oklo-Okélobondo et Bangombé (Bassin de Franceville, Gabon).

Tableau II-1 : Synthèse géochronologique de la mise en place du socle cristallin.	45
Tableau II-2 : Synthèse géochronologique des principales phases tectoniques.	46
Tableau II-3 : Synthèse géochronologique de la sédimentation.	55
Tableau II-4 : Synthèse géochronologique des épisodes diagénétiques.	62
Tableau II-5 : Synthèse géochronologique de la minéralisation primaire en uranium.	66
Tableau II-6 : Synthèse géochronologique des phénomènes causés par les réactions nucléaires.	73
Tableau II-7 : Synthèse géochronologique de la durée des réactions nucléaires.	74
Tableau II-8 : Synthèse géochronologique de la fin des réactions nucléaires.	74
Tableau II-9 : Rétention. Liste des produits de fission retenus au sein des zones de réaction (d'après BROOKINS, 1990 repris dans SERE, 1996).	79
Tableau II-10 : Migration. Liste des produits de fission ayant migré à partir des zones de réaction (d'après BROOKINS, 1990 repris dans SERE, 1996).	80
Tableau II-11 : Synthèse géochronologique des intrusions doléritiques.	82
Tableau II-12 : Synthèse géochronologique de la remontée du socle et du bassin de Franceville.	84
Tableau II-13 : Principales directions mesurées des PIF dans les six échantillons étudiés en microthermométrie en fonction des types de PIF classés chronologiquement selon les stades paragénetiques des minéraux porteurs. Les directions majeures sont soulignées. Il faut noter que la plupart des directions E-W ("vert") n'existent que pour les PIF précoces.	209
Tableau II-14 : Synthèse des données microthermométriques obtenues pour les dix échantillons étudiés. Typologie des fluides (F1-F9) et classification chronologique (T-n°).	211
Tableau II-15 : Classification chronologique des inclusions fluides et caractéristiques microthermométriques utilisées pour le tracé des isochores dans la reconstruction P-T.	217

Tableau II-16 : Molalités en Cl déduites de l'analyse spectrale Micro-Raman de la déformation du massif de l'eau sur les inclusions fluides représentatives des neuf groupes de fluides F1 à F9 caractérisés en microthermométrie. Correspondance avec les spectres LA-OES enregistrés sur les mêmes inclusions. n.d. : non déterminé.	228
Tableau II-17 : Caractéristiques géochimiques de la phase liquide des fluides F1 à F9 mis en évidence en microthermométrie : salinité, rapports cationiques molaires et massiques déduits de l'analyse des spectres LA-OES après calibration. Estimation des teneurs cationiques en Na, Ca, Li et K à partir des molalités en Cl estimées en Micro-Raman ou des salinités estimées en microthermométrie. n.d. : non déterminé.	232
Tableau II-18 : Composition ionique des fluides F1-F2-F8 estimée par analyse chromatographique après écrasement des cristaux de quartz hôtes (Crush-leach).	233
Tableau II-19 : Aires des bandes $\nu_a\text{CH}_3$, $\nu_a\text{CH}_2$, $\nu_s\text{CH}_3$ et $\nu_s\text{CH}_2$ et rapports de la somme des aires $(\nu_a\text{CH}_2+\nu_s\text{CH}_2)/(\nu_a\text{CH}_3+\nu_s\text{CH}_3)$ calculées par intégration des aires définies (cf II:7:2.).	237
Tableau II-20 : Compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des échantillons de quartz et calcites appartenant aux trois stades paragenétiques I-II-III.	240
Tableau II-21 : Températures de cristallisations ($^{\circ}\text{C}$) et compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ calculées à partir des compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ des échantillons de quartz et calcites et des compositions isotopiques des fluides estimées par GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a). Approche 1.	242
Tableau II-22 : Compositions isotopiques des fluides $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ calculées à partir des températures de cristallisation des minéraux estimées à partir des températures de piégeage des fluides. Approche 2.	245

3^{ème} Partie : Paléocirculations fluides dans les argilites de Tournemire (France).

Tableau III-1 : Minéralogie des shales et marnes de Tournemire (d'après DE WINDT <i>et al.</i> , 1997).	278
Tableau III-2 : Capacités d'échange cationique et bases échangeables des shales et marnes de Tournemire (d'après DE WINDT <i>et al.</i> , 1997).	278
Tableau III-3 : Résultats de pyrolyse Rock Eval sur les argilites de Tournemire (d'après LAVERGNE, 1996).	279
Tableau III-4 : Liste et description sommaire des échantillons issus des morceaux de carottes provenant de la campagne de forages ID 1994.	286
Tableau III-5 : Récapitulatif des différentes paragenèses rencontrées, des compositions chimiques moyennes et isotopiques des calcites de fractures.	289

Liste des tableaux des publications

	Page
Article 1 : <i>Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon).</i>	
Table 1.- Samples description, location and mineralogic occurrences.	141
Table 2.- Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50 for monazite analyses.	145
Table 3.- Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50 for zircon analyses.	146

Table 4.- Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50 for apatite analyses.	147
Table 5.- Partial electron microprobe data of monazite. n.d. : not detected, data in atomic %.	150
Table 6.- Partial electron microprobe data of zircon. n.d. : not detected, data in atomic %.	156
Table 7.- Microprobe data of apatite in vuggy quartz-iron hydroxide vein from Okélobondo mine (OBD.96-13b sample) compared with those of apatite from SF29 and GR.23 (Sère, 1996). n.d. : not detected, data in atomic %.	164
Table 8.- Comparison of mean geochemical characteristics at mineral scale and whole rock scale (n: number of analyses, *data are from Ribeiro (1999), Mac Lennan and Taylor (1979), Mac Lennan <i>et al.</i> (1995), Gibbs <i>et al.</i> (1986), Fayek and Kyser (1997), Fedo <i>et al.</i> (1996), ** data from Raimbault (1998) (neutron activation analyses) and present work (ICP-MS analyses)).	166
Table 9.- Pb isotopic ratios of galena, monazite, zircon and native lead (SIMS analysis). Calculated T2 (two stage model Pb/Pb ages) for radiogenic samples near RZ, assuming T1=1.95 b.y.. n.c. : not calculated.	170
Table 10.- Geochronological data : comparison of isotopic and chemical ages given in billion years. n.c. : not calculated. * Pb/Pb ages (T2) obtained with low U depletion values (Table 9).....	180
Table 11.- Data compilation of apatites near RZ.....	181

Article 2 : Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from Tournemire tunnel site (Aveyron, France).

Table 1.- Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50.	299
Table 2.- Orientations and paragenesis of fracture-fillings.	301
Table 3.- Major and trace-element content in fracture-calcite (x in ppm) and in host rocks (y in ppm, except Fe, Mg and Mn in %). Italic data corresponds at marls and fracture-calcite in marls.	304
Table 4.- REE content of thirteen calcite and ten shales samples with NASC norm.	306
Table 5.- ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr ratios from thirteen calcite samples and four total host rock.	308

Liste des tableaux des annexes

	<i>Page</i>
Tableau A-1 : Paramètres instrumentaux des analyses réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base de 20 points pris au hasard sur les 360 analyses effectuées à Tournemire et 121 analyses effectuées à Oklo.	358
Tableau A-2 : Paramètres instrumentaux des analyses des monazites réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 87 analyses.	360
Tableau A-3 : Paramètres instrumentaux des analyses des zircons réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 128 analyses.	361
Tableau A-4 : Paramètres instrumentaux des analyses des hydroxyapatites réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 3 analyses.	362
Tableau A-5 : Paramètres instrumentaux des analyses des phyllites réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 27 analyses.	363

Tableau A-6 : Limites de détection et précisions des analyses ICP-AES et ICP-MS (d'après GOVINDARAJU, 1980).	370
Tableau A-7 : Teneurs (en ppm) des Terres rares (TR) dans la chondrite C1 et dans les North American Shales Composite (NASC), utilisées pour les normalisations.	371
Tableau A-8 : Liste des étalons utilisés pour le calibrage de la platine microthermométrique de type Chaix Meca (d'après DUBOIS <i>et al.</i> , 1994).	391
Tableau A-9 : Codage utilisé dans la différenciation des PIF en analyses d'images.	394
Tableau A-10 : Indexation des pics des spectres d'absorption Raman (d'après DUBESSY, 1985).	399
Tableau A-11 : Standards utilisés pour la calibration des rapports cationiques.	402
Tableau A-12 : Indexation des pics des spectres d'absorption infrarouge et intervalles limites choisis pour les calculs d'aires (d'après PIRONON, 1991 ; PIRONON et BARRES, 1990). ν_a : vibration d'élongation antisymétrique et ν_s : vibration d'élongation symétrique.	409

Liste des tableaux des résultats

	<i>Page</i>
Tableau R-1 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des hydroxy-fluapatites tardives comparées aux apatites liées au fonctionnement des réacteurs et aux apatites du socle archéen (SERE, 1996). n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 26 (O, OH, F, Cl).	458
Tableaux R-2 à R-11 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.	459
Tableaux R-12 à R-20 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.	469
Tableaux R-21 à R-25 : Compositions (% massique d'oxydes) et formules structurales des carbonates des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA et du socle archéen du bassin de Franceville. n.d. : non détecté. n.c.: non calculé.	478
Tableaux R-26 à R-32 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.	483
Tableaux R-33 à R-34 : Compositions et formules structurales des phyllites des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA. Formules structurales calculées sur la base de 14 Oxygènes pour les chlorites, 7 pour les kaolinites et 11 pour les illites.	490
Tableaux R-35 à R-37 : Compositions en éléments majeurs (% massique d'oxydes) et en traces (en ppm) des plutonites du socle, grès et pélites des différentes formations sédimentaires du bassin de Franceville.	494
Tableau R-38 : Compositions (ppm) en éléments majeurs et en traces des calcites de fractures de Tournemire.	497
Tableau R-39 : Composition en éléments majeurs et en traces des argilites de Tournemire.	498
Tableaux R-40 à R-44 : Caractéristiques microthermométriques et géométriques des inclusions fluides et des minéraux porteurs.	507

Tableau R-45 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F1 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F1-31a10) correspond au spectre présenté pour le groupe F1.	513
Tableau R-46 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F2 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F2-3a5) correspond au spectre présenté pour le groupe F2.	514
Tableau R-47 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F3 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F3-12a2) correspond au spectre présenté pour le groupe F3.	515
Tableau R-48 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F4 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F4-15a5) correspond au spectre présenté pour le groupe F4.	516
Tableau R-49 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides des groupes F7 et F8 obtenue en LA-OES. Les analyses surlignées en grisé (F7-11a3 et F8-23a3) correspondent aux spectres présentés pour les groupes F7 et F8.	517
Tableau R-50 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F6 obtenue en LA-OES.	518
Tableau R-51 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F9 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F9-17a1) correspond au spectre présenté pour le groupe F9.	519

TABLE DES FIGURES

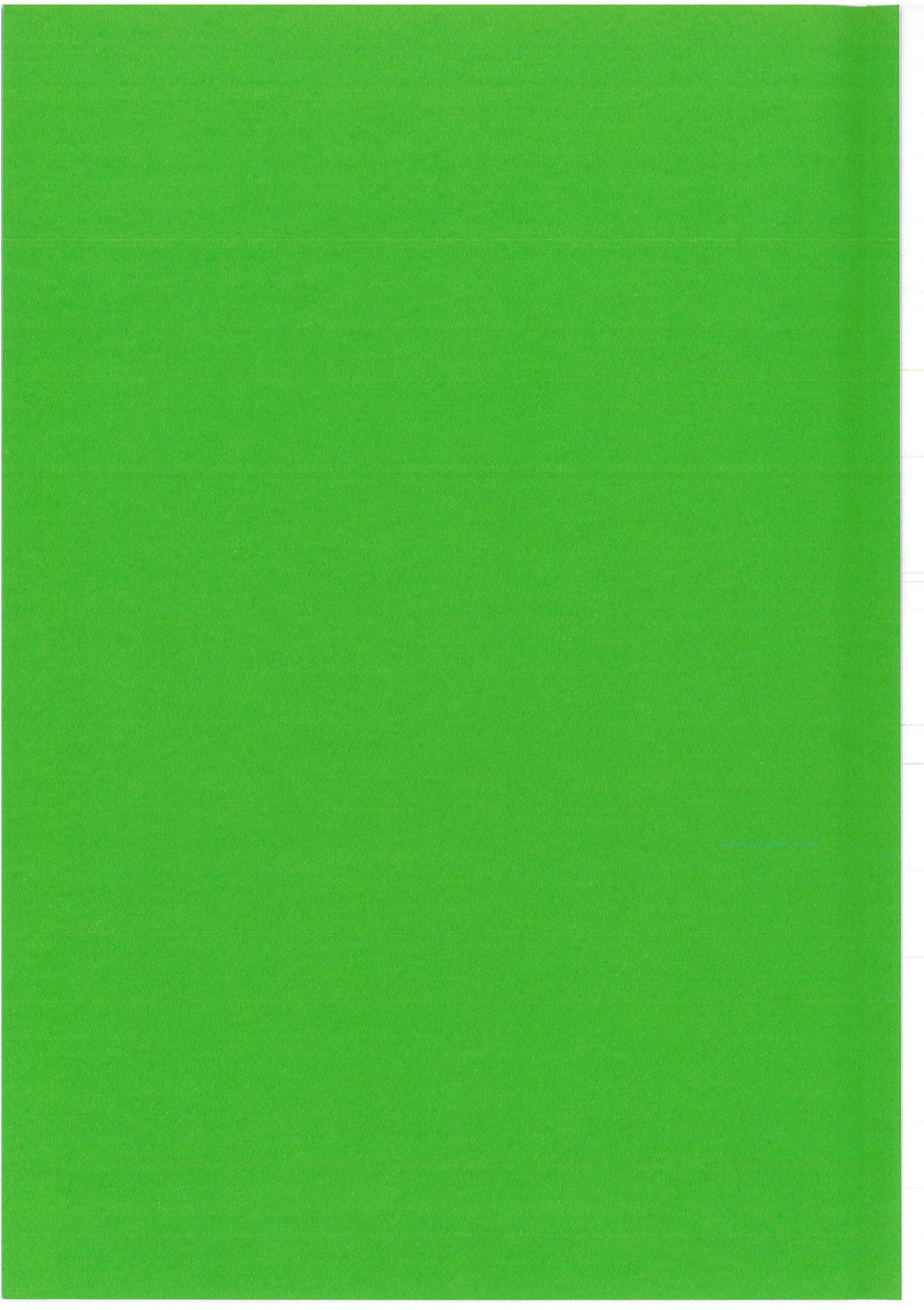


TABLE DES FIGURES

Liste des figures hors publications

	<i>Page</i>
<i>Figure 1</i> : Classification des déchets radioactifs de l'OCDE et modes de stockage prévus (OCDE-NEA, 1988).	27
 2^{ème} Partie : Paléocirculations fluides dans l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'Oklo-Okélobondo et Bangombé (Bassin de Franceville, Gabon).	
<i>Figure II-1</i> : Carte géologique du Gabon, situation du bassin de Franceville (d'après WEBER, 1968).	42
<i>Figure II-2</i> : Carte paléogéographique et structurale des bassins de Franceville et Lastourville (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	47
<i>Figure II-3</i> : Coupe E-W des secteurs Oklo-carrière et Okélobondo-mine avec projection des zones de réaction aux différents niveaux (modifiée d'après HASSENFORDER <i>et al.</i> , 1994).	48
<i>Figure II-4</i> : Carte géologique du secteur de Bangombé (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	50
<i>Figure II-5</i> : Colonne stratigraphique type BAX.3 (modifiée d'après document CEA).	51
<i>Figure II-6</i> : Schéma de l'évolution structurale des contraintes et des systèmes faillés associés (modifié d'après HASSENFORDER <i>et al.</i> , 1994).	53
<i>Figure II-7</i> : Colonne stratigraphique de la série francevillienne dans le bassin de Franceville (d'après WEBER, 1968).	54
<i>Figure II-8</i> : Zonéographie des couleurs dans le sondage BA.2 : relations avec les milieux de dépôt (modifié d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	57
<i>Figure II-9</i> : Répartition du carbone organique total dans la colonne stratigraphique du Francevillien (d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	58
<i>Figure II-10</i> : Diagramme de VAN KREVELEN des matières organiques des gisements d'uranium d'Oklo : Représentation des différents types de kérogènes dans les formations du bassin de Franceville. Evolution des rapports O/C en fonction de la distance au réacteur. Les points gris représentent les échantillons éloignés des zones de réaction, les points rouges les échantillons proches des zones de réaction (d'après VANDENBROUCKE <i>et al.</i> , 1978 et ROUZAUD, 1979 repris dans SAVARY, 1995) (d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	59
<i>Figure II-11</i> : Evolution isotopique du carbone des kérogènes et bitumes dans les formations du Francevillien (d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	60
<i>Figure II-12</i> : Carte de localisation des réacteurs dans le gisement d'Oklo-Okélobondo (modifié d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).	67
<i>Figure II-13</i> : Carte et profil de localisation du réacteur dans la carrière de Bangombé (d'après BROS et GAUTHIER-LAFAYE, 1997).	68

Figure II-14 : Schéma démontrant la capacité à fissionner pour les minéralisations uranifères d'Oklo par rapport aux conditions actuelles dans un réacteur à eau pressurisée (REP) ou dans d'autres gisements uranifères.	69
Figure II-15 : Variation de la composition isotopique ^{13}C en fonction de l'appauvrissement en ^{235}U du carbone des bitumes minéralisés d'Oklo et d'Okélobondo (d'après HOLLIGER et LANDAIS, 1994). Compositions isotopiques du carbone et teneurs en U d'échantillons proches du réacteur 10 (sondages SF84) (d'après POURCELOT, 1997).	75
Figure II-16 : Taux d'aromaticité et d'oxydation de la matière organique des réacteurs et des gisements d'Oklo-Okélobondo et Bangombé par spectroscopie infrarouge (modifié d'après HOLLIGER, 1995 et POURCELOT, 1997).	76
Figure II-17 : Schéma de l'empreinte laissée par la dissolution du conglomérat du mur provoquée par le fonctionnement du réacteur 1.	77
Figure II-18 : Bilan du comportement des actinides et des produits de fission (en lettres Mo, les éléments ayant migré de plus de 1 m, en lettres Rb, les éléments ayant migré moins de 1 m, en lettres Np, les éléments ayant été retenus). Entre parenthèses : les éléments fils radiogéniques ou fissiogéniques stables, en italique : les éléments dont les informations sont très paradoxales et souligné : les éléments analogues étudiés plus particulièrement dans ce travail.	80
Figure II-19 : Schéma récapitulatif des âges mesurés (les indices A1 font référence au texte) en fonction des températures et des profondeurs estimées pour les différents événements géodynamiques connus (modifié d'après MATHIEU et CUNEY, 1997).	86
Figure II-20 : Diagramme Th/Tf réalisé avec toutes les données microthermométriques antérieures.	87
Figure II-21 : Carte géologique du bassin de Franceville. Localisation des gisements d'uranium et des trois principaux secteurs d'échantillonnage dans le bassin (modifiée d'après BROS, 1993).	89
Figure II-22 : Carte de localisation des trois principaux sites d'échantillonnage dans le secteur de Mounana (Oklo, Okélobondo et Carmo). Localisation des zones de réaction exploitées à Oklo ou reconnues en sondages à Okélobondo (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE <i>et al.</i> , 1996).	90
Figure II-23 : Carte de localisation générale des échantillons prélevés (mission 1996) et antérieurs (échantillons analysés en microthermométrie) dans la carrière d'Oklo et les galeries de la mine d'Okélobondo (modifiée d'après document COMUF). Les échantillons de BROS <i>et al.</i> (1997) (Rbros-n°) et SAVARY (1995) (MP-OK-n°) sont indiqués pour comparaison.	92
Figure II-24 : Bloc diagramme schématique de la carrière d'Oklo (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Localisation de l'échantillon OBD.96-51.	93
Figure II-25 : Panorama de l'extrémité Sud de la carrière d'Oklo. Localisation de l'échantillon OBD.96-43.	93
Figure II-26 : Carte de localisation des échantillons prélevés et des structures relevées dans les galeries OD10, OD11, OK20, Fût H et Fût G autour de la zone pile OK84bis (d'après document COMUF).	95
Figure II-27 : Carte de localisation des échantillons prélevés et des structures relevées dans les galeries Fût M, Fût N et Fût O (d'après document COMUF).	96
Figure II-28 : Carte de localisation des échantillons prélevés et des structures relevées dans les galeries Fût L, Fût M, Fût P, Fût R et Fût J (d'après document COMUF).	97
Figure II-29 : Coupe N-S du parement droit de la galerie OD11 au niveau d'une zone renfermant de l'uranium appauvri (triangle rouge). Prélèvement de l'échantillon OBD.96-8 dans des niveaux pélitiques intercalés entre des barres gréseuses minéralisées, entrecoupés par des microfractures à calcite fibreuse rosée, sub-parallèles à la stratification (Planche photographique II).	98

Figure II-30 : Carte de localisation des échantillons prélevés dans les sondages de la carrière de Bangombé (d'après document COMUF).	99
Figure II-31 : Coupe E-W dans les grès FB ₂ . Prélèvement d'échantillons (OBD.96-47 et 48) de fractures à quartz dans les grès.	100
Figure II-32 : Protocole d'analyses mises en oeuvre à Oklo (sciage des échantillons, répartition des sections obtenues pour la fabrication de lames minces et épaisses, archivage photographique, utilisation des différentes parties).	101
Figure II-33 : Positionnement des plutonites du socle du bassin de Franceville dans le diagramme de typologie magmatique A vs. B de DEBON et LE FORT (1983) avec la grille de référence basée sur les compositions moyennes des différents types de roches plutoniques.	103
Figure II-34 : Positionnement des plutonites du socle du bassin de Franceville dans le diagramme de classification chimique Q vs. P de DEBON et LE FORT (1983) avec la grille de référence basée sur les compositions moyennes des différents types de roches plutoniques.	104
Figure II-35 : Positionnement des plutonites du socle du bassin de Franceville dans le diagramme de classification chimique P vs. B de DEBON et LE FORT (1983) avec la grille de référence basée sur les compositions moyennes des différents types de roches plutoniques.	105
Figure II-36 : Spectres de terres rares normalisées aux chondrites selon EVENSEN <i>et al.</i> (1978) des roches plutoniques du socle archéen du bassin de Franceville.	105
Figure II-37 : Diagramme (La/Yb) normalisé aux chondrites en fonction de (Yb) normalisé aux chondrites (d'après O'CONNOR, 1965). Les plutonites du socle du bassin de Franceville se placent dans le champ des TTG archéens.	106
Figure II-38 : Schéma paragénetique dans les fractures affectant, au centre du bassin de Franceville, les grès de base du FA et le sommet du socle archéen. Ce schéma est recalé dans l'évolution structurale régionale (<i>Figure II-6</i>).	107
Figure II-39 : Schéma représentant les divers types de silicifications et de désilicifications rencontrés dans les grès.....	110
Figure II-40 : Distribution des silicifications et des désilicifications dans les grès autour de OK84bis. Les flèches signifient que l'étendue de la zone désilicifiée à l'ouest n'est pas connue.	112
Figure II-41 : Image GOCAD de la distribution des silicifications (points verts) et des désilicifications (points rouges) dans les grès autour de la zone de réaction de Bangombé. Il faut noter que (1) l'enveloppe minéralisée semble être limitée à l'ouest par la faille n°1 et (2) des nourrissages des grès sont visibles au voisinage des failles. Le Nord est orienté vers le haut de la carte.	113
Figure II-42 : Image GOCAD de la distribution des silicifications (points verts) et des désilicifications (points rouges) dans les grès autour de la zone de réaction de Bangombé. La répartition des points verts exprimant l'existence de grès en nourrissage (silicifiés) démontre un contrôle sédimentologique de l'unité a pour le processus de silicification. L'unité b ne comporte que des occurrences de grès en dissolution (désilicifiés) (points rouges). Il faut noter l'épaississement de la zone en nourrissage au niveau de la faille, ainsi que le pincement de la zone minéralisée, démontrant que la faille est un paramètre contrôlant le processus minéralisateur. Le Nord correspond au vecteur Y.	114
Figure II-43 : Diagramme en rosace des remplissages fissurés à la mine d'Okélobondo. Le plan noté So (en bleu) correspond à la stratification. Quatre directions majeures apparaissent d'ores et déjà très marquées : N15° - N165°, N95°, N125° et N45°.	115
Figure II-44 : Schéma paragénetique dans les fractures affectant, au centre du bassin de Franceville, les grès minéralisés du FA proche du FB dans la mine d'Okélobondo. Les quatre couleurs utilisées permettent de discriminer les orientations des veines hôtes des néoformations minérales. Lorsque aucune indication de couleur n'apparaît, cela signifie que l'orientation n'est pas connue.	119

Figure II-45 : Schéma paragénetique dans les fractures affectant les grès stériles du FA en bordure (Mabinga) et au centre (Bangombé) du bassin de Franceville.	120
Figure II-46 : Schéma paragénetique dans les fractures affectant en bordure du bassin de Franceville, les grès stériles du FB _{1a} et FB ₂ dans la mine d'Oklo et la carrière Carmo. Les quatre couleurs utilisées permettent de discriminer les orientations des veines hôtes des néoformations minérales. Lorsque aucune indication de couleur n'apparaît, cela signifie que l'orientation n'est pas connue.	120
Figure II-47 : Schéma paragénetique global dans les fractures affectant les grès du FA et du FB ₁ du bassin de Franceville et le sommet du socle archéen. Ce schéma est recalé dans l'évolution structurale régionale (<i>Figure II-6</i>).	122
Figure II-48 : Diagramme Fe+Mn/Ca appliqué aux calcites des différents stades paragénetiques fissuraires et dans différentes roches encaissantes du bassin de Franceville.	125
Figure II-49 : Diagrammes Mg/Ca et Fe+Mn/Ca appliqués aux dolomites et ankérites magnésiennes des différents stades paragénetiques fissuraires et dans différentes roches encaissantes du bassin de Franceville.	127
Figure II-50 : Diagramme de caractérisation cristallochimique de VELDE (1984), appliqué aux phyllites étudiées dans les échantillons de grès et de remplissages fissuraires du bassin de Franceville. Echantillons OBD.96-3 et OBD.96-13a.	129
Figure II-51 : Diagramme de classification chimique des chlorites ferro-magnésiennes montrant la variation du rapport Fe/(Fe+Mg) en fonction du Si. Echantillons OBD.96-3 et OBD.96-13a.	130
Figure II-52 : Schéma illustrant la variation des températures de cristallisation entre les différentes chlorites dans les grès et dans le remplissage à chlorite et quartz, d'après le géothermomètre de CATHELINÉAU (1988). Echantillons OBD.96-3 et OBD.96-13a.	131
Figure II-53 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h °C) et des températures de fusion de la glace (T_g °C) des inclusions fluides étudiées dans six minéraux hôtes Qzd, Qz1, Qz1', Qz2, Qz3 et Ca sans distinction des stades paragénetiques I-II-III dans dix échantillons.	206
Figure II-54 : Carte microstructurale des rosaces montrant l'orientation des PIF (reliés au stade I) de type 33/34, transgranulaires dans les grès silicifiés ou désilicifiés, recoupés par la veine principale (Grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis dans la mine d'Okélobondo). Les prolongements indiquent la direction principale.	212
Figure II-55 : Carte microstructurale des rosaces montrant l'orientation des PIF (reliés au stade II) de type 22, intragranulaires dans les cristaux de quartz fissuraires précoces Qz1 du stade II (Grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis dans la mine d'Okélobondo). Les prolongements indiquent la direction principale.	213
Figure II-56 : Carte microstructurale des rosaces montrant l'orientation des PIF (reliés au stade III) de type 31/32, trans-veines et grès (Grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis dans la mine d'Okélobondo). Les prolongements indiquent la direction principale.	214
Figure II-57 : Carte des macrostructures relevées lors de la mission d'échantillonnage dans la mine d'Okélobondo dans les grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis.	215
Figure II-58 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h °C) et des températures de fusion de la glace (T_g °C) des inclusions fluides secondaires des PIF 33 et 34 étudiées dans les quartz détritiques Qzd des grès. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénetiques I-II-III.	218
Figure II-59 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h °C) et des températures de fusion de la glace (T_g °C) des inclusions fluides primaires IF1 et secondaires des PIF 22 et 32 étudiées dans les quartz précoces fissuraires Qz1. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénetiques I-II-III.	219

- Figure II-60 :** Distribution des températures d'homogénéisation (T_h °C) et des températures de fusion de la glace (T_f °C) des inclusions fluides secondaires des PIF 11/12/13/14 étudiées dans les quartz des recristallisations orientées Qz1'. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénetiques I-II-III.220
- Figure II-61 :** Distribution des températures d'homogénéisation (T_h °C) et des températures de fusion de la glace (T_f °C) des inclusions fluides primaires IF1 et secondaires des PIF 31, étudiées dans les quartz tardifs fissuraux Qz2 et Qz3. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénetiques I-II-III.221
- Figure II-62 :** Distribution des températures d'homogénéisation (T_h °C) et des températures de fusion de la glace (T_f °C) des inclusions fluides primaires IF1 étudiées dans les calcites fissurales Ca. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénetiques I-II-III.222
- Figure II-63 :** Schéma chronologique (T0 à T11) montrant les relations entre : (1) la nature des paléocirculations fluides (F1-F9, salinité, température minimale de piégeage T_h), (2) les stades paragénetiques I-II-III, (3) les types de minéraux Qzd, Qz1, Qz1', Qz2, Qz3 et Ca hôtes des inclusions et (4) les directions des structures vecteurs des circulations fluides (codées selon les quatre systèmes de couleur). Les symboles *, ** et *** font référence aux données antérieures citées dans le *Tableau II-15*.223
- Figure II-64 :** Spectre Raman montrant la présence de traces de CH₄ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse IF1 (A) (T_f =-5.7°C et T_h =125°C) piégée dans un quartz Qz1 de l'échantillon MP-OK-41 (groupe F8). Il faut noter l'absence de CO₂, N₂, H₂, O₂ et de C₂H₆.224
- Figure II-65 :** Spectres Raman montrant la présence de CH₄ dans la phase vapeur (en bleu) et dans la phase liquide (en rouge) d'une inclusion fluide secondaire (PIF N150°) essentiellement aqueuse IF1 (A) (T_f =-0,8°C et T_h =119°C, Cl=0,5 m) piégée dans un quartz Qz1 (groupe F9) de l'échantillon OBD.96-22a.224
- Figure II-66 :** Spectre Raman montrant la présence de traces de CH₄ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse IF1 (A) (T_f =-3.6°C et T_h =416°C) piégée dans un quartz Qz3 de l'échantillon FOD (groupe F6). Il faut noter l'absence de CO₂, N₂, H₂, O₂ et de C₂H₆.225
- Figure II-67 :** Spectre Raman montrant la présence de traces d'O₂ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide IF1 (B) (T_f =-7.8°C et T_h =372°C) piégée dans un quartz Qz3 de l'échantillon FOD (groupe F6). Il faut noter l'absence de CO₂, N₂, H₂ et de C₂H₆.225
- Figure II-68 :** Spectre Raman montrant la présence d'hydrocarbures autres que le méthane et l'éthane dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse (T_f =-26°C et T_h =115°C) piégée dans un quartz Qz2 de l'échantillon FOD (groupe F2). Il faut noter l'absence de CO₂, de N₂, de H₂, de O₂ et de C₂H₆ ainsi qu'une forte déformation du massif de l'eau démontrant une forte teneur en Cl (>6 m) dans la phase liquide adjacente.226
- Figure II-69 :** Spectre Raman montrant la présence de CO₂ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse IF1 (A) (T_f =-2.7°C et T_h =272°C) piégée dans un quartz Qz3 de l'échantillon MP-OK-48 (groupe F6). Il faut noter l'absence de N₂, H₂, O₂ et de C₂H₆.226
- Figure II-70 :** Spectres enregistrés dans 8 inclusions fluides représentatives des 8 groupes de fluides F1 à F9 (F5 excepté car le minéral hôte est l'apatite) caractérisés en microthermométrie. Ces spectres ont été enregistrés lors d'un tir laser bien précis et correspondent à l'analyse surlignée en gris dans les *Tableaux R-45 à R-51* du chapitre Résultats. Il faut noter la présence de quantités importantes de Li et Ca dans les fluides les plus salés F1-F2-F4 excepté F3 sans Li.230
- Figure II-71 :** Diagramme Na/Ca en fonction de Na/Li appliqué aux paléofluides d'Okélobondo. (A) Les échantillons d'Okélobondo présentent des rapports très faibles en comparaison de ceux des paléofluides tirés de la littérature (compilation M.C. BOIRON). (B) Les fluides peu salés F6-F8-F9 présentent des rapports Na/Ca et Na/Li supérieurs à ceux des fluides très salés F1-F2-F4.231

Figure II-72 : Diagramme Cl/Br versus Cl appliqué aux compositions des paléofluides F1, F2 et F8 du bassin de Franceville. <u>Fluides de référence</u> : 1- Bassins pétroliers (CARPENTER <i>et al.</i> , 1974), 2- Bassins pétroliers (KHARAKA <i>et al.</i> , 1987), 4 - Fluides de Soultz (PAUWELS <i>et al.</i> , 1993), 5-Fluides profonds de bassins (FISHER et KREITLER, 1987). Courbe d'évaporation de l'eau de mer (d'après FONTES & MATRAY, 1993).	234
Figure II-73 : Diagrammes Na/Li versus Na/K (A) et Cl/SO ₄ versus Na/K (B) appliqués aux compositions des paléofluides F1, F2 et F8 du bassin de Franceville. <u>Fluides de référence</u> : I- Eaux souterraines d'Okélobondo (-200 m de profondeur) (GURBAN <i>et al.</i> , 1994), II- Eaux souterraines d'Okélobondo (-400 m de profondeur) et eau de la rivière Lékoni (GURBAN <i>et al.</i> , 1994), 1- Bassins pétroliers (CARPENTER <i>et al.</i> , 1974), 2- Bassins pétroliers (KHARAKA <i>et al.</i> , 1987), 3 - Sources chaudes intragranitiques (MICHARD, 1990), 4 - Fluides de Soultz (PAUWELS <i>et al.</i> , 1993), 5-Fluides profonds de bassins (FISHER et KREITLER, 1987), 6- Stripa, fluides de surface et 7- Stripa, fluides profonds (NORDSTROM <i>et al.</i> , 1989), 8- Bassins évaporitiques, Espagne (AYORA <i>et al.</i> , 1994a et b).	235
Figure II-74 : Spectres Infrarouge montrant la présence de groupements méthyl et méthylène dans les inclusions fluides non aqueuses n°IncHC1, n°IncHC2 et n°IncHC3 piégées dans un quartz Qz2 de l'échantillon FOD.	237
Figure II-75 : Influence de la longueur des chaînes des n-alcanes sur le rapport de la somme des aires (v _a CH ₂ +v _s CH ₂)/(v _a CH ₃ +v _s CH ₃). Le droite de calibration utilisée correspond à celle des n-alcanes standards (modifié d'après PIRONON et BARRES, 1990).	238
Figure II-76 : Schéma synthétique montrant les caractéristiques géochimiques des phases liquides, vapeurs et solides des neuf groupes de fluides identifiés en microthermométrie.	239
Figure II-77 : Diagramme montrant la composition isotopique δ ¹³ C des calcites analysées, comparées à celle des calcites issues du fonctionnement des réacteurs ou perturbées par l'intrusion de dolérites (compilation des données réalisée par POURCELOT, 1997).	241
Figure II-78 : Diagramme interprétatif de la composition isotopique δ ¹³ C-δ ¹⁸ O des calcites analysées (points jaunes) comparées aux pôles, considérés comme source de carbone. (1) données issues de SAVARY (1995), (2) données issues de SHEPPARD (1984).	244
Figure II-79 : Compositions isotopiques δ ¹⁸ O _{fluide} et salinités des fluides du bassin de Franceville basées sur les δ ¹⁸ O mesurés dans les quartz et calcites fissuraux.	245
Figure II-80 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées au sein des grès lors de l'enfouissement (Stade I ; de T0 à T2).	253
Figure II-81 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées au sein des grès et des fractures lors de l'enfouissement maximum (Stade I-Stade II ; de T3 à T6).	256
Figure II-82 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées lors du Stade II (de T7 à T9) pendant lequel se développe la minéralisation uranifère principale.	257
Figure II-83 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées lors du fonctionnement des réactions nucléaires (Stade II ; T10 et T10*).	259
Figure II-84 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées lors du refroidissement post-réaction nucléaire et du rétablissement des conditions de diagenèse (Stade II-Stade III ; de T10** à T11).	259
Figure II-85 : Légende des isochores tracés dans les diagrammes P-T.	260
Figure II-86 : Schéma interprétatif du dispositif des paléocirculations fluides.	263
Figure II-87 : Schéma interprétatif des migrations élémentaires induites par les paléocirculations fluides.	264

3^{ème} Partie : Paléocirculations fluides dans les argilites de Tournemire (France).

Figure III-1 : Localisation du site de Tournemire dans l'environnement géologique de la région des Grands Causses (d'après ROUIRE et ROUSSET, 1980). Echelle : 1/2 500 000.	266
Figure III-2 : Localisation du tunnel de Tournemire sur la carte géologique BRGM (d'après MAZEAS, 1991). Echelle : 1/50 000.	268
Figure III-3 : Série stratigraphique de Tournemire (d'après DE SLOOVERE et MAZEAS, 1988).	270
Figure III-4 : Localisation des forages récents (Campagnes 1990-91 et 1994) dans le tunnel de Tournemire (d'après BOISSON, 1996).	276
Figure III-5 : Bloc diagramme montrant la localisation des forages rayonnants (Campagne 1994 ID) dans le tunnel de Tournemire (d'après BOISSON, 1996).	277
Figure III-6 : Teneurs en CaCO ₃ de la roche encaissante, déterminée par calcimétrie, en fonction de la profondeur (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997 et RICARD, 1993).	280
Figure III-7 : Teneurs en δ ¹⁸ O mesurées des calcites de fracture et de la roche encaissante en fonction de la profondeur (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997).	282
Figure III-8 : Teneurs en δ ¹³ C mesurées des calcites de fracture et de la roche encaissante en fonction de la profondeur (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997).	283
Figure III-9 : Teneurs en δ ¹³ C mesurées en fonction des teneurs en δ ¹⁸ O mesurées des calcites de fracture et de la roche encaissante (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997).	283
Figure III-10 : Relations entre les teneurs en δ ² H mesurées et en δ ¹⁸ O mesurées des fluides interstitiels percolant dans la roche encaissante et les modifications de la composition isotopique (d'après BOISSON, 1996).	285
Figure III-11 : Protocole d'analyses mises en œuvres avec les échantillons de Tournemire.	287
Figure III-12 : Variation des teneurs en Fe et Mn des calcites sur un transect d'un filonnet principal (Echantillon ID0-3095/S3A) et des teneurs en Fe et Mn d'un cristal de calcite zoné d'un filonnet principal (Echantillon ID0-3095/S4A).	290
Figure III-13 : Variations des teneurs moyennes en Fe, Mn et Mg en fonction de leur position stratigraphique recalculée.	292

Conclusions générales

Figure 1 : Représentation schématique du système polyphasique : interaction Fluides-Remplissage fissural-Roche. Caractéristiques et paramètres étudiés.	324
---	-----

Liste des figures des publications

Page

Article 1 : Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon).

- Fig. 1.-** Locations of U deposits with normal uranium isotopic ratio (U) and U deposits with natural fission reactors (rz) of Franceville basin with inset maps showing the location in Gabon. Simplified geological maps adapted from Bros (1993).137
- Fig. 2.-** (A) Schematic location of samples containing zircons and monazites with galena inclusions: (A) OBD.96-8 in Okélobondo mine (near RZ OK84bis) and OBD.96-51 in Oklo open-pit (near RZ 7-8-9) and (B) in BA.2 drill-core (Bangombé) : BA.2-14.25 m, BA.2-22.95 m, BA.2-65.34 m, BA.2-273.39 m, BA.2-400.23 m, BA.2-507.57 m, BA.2-945 m and BA.2-955 m.139
- Fig. 3.-** BSE images of the 3 petrographical types of monazite and associated alteration phases : (A) a non-altered monazite (Mnz) from the BA.2 drill core (-273.39 m), (B) highly corroded monazite crystals from the BA.2 drill core (-273.39 m), (C) strongly corroded monazite crystals mixed with a fine Th-silicate phase (Tho/Hutt) from BA.2 drill core (-22.95 m) and (D) Th-silicate xenomorphic phase with a composition close to thorite (or huttonite) (Th/Hutt) from BA.2 drill core (-65.34 m), with a very porous structure, located in intergranular spaces between the quartz grains of the sandstones.149
- Fig. 4.-** Composition of monazite and alteration phases (3 steps) in the monazite-cheralite-huttonite diagram: (1) non-altered detrital monazite, (2) highly corroded monazite crystals mixed with a Th-silicate phase and (3) Th-silicate residual phase after complete corrosion of monazite crystals. KA.13, OK.24, GR.31, GR.1, GR.21 and GR.27 samples come from the bottom of the Franceville basin (Gauthier-Lafaye, 1986).152
- Fig. 5.-** Histogram of U/Th/Pb chemical ages of monazite (Step 1) from the FA sandstones and conglomerates using the Montel *et al.* (1996) equation. Bars represent the ages of important geological events occurring in the area for comparison (from literature data synthesized in Mathieu et Cuney, 1997).153
- Fig. 6.-** Variations of La and Th contents in monazites and alteration phases (Steps 1, 2 and 3) from the FA formation compared to the thorites and monazites from radioactive conglomerates (KA-13, OK-24 and GR-31 data from Gauthier-Lafaye, 1986).153
- Fig. 7.-** BSE image showing : (A) organic matter (MO) surrounding Th-silicate phase (A) issued from monazite (Mnz) alteration in FA sandstones (Qzd : detrital quartz) (BA.2-400.23 m sample) and (B) galena (Ga) veinlets as white domains in monazite (Mnz) (OBD.96-51 sample).154
- Fig. 8.-** Monazite (Mnz) with galena inclusions (Ga) from OBD.96-51 sample: (A) BSE image, the white spots represent galena inclusions, (B) X-ray image showing Si distribution, (C) X-ray image showing Ce distribution and (D) X-ray image showing Th distribution. In the Th-rich areas (Th-silicate phase of thorite or huttonite type), the REEs have been leached.155
- Fig. 9.-** BSE image of : (A) a zircon (Zrn) located in a conglomerate rich in accessory minerals, close to the unconformity with the basement (BA.2-945m sample). The core is dark, weakly fractured and devoid of galena inclusions (Ga) whereas the rim, with several growth zones. It presents large variations of brightness resulting from variations of average atomic number. Galena inclusions correspond to the brightest spots. Pb-Th-U contents measured by electron microprobe give anomalous chemical ages, (B) and (C) the two extreme cases of galena inclusions content (2 to 14 vol.%) in zircon crystals (Zrn) respectively from OBD.96-51 and BA.2-945 m samples.158
- Fig. 10.-** Diagram showing : (1) the variation of Si vs. the sum of Zr and Hf (black circles) and (2) the variation of P vs. the sum of four major REEs analyzed in zircon : Nd, Sm, Gd and Yb (grey crosses). A Si-P octahedric substitution and a Zr/Hf-REEs tetrahedric substitution in the external growth zones of studied zircons is observed.159

- Fig. 11.-** Diagram showing : (A) the variation of the sum of main REEs present in zircon (Nd, Sm, Gd and Yb) (black circles) and the total of oxides (black crosses) vs. Zr+Hf and (B) the variation of U (double crosses) and Th (black circles) vs. the sum of Zr and Hf. Zr and Hf are replaced by (Nd-Sm-Gd-Yb) and (U-Th) with increasing hydroxylation (OH) in the external growth zones of zircon.160
- Fig. 12.-** Th/U diagram of zircon with or without galena (inclusions and/or veinlets) in the near- and far-field of RZ.161
- Fig. 13.-** BSE image and EDS/SEM spectrum of florencite (Flo) located in chlorite (Chl) between detrital quartz grains and zircon (Zrn) of mineralized FA sandstones from the near RZ OK84bis. (OBD.96-3 sample).162
- Fig. 14.-** Optical microscopy photomicrographs showing acicular crystals of apatite and a veinlet of apatite microcrystals in geodic quartz-iron hydroxide vein, with location of 3 analytical points of microprobe analyses (OBD.96-13b sample).163
- Fig. 15.-** Diagrams showing : (1) the variation of the sum of major and trace element (Na, Si, Al, Fe, Mn, Zr, Ti, Y, REEs, Pb, Ba, Th and U) and (2) the variation of the sum of anions (Cl and F) present in apatites vs. Ca+P. * Data are from Sère (1996).165
- Fig. 16.-** Comparison of the Th/La ratios between coarse-grained silicified sandstones of the FA and FB1 formation, shales and fine-grained sandstones from the Franceville basin (present study) and quartzites and shales from several Archean and Proterozoic sedimentary basin. *Data are from Ribeiro, (1999), Mac Lennan and Taylor, (1979), Mac Lennan *et al.*, (1995), Gibbs *et al.*, (1986), Fayek and Kyser, (1997), Fedo *et al.*, (1996).167
- Fig. 17.-** BSE images and reflected light photomicrographs showing the location of : (A) and (B) galena veinlets (Ga) analyzed with ion microprobe (OBD.96-51 sample), (C) and (D) galena inclusions (Ga) analyzed with ion microprobe in zircon crystals (Zrn1 and Zrn3) (OBD.96-8 sample).171
- Fig. 18.-** BSE images and reflected light photomicrographs showing the location of : (E) galena inclusions (Ga) analyzed with ion microprobe in zircon crystals (Zrn) (BA.2-65.34 m sample), (F) galena inclusions (Ga) analyzed with ion microprobe in fibrous calcite veinlet (OBD.96-8 sample), (G) native lead surrounding by polymetallic sulfurs (BA.2-14.25 m sample near RZ Bangombé) analyzed with ion microprobe and (H) epigenetic galena (Ga) in pyrite crystals (Py) analyzed with ion microprobe (BA.2-570.57 m sample).172
- Fig. 19.-** Plots of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Shown for reference are a Stacey and Kramers (1975) model Pb evolution curve corresponding to several μ (7.192, 8, 8.6), defining lead isotopic evolution of basement between 4.5 b.y. to actual. Also shown in the top diagram is the most radiogenic samples near from RZ. Also shown in the bottom diagram is the regression line for the least radiogenic samples far from RZ giving a lower intercept at 2.104 b.y. and an upper intercept at 1.719 b.y. with the primary ($\mu=8.6$) growth curve. Average crust data* are from Stacey and Kramers (1975). Data for primordial meteorites are from Murthy and Patterson (1962) and Oversby (1970).173
- Fig. 20.-** BSE images of : (A) florencite micro-crystals (Flo) located in diagenetic chlorite (Chl) of mineralized FA sandstones, (B) (U,Zr)-silicate phase (white points) trapped in chlorite fibers (Chl) of a chlorite-quartz vein and (C) a zircon crystal (Zrn) surrounding by a brighter zone corresponding to a Th rich zone (Th) as seen in (D) with X-ray image of Th distribution.182
- Article 2 : Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from Tournemire tunnel site (Aveyron, France).**
- Fig. 1.-** Geological cross-section with the ID borehole positions in the Tournemire tunnel with inset map showing the location of Tournemire.296
- Fig. 2.-** Sample locations (after Cabrera, 1995). (A) vertical section in the ID boreholes, (B) horizontal section in

the gallery sector.	298
Fig. 3.- Cathodoluminescence photomicrographs of fracture fillings, mainly consisting of calcite. (A) calcite by itself, the last growing zones are darker than the core of the crystals, corresponding to a higher Fe content (ID0-3737, scale bar = 150 μm). (B) calcite and cubic pyrite (in black) which fills the cavity between the calcite crystals (ID315-2743, scale bar = 300 μm). (C) calcite and framboïdal pyrite (in the upper part in black) which is located in the calcite vein (ID270-1650, scale bar = 300 μm). (D) calcite and baryte, two euhedral baryte crystals (in black) are included in the calcite vein (ID180-4174, scale bar = 300 μm).	300
Fig. 4.- Two cathodoluminescence photomicrographs showing three types of fracture fillings, (1) dense thin connected veinlets, (2) microcrystalline calcite enclosing shale components and (3) millimetric rhomboëdric crystals of calcite. Scale bar = 300 μm . (A) calcite with Fe = 3000 ppm (ID225-1705), (B) calcite with Fe = 11000 ppm (ID180-4174).	302
Fig. 5.- Cathodoluminescence photomicrograph of a calcite vein (ID0-3095). The calcite crystals show yellow trapped solid impurities of rocks particles on their growing faces. The different growing zones have the same CL color. The difference in CL is due to sector zoning. Scale bar = 300 μm	303
Fig. 6.- Cathodoluminescence photomicrograph of three calcite veins (ID270-1650) : (1) brown microcrystalline calcite and framboïdal pyrite (in black), (2) orange millimetric rhomboëdric calcite and (3) yellow microcrystalline calcite with shales components. Scale bar = 300 μm	303
Fig. 7.- Fe vs. Mn contents of calcites from fracture-fillings reported with the compilation of cathodoluminescence domains based on literature data. The luminescent field (LUM area) includes the parts of the Fe-Mn space where activated calcites have been reported in the literature. The nonluminescent field (N area) is the part where nonactivation or total quenching occur (Barnaby & Rimstidt, 1989). Reported cathodoluminescence domains are from (1) Hemming <i>et al.</i> (1989); (2) ten Have & Heijnen (1985); (3) Mason & Mariano (1990); (4) Mason (1987); (5) Grover & Read (1983); (6) Fairchild (1983); (7) Machel <i>et al.</i> (1991); (8) Northrup (1970); (9) Richter & Zinkernagel (1981). Modified from Machel <i>et al.</i> (1991).	305
Fig. 8.- NASC- and host rock-normalized patterns for ten calcite samples (NASC abbreviated from North American Shale Composites; Haskin <i>et al.</i> , 1968).	307
Fig. 9.- Sr isotopic composition vs. $1/\text{Sr}$ of thirteen calcite samples and four host rock samples. Full line (steep slope) indicates a rapid change in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with other type of Sr source. Dotted line (flatter slope) indicates the occurrence of Sr probably issued from a combination of Sr from sedimentary carbonates (low radiogenic and poor in Sr) and radiogenic ^{87}Sr released from some associated metastable Rb-bearing clay phases (more radiogenic and rich in Sr).	309
Fig. 10.- Relationship between the chemistry of the host rocks and the calcite fracture.	310
Fig. 11.- Photomicrographs of induced fission tracks in a Kapton foil. (A) homogeneous repartition in shales, (B) in shales with a fracture calcite where no tracks are visible.	310

Liste des figures des annexes

	Page
Figure A-1 : Principales émissions secondaires produites par un faisceau d'électrons bombardant une surface d'échantillon.	353
Figure A-2 : (A) Diagramme schématique des transitions relatives entre la bande de valence et la bande de conduction. (B) Positions dans la bande interdite du centre à électron et du centre à trou.	
Ee : énergie de l'exciton ; Ea : énergie de l'accepteur d'électron ; Ed : énergie du donneur d'électron. 1 à 2 : luminescence intrinsèque : 1 : transition interbande et 2 : exciton. 3 à 6 : luminescence extrinsèque : 3, 4 et 5 : centres colorés et 6 : activateurs. d : centre à électron ; a : centre à trou.	355

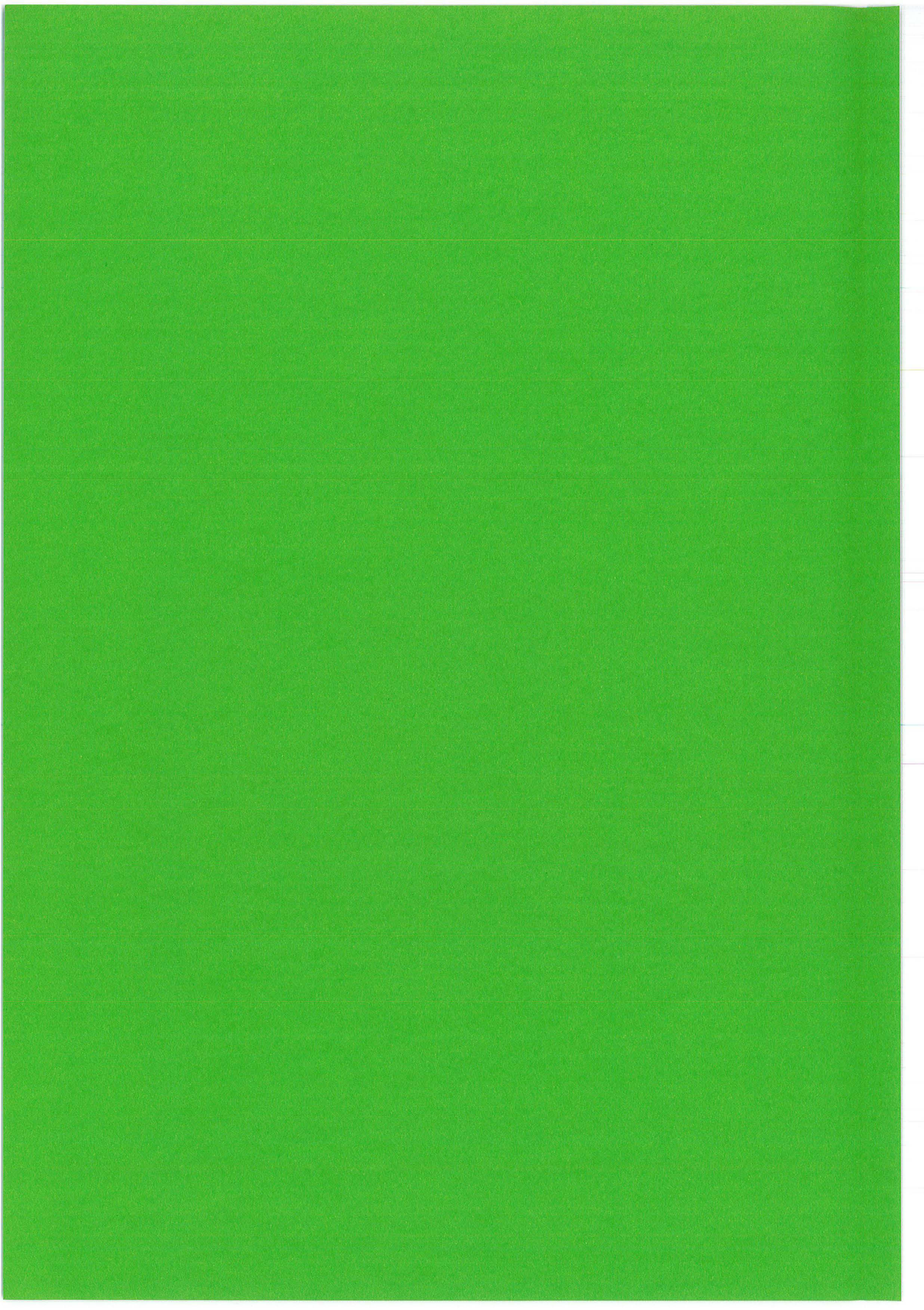
Figure A-3 : Schéma de principe de la microsonde électronique Cameca SX50.	359
Figure A-4 : Schéma du montage réalisé pour l'irradiation.	365
Figure A-5 : Représentation schématique des principes de l'analyse SIMS : bombardement par des projectiles primaires (ions, espèces neutres) des premières couches atomiques de l'échantillon, collecte des ions secondaires et filtrage par deux spectromètres de masse (ici un secteur magnétique) et détection des différentes espèces filtrées dans une large gamme dynamique (1010). Les concentrations élémentaires C supposées sont représentées par des barres foncées sur le spectre de masse $I=I(M)$, qui contient les pics expérimentaux agrandis, d'intensité I. Les symboles figurant dans l'échantillon représentent des atomes ou isotopes de différents éléments (U et Pb dans une galène) (modifié d'après CASTAING & SLODZIAN, 1962).	374
Figure A-6 : Schéma de principe de la sonde ionique à formation d'images stigmatiques (d'après CASTAING & SLODZIAN, 1962). (a) Partie analytique : (1) Canon à ions, $E_0=3-10$ KeV. (2) Echantillon. (3) Système d'électrodes d'accélération et de focalisation des ions secondaires sur la fente d'entrée S du spectromètre. (4) Spectromètre de masse. (5) Fente de sortie F du spectromètre et d'entrée du détecteur, sélectionnant les ions de masse m/e. (b) Partie image : (6) Image virtuelle de répartition des ions sélectionnés, formée par la lentille objectif (3). (7) Lentilles de projection transférant l'image de répartition agrandie sur une électrode de conversion (8) qui émet des électrons secondaires. (9) Lentille électronique formant l'image d'émission des électrons secondaires sur l'écran fluorescent ou le film (10). L'électrode de conversion (8) et la lentille (9) peuvent être remplacées par un détecteur plan type microchannelplate suivi de l'écran fluorescent ou du film.	375
Figure A-7 : Chronologie des familles d'inclusions dans un grain détritique de quartz et son auréole de silicification.	380
Figure A-8 : Comportement d'une inclusion aqueuse piégée en phase liquide dans un diagramme P-T (T_s =température de solidification, T_f =température de fusion, T_h =température d'homogénéisation, T_p =température de piégeage, P_p =pression de piégeage, P_h =pression à l'homogénéisation).	384
Figure A-9 : Diagramme de phases du système $H_2O-NaCl$ à basse température (diagramme température-salinité, E=eutectique). Typologie du système $H_2O-NaCl$ (projection $x-T$). Les courbes sont dessinées à partir des équations de STERNER <i>et al.</i> (1988) et de BODNAR (1993). (E) est l'eutectique stable (Glace + Hydrohalite), (E') est un eutectique métastable (Glace + Halite), (P) est le péritectique (Hydrohalite + Liquide = Halite).	386
Figure A-10 : Diagramme de phases du système $H_2O-CaCl_2$ (projection $x-T$). Les courbes sont dessinées à partir des équations de CRAWFORD (1981). (E) est l'eutectique stable (Glace + Antarthicite), les points (P) sont les péritectiques des différents hydrates.	387
Figure A-11 : Diagramme de phases du système $H_2O-LiCl$ (projection $x-T$). Les courbes sont dessinées à partir des équations de CRAWFORD (1981). (E) est l'eutectique stable (Glace + Antarticite), les points (P) sont les péritectiques des différents hydrates.	388
Figure A-12 : Représentation des isochores des solutions 4,0 (A) et 2,0 (B) molal de NaCl en fonction de la température et de la pression d'après les données de (A) POTTER <i>et al.</i> , (1978) et de (B) ZHANG & FRANTZ (1987). Les courbes sont labellées avec leurs valeurs respectives de densité.	389
Figure A-13 : Schéma de l'installation utilisée pour l'analyse d'images et le traitement statistique des orientations de PIF.	394
Figure A-14 : Aspect d'un spectre de diffusion Raman (modifié d'après DUBESSY, 1985).	396
Figure A-15 : Schéma de la microsonde à effet Raman à détection multicanale.	398
Figure A-16 : Spectres Raman montrant la déformation du massif de l'eau pour des solutions de salinité croissante (0-3-6 molal).	400
Figure A-17 : Schéma de l'installation utilisée et du protocole de calibrage utilisé pour la détermination des rapports cationiques par microspectroscopie LA-OES.	402

Figure A-18 : Courbes de calibrage pour la détermination des rapports Na/K, Na/Ca et Na/Li.	403
Figure A-19 : Schéma des différents modes de vibration d'un groupement CH ₂ (cercle noir : atome de C ; cercle blanc : atome de H) (modifié d'après PIRONON, 1991).	407
Figure A-20 : Schéma du microspectromètre FT-IR à transformée de Fourier (d'après MENEZ, 1987).	408
Figure A-21 : Schéma du dispositif du microspectromètre FT-IR, Bruker A-590 (d'après PIRONON, 1991).	408

Liste des figures des résultats

	<i>Page</i>
Figure R-1 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-1.	500
Figure R-2 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-2.	501
Figure R-3 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-7b.	502
Figure R-4 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-12.	503
Figure R-5 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-13b.....	504
Figure R-6 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-22.	505

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

En quelques décennies, l'énergie nucléaire est passée du stade de la découverte de laboratoire au stade industriel : aujourd'hui, cette énergie fournit une fraction importante de l'électricité d'un certain nombre de pays industrialisés. Avec plus de 78% de son électricité d'origine nucléaire, la France est actuellement l'un des pays les plus engagés dans ce mode de production (deuxième producteur mondial en puissance derrière les Etats-Unis). La part du nucléaire est de l'ordre de 18% dans la production mondiale d'électricité. A part la zone du Sud-Est asiatique et le Japon, les programmes d'équipement électronucléaire stagnent, notamment en France qui est aujourd'hui à saturation et n'a pas de projet de construction nouvelle avant au moins 2010. Si en amont du cycle de l'énergie nucléaire, la situation socio-économique est plutôt morose, en aval, la production des déchets a suscité une intense activité en relation avec les problèmes environnementaux. En effet, comme toute industrie, l'industrie nucléaire produit des déchets dont la radioactivité impose de prendre des mesures de gestion appropriées. L'Agence Internationale de l'Energie Nucléaire (OCDE-NEA) classe ces déchets (A, B et C) en fonction de leur activité et de leur période, les plus dangereux étant les déchets C présentant une très haute activité (émetteurs β et γ) et contenant des éléments à période longue (Figure 1).

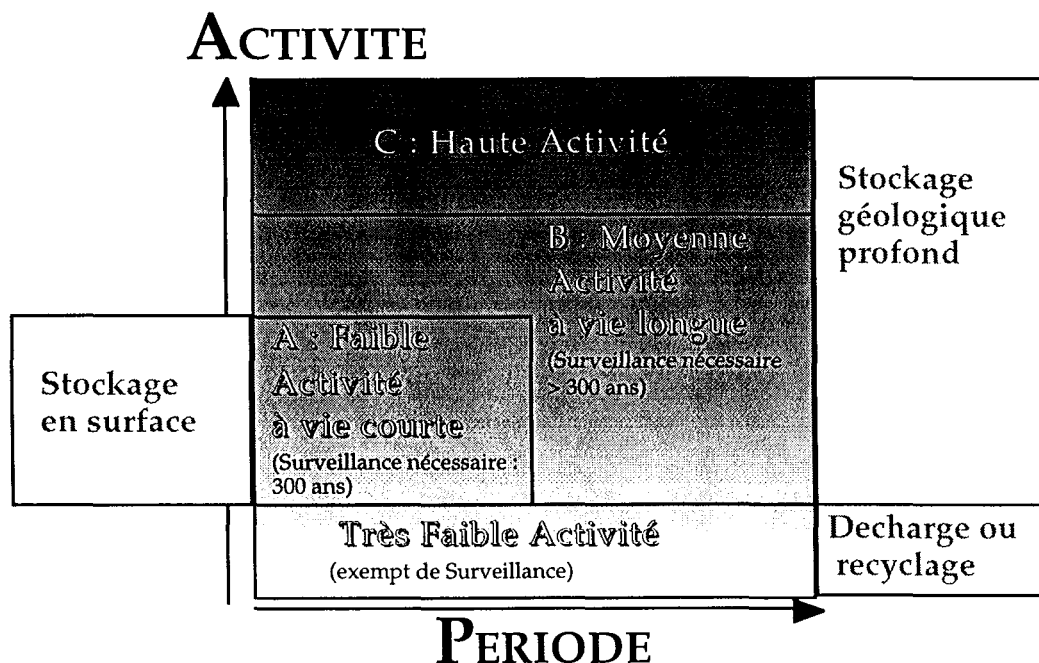


Figure 1 : Classification des déchets radioactifs de l'OCDE et modes de stockage prévus (OCDE-NEA, 1988).

Dans le cadre des recherches associées à la gestion de ces déchets radioactifs, des études sont depuis de nombreuses années consacrées aux possibilités de stockage en formations géologiques profondes. Un stockage doit assurer le confinement des déchets radioactifs à court, moyen et long terme, c'est à dire sur des échelles de temps de l'ordre du milliers, dizaines de milliers, centaines de milliers d'années voire le million d'années. La recherche et l'étude d'"analogues naturels" à des sites de stockage ou aux phénomènes susceptibles de s'y produire ont ainsi pour objectif d'apporter des éléments complémentaires d'évaluation sur la sûreté d'un stockage à de telles échelles de temps.

La Commission des Communautés Européennes a commencé, dès le début des années soixante, une action d'études et de concertation dans le domaine de la gestion des déchets. Cette action consiste à cofinancer celles des pays membres (actions à frais partagés). Ce type d'action est engagé avec le Commissariat à l'Energie Atomique français (CEA) depuis 1991 sur l'analogue naturel Oklo au Gabon, son intérêt pour comprendre les mécanismes de transfert de produits radioactifs dans le milieu naturel étant unique au monde. Effectivement, la présence de réacteurs fossiles dans les gisements d'uranium d'Oklo-Okélobondo-Bangombé représente une opportunité d'aborder les problèmes relatifs au stockage dans des formations géologiques, notamment la migration des radionucléides. Oklo reste le seul site au monde reconnu jusqu'à présent où de grandes quantités de produits de fission et d'actinides ont été produites dans un milieu naturel. Le confinement de certains éléments radioactifs a été assuré sur une durée extraordinairement longue, proche de deux milliards d'années, ce qui présente un caractère original puisqu'il a été réalisé au sein même des formations sédimentaires qui constituent l'environnement de réacteurs. Les premières zones de réaction découvertes entre 1972 et 1978 et qui sont numérotées de 1 à 9, ont fait l'objet de nombreux travaux de physique des réacteurs, géochimie isotopique, géologie, pétrographie et minéralogie (A.I.E.A., 1975 et 1978 ; GAUTHIER-LAFAYE, 1986) qui ont permis de comprendre comment les réactions s'étaient déroulées et dans quelles conditions elles avaient pu démarrer. Le livre de R. NAUDET (1991) constitue aujourd'hui l'indispensable ouvrage de synthèse sur les travaux entrepris depuis la découverte du phénomène « Réactions de fission naturelles ». Ces études ont permis également de caractériser les transformations pétrographiques et minéralogiques des roches encaissantes gréseuses des réacteurs induites par les circulations des fluides modérateurs des réactions nucléaires. D'autres réacteurs 10, 13 et OK84bis sont plus particulièrement intéressants dans le cadre de la gestion des déchets de haute activité, car ils sont situés à une profondeur identique à celles prévues pour les futurs laboratoires souterrains. Le réacteur de Bangombé est situé en subsurface (- 10 m sous la surface topographique). Il permet l'étude des migrations récentes de radionucléides et des interactions avec la biosphère. Cependant, après 25 années d'exploitation, ayant permis plusieurs campagnes

internationales d'études des anciens réacteurs naturels d'Oklo, l'exploitant du gisement a cessé ses activités : la mine est noyée

La pertinence de l'analogie naturelle avec Oklo se base sur : (1) les déchets radioactifs industriels sont de même nature et proviennent des mêmes réactions nucléaires que les éléments issus des réactions de fission naturelles à Oklo, (2) l'effet anti-oxydant des matériaux organiques dont la présence a permis une meilleure conservation le minerai d'uranium sur des échelles de temps géologiques, (3) le comportement de certains minéraux (apatites) démontre que l'incorporation d'éléments radioactifs en traces est durable, ce qui signifie que l'on pourra trouver à Oklo des objets géologiques, en l'occurrence des structures minéralogiques «efficaces» servant de pièges et (4) les circulations de fluides à travers un réseau de fractures au voisinage des sites de stockage pourrait être mieux quantifié en comparant avec les phénomènes actuels ou anciens observables à Oklo.

Suite aux premières reconnaissances effectuées sur les zones 10 et 13, un programme d'études intitulé "Oklo-Analogue naturel" a été lancé en collaboration avec plusieurs équipes scientifiques dont le Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg, l'Ecole des Mines à Paris, plusieurs équipes américaines, japonaises, espagnoles et suédoises, ainsi que nous-même, le CREGU à Nancy. Alors que l'objectif de la première phase de recherche 1992-96 était de dresser l'inventaire des radionucléides et des produits de fission de l'uranium, ainsi que d'établir, décrire et quantifier les mécanismes de rétention/migration en champ proche de ces éléments, la deuxième phase 1996-99 devrait être en mesure d'apporter des éléments quantitatifs aux modes de migration à l'échelle du bassin d'Oklo pour permettre de mieux contraindre les modèles en champ lointain.

La sûreté de la barrière géologique est, en outre, liée à son degré de fissuration. Les transferts élémentaires s'effectuent principalement par l'intermédiaire des fissures, voies de circulation privilégiée. En effet, si l'inventaire des éléments de fission dans l'environnement proche des réacteurs est assez bien connu (position, teneur, mécanisme de production, ...), leur répartition dans l'environnement proche à lointain, par rapport aux réseaux de fracturation et à la disposition des différents types de roches (argiles, grès, pélites) n'est pas connue (GAUTHIER-LAFAYE, 1995). Cette approche est nécessaire pour mesurer les effets de la fracturation sur la mobilité des produits de fission et leur rétention. Notre tâche a donc été d'obtenir des résultats qualitatifs et quantitatifs sur les transferts d'éléments chimiques au cours des différentes phase d'interaction fluide-roche dans le bassin d'Oklo.

Les circulations d'eau en profondeur représentent le principal danger pour la sûreté d'un stockage souterrain. En effet, l'eau, en lixiviant les colis, pourrait remobiliser puis véhiculer des radionucléides jusqu'à un exutoire où ils pourraient alors être introduits dans la biosphère et par

là, dans la chaîne alimentaire conduisant à l'homme. Les fractures représentent un second danger en favorisant les circulations de fluides anciennes ou actuelles. Si l'analogie naturelle avec Oklo nous permet de bien cerner ces deux paramètres, la formation gréseuse FA du bassin de Franceville ne représente toutefois pas l'analogue d'une barrière géologique. Une barrière géologique doit être aussi imperméable que possible, le transfert de l'eau dans un tel milieu devant se faire par diffusion, processus beaucoup plus lent.

Les formations argileuses sont des roches-hôtes potentiellement intéressantes pour le stockage de déchets, de par leur très faible perméabilité et leur grande capacité de fixation des radioéléments. De plus, par leur fort pouvoir tampon, les argiles ont la possibilité d'amortir les perturbations chimiques engendrées par le stockage. Pour ces raisons, l'utilisation de milieux argileux est envisagée par plusieurs pays comme la Belgique ou la Suisse). En France, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) implantera un laboratoire souterrain de recherche dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien en Meuse/Haute-Marne. A Tournemire (près de Millau, Aveyron) l'argile du Lias a une composition et une raideur (250 m d'argilite tassée et compactée) voisine de celle étudiée en Suisse sous le Mont-Terri, dans le cadre d'un programme international auquel collaborent l'ANDRA et l'Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire (IPSN). Elle est en revanche très différente de celle, très malléable, que les chercheurs belges testent dans leur laboratoire de Mol. Un ancien tunnel ferroviaire désaffecté donne un accès commode au sein de la formation géologique à étudier. L'objectif principal des recherches menées par l'IPSN, actuellement sur le site de Tournemire est de comprendre les mécanismes de transferts au sein des argilites autour du tunnel, à différentes échelles de temps et d'espace, et suivant deux critères d'échelle essentiels :

- la caractérisation des transferts dans le système naturel assimilé ici à la barrière géologique argileuse (champ lointain), ce qui passe par l'étude de la matrice rocheuse et de l'eau qui l'imprègne, donc par la mise en évidence de circulations fluides anciennes et actuelles dans certaines zones fissurées potentiellement favorables à ces transferts,
- la caractérisation des transferts dans le milieu perturbé par les travaux anciens de forages ou d'excavation du tunnel et les travaux plus récents, assimilé ici à ce que pourrait produire les travaux de creusement d'une enceinte de stockage souterrain (barrière ouvragée, champ proche).

Notre travail s'est focalisé sur le premier point, et en particulier sur l'étude des circulations anciennes à travers la caractérisation minéralogique et géochimique des remplissages fissuraux.

Cette thèse a bénéficiée de deux financements contractuels successifs, le premier passé entre le CREGU et l'IPSN et le second entre le CREGU et le CEA. Elle s'est donc déroulée dans sa majeure partie au Centre de Recherches sur la Géologie des Matières Premières Minérales et Energétiques puis à l'Université H. Poincaré – Nancy I au sein de l'UMR G2R 7566 Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques. Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte général contractuel. Il est présenté en quatre chapitres :

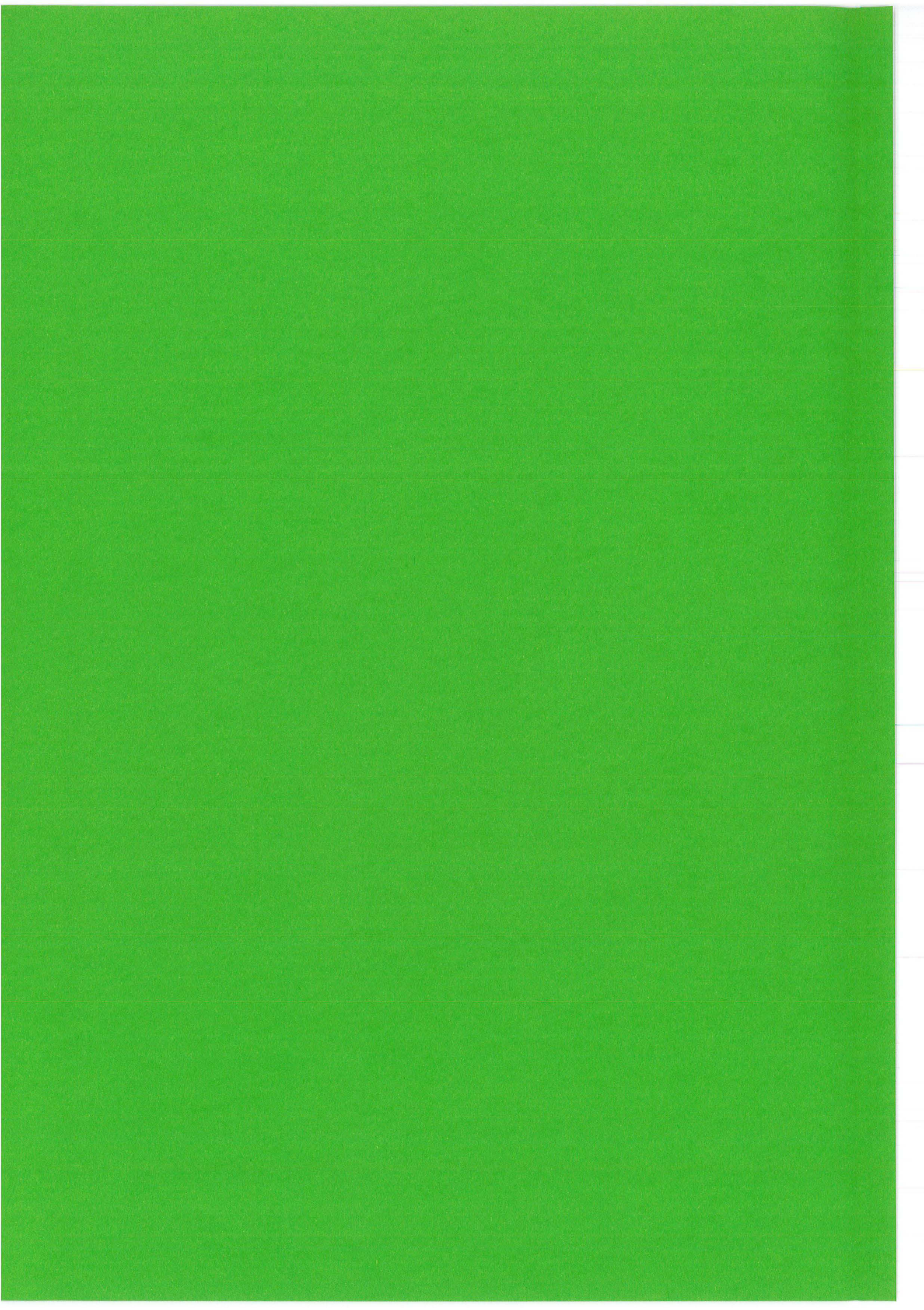
- Le premier chapitre de ce travail définit précisément les objectifs retenus et atteints sur les deux exemples : (1) l'environnement géologique des réacteurs nucléaires d'Oklo-Okélobondo et Bangombé dans le bassin de Franceville au Gabon et (2) la station d'essais expérimentaux du tunnel de Tournemire dans l'Aveyron en France.
- Le deuxième chapitre concerne les résultats des travaux effectués sur l'environnement des réacteurs nucléaires d'Oklo-Okélobondo et Bangombé dans le bassin de Franceville. Il présente les différentes caractéristiques géochimiques et isotopiques des migrations anciennes de fluides corrélées avec l'évolution structurale du bassin. La typologie des roches et de leurs altérations, à différents niveaux stratigraphiques dans le bassin et dans le socle archéen sera examinée. L'altération pervasive dans les grès sera abordée sous l'aspect du comportement des minéraux accessoires, véritables traceurs géochimiques des circulations fluides, dans un article soumis à *Chemical Geology*. La chronologie des remplissages fissuraux sera précisée dans un schéma paragenétique global. L'origine des paléofluides sera abordée, notamment en précisant les caractéristiques géochimiques. Grâce à un échantillonnage orienté à la base du travail, les différentes phases de remplissage des fractures ont pu être corrélées aux différentes phases de circulations fluides et recalées chronologiquement dans l'évolution structurale régionale. Les relations spatio-temporelles avec les migrations induites par le fonctionnement des réacteurs seront aussi précisées. Une tentative de reconstruction de l'évolution Pression-Température des paléocirculations fluides dans le bassin sédimentaire sera proposée sur la base de la synthèse bibliographique d'anciennes données et des nouveaux résultats obtenus en microthermométrie et géochimie.
- Le troisième chapitre vise lui aussi à contraindre les modèles de migration des fluides, mais dans un environnement argileux sur l'exemple de Tournemire, très différent de celui des grès d'Oklo, voire opposé du point de vue perméabilités et âges. Les différentes caractéristiques minéralogiques, géochimiques et isotopiques des

migrations anciennes ayant eu lieu dans les argilites sont présentées dans un article soumis à *European Journal of Mineralogy*. Une tentative de corrélation avec l'évolution structurale et les épisodes minéralisateurs de la bordure Ouest cévenole est proposée.

La conclusion générale représente une discussion des principaux résultats acquis dans les deux environnements.

Les tables des matières, figures, tableaux se trouvent en début de manuscrit alors que un inventaire détaillé des techniques analytiques mises en œuvre, les planches photographiques ainsi que les résultats bruts se trouvent dans des annexes en fin de manuscrit.

1^{ère} PARTIE :
OBJECTIFS DES TRAVAUX



1^{ère} PARTIE :

OBJECTIFS DES TRAVAUX

Une question fondamentale est à la base de toutes les études menées dans le cadre des recherches sur le stockage géologique des déchets nucléaires : Comment appréhender le comportement des radionucléides dans le milieu naturel sur une échelle de temps géologique et sur de grandes distances ? De cette question naît la complémentarité entre le nucléaire et la géologie : étudier des objets géologiques analogues à une barrière naturelle tels que l'environnement des réacteurs naturels d'Oklo ou les argilites de Tournemire et exploiter les résultats pour mieux comprendre les modes de migration des éléments dans le milieu naturel, tel a été le but poursuivi tout au long de ma thèse.

L'objectif de ce travail de thèse a donc été d'étudier les migrations d'éléments à travers le système fluides-fractures de deux environnements : Oklo et Tournemire. Les tâches qui nous ont été confiées contractuellement et les objectifs des recherches proposés et atteints sont présentés successivement à Oklo et Tournemire.

I: Programme des recherches envisagées à Oklo

Aucune approche du rôle du réseau de fractures, de sa présence à grande échelle (depuis le champ proche vers le champ lointain) n'a été réalisée depuis le début des études entreprises sur le projet « Oklo, analogue naturel ». Pourtant, les fractures permettent aux paléofluides de circuler au sein de la roche encaissante et d'engendrer la remobilisation, le transport et le piégeage de certains éléments fissiogéniques sur plusieurs dizaines de mètres (MENET-DRESSAYRE, 1992). La tâche confiée au CREGU dans le cadre de la deuxième phase du projet CCE-CEA « Oklo, analogue naturel » concerne l'étude des migrations anciennes dans des fractures du bassin de Franceville, bassin sédimentaire hôte de plusieurs gisements d'uranium, dont celui d'Oklo.

La proposition de recherches à cette tâche repose sur une étude pluridisciplinaire de l'évolution des circulations fluides fissurales et des conditions Pression-Température-Composition dans les formations encaissantes des réacteurs naturels des secteurs d'Oklo, Okélobondo et Bangombé (Gabon). Son principal objectif est l'obtention d'une meilleure compréhension spatio-temporelle des circulations fluides et des interactions fluides-roches dans l'environnement proche à lointain des

zones de réaction naturelles d'Oklo-Okélobondo et Bangombé aux différents stades de l'histoire géologique. Les incidences d'éventuelles circulations fluides et de migrations élémentaires strictement reliées à des phénomènes géologiques (diagénétiques, minéralisateurs ou hydrothermaux) et déconnectées du fonctionnement des réacteurs ont été examinées afin de savoir si leur influence avait pu masquer en partie certains processus strictement reliés au fonctionnement des réacteurs. L'objectif a donc été d'estimer les facteurs ayant contrôlé la migration des fluides depuis l'échelle régionale (réseaux de failles, diaclases, relation avec les discontinuités précoces) jusqu'à l'échelle de l'échantillon (développement de la microfissuration). L'évolution structurale régionale sera reliée aux différentes associations fractures/paragenèses/phases fluides, certaines de ces phases ayant pu remobilisé et piégé des éléments analogues des actinides ou produits de fission à grande distance des réacteurs.

Cette approche P-T-x couplée à l'étude des réseaux fissurés dans l'environnement proche à lointain des zones de réaction naturelles d'Oklo aux différents stades de l'histoire géologique permettra de fournir une base de données pour l'amélioration des modèles de migration et de rétention des produits de fission et des actinides et d'évaluer la capacité et les mécanismes de rétention de ces éléments dans les matériaux géologiques. Le rôle de la fracturation sur les écoulements fluides, les remplissages et les paléofluides piégés seront donc plus particulièrement étudiés ainsi que leurs directions de circulation. Ils constituent des indices importants pour mieux comprendre comment les fractures créées avant, pendant et après les réactions de fission ont pu constituer ou non des voies de transfert privilégiées pour la migration de produits de fission dans un environnement proche à lointain des zones de réaction. En effet, si l'inventaire des éléments de fission dans l'environnement proche des réacteurs est assez bien connu (position, teneur, mécanisme de production, ...), leur répartition dans l'environnement proche à lointain, par rapport aux réseaux de fracturation et à la disposition des différents types de roches (argiles, grès, pélites) n'est pas connue (GAUTHIER-LAFAYE, 1995). Cette approche est nécessaire pour mesurer les effets de la fracturation sur la mobilité des produits de fission et leur rétention. Les mécanismes de piégeage et de remobilisation des éléments analogues tels que U, Pb, Th, REE, Zr dans les remplissages de fractures et dans la roche encaissante seront aussi abordés en examinant le comportement de minéraux particuliers, véritables traceurs géochimiques des échanges élémentaires entre fluide et roche. Un couplage entre conditions physico-chimiques, microthermométrie, données géochimiques et isotopiques permettra alors de mieux connaître la relation entre paléocirculations fluides et migration élémentaire dans un tel milieu fracturé.

L'abondance des études déjà réalisées sur les zones d'Oklo a nécessité de faire le point sur les données existantes. Une synthèse des données factuelles pouvant être utilisées pour la reconstitution de l'évolution spatio-temporelle des conditions P-T-x et des circulations de fluides

successives a été effectuée et intégrée au cadre géologique de la deuxième partie de ce mémoire de thèse.

Les différents événements ayant pu engendrer des circulations fluides et d'éventuelles migrations élémentaires ont été identifiés sur la base des données existantes et de leurs limites de validité. Il apparaît que seuls 4 événements (la diagenèse minérale et organique, la minéralisation uranifère, le fonctionnement des réacteurs, les intrusions magmatiques) ont induit 4 migrations élémentaires majeures (MICHAUD and MATHIEU, 1998). Les données géochronologiques disponibles sur ces événements avec la méthodologie utilisée, les échantillons ou minéraux étudiés et la référence ont été synthétisés. Certaines conclusions thermochronologiques complémentaires ont été apportées. Les données antérieures concernant l'évolution structurale régionale, la fracturation ainsi que les données microthermométriques ont été réexaminées et traitées conjointement avec les résultats obtenus.

Cependant, il apparaît que plusieurs questions restent encore très débattues : (1) quel est le régime de pression (lithostatique ou hydrostatique) à prendre en compte tout au long de l'histoire géologique, (2) quel sont les rôles du socle et des altérations observées, des altérations dans les grès sur les processus de remobilisation élémentaire, sont-ils à l'origine des minéralisations, (3) comment peut-on relier l'évolution tectonique aux phénomènes diagénétiques et minéralisateurs, (4) quel est la nature et l'origine des fluides vecteurs des métaux et, en particulier l'uranium et les éléments analogues des actinides et produits de fission, est-ce les eaux connées du bassin sédimentaire, quel est le contenu géochimique de ces fluides, (5) quels sont les trajets possibles des fluides, le processus de dépôt résulte-t-il d'un mélange de fluides au niveau du contact FA/FB, d'un changement brutal des conditions rédox, ou les deux ?

Pour cet objectif, une mission de terrain du 8 au 23 septembre 1996 a été réalisée pour échantillonner les différents types de remplissages fissuraux et matériaux encaissants présents verticalement sur une partie de la série stratigraphique du Francevillien et latéralement dans un champ proche à lointain des zones de réaction en orientant les prélèvements à chaque fois que cela était possible. L'examen des données antérieures a permis de définir les zones les plus souhaitables pour l'échantillonnage. Tous les éléments nécessaires à la localisation des échantillons et à l'établissement des relevés structuraux ont été obtenus auprès de la COMUF. Il s'agit de : (1) de cartes structurales issues des relevés de terrain et de mine (prospection ou exploitation), (2) de plans des galeries accessibles avec situation des réacteurs, (3) des cartes topographiques et géologiques autour des zones choisies et (4) des logs de sondages. Ils ont permis la réalisation de cartes synthétiques à la même échelle permettant le croisement de plusieurs types d'informations, notamment les macro- et les microstructures.

Le fonctionnement des réacteurs d'Oklo, Okélobondo et peut-être Bangombé, de par la chaleur dégagée par les réactions de fission, a considérablement modifié les isothermes des formations encaissantes. La zone d'influence de la perturbation thermique engendrée par les réactions nucléaires serait limitée à 20 m autour du cœur des réacteurs (ROYER *et al.*, 1995). Au-delà, ce sont les conditions d'enfouissement des roches qui dominent. La connaissance des conditions thermiques dans une zone plus ou moins proche des réacteurs est issue essentiellement de 2 types d'indices : les paragenèses par l'étude pétrographique des minéraux et les températures obtenues par l'étude des inclusions fluides. C'est pourquoi, les études entreprises au laboratoire ont été réparties en 2 grandes parties : (1) l'analyse des phases solides et (2) l'analyse des phases fluides.

Dans le détail, les observations faites à l'aide des techniques d'analyse des phases solides permettront : (1) de déterminer la succession des paragenèses minérales, (2) de distinguer les fractures par leur remplissage, (3) d'identifier les phases minérales qui pourront faire l'objet de mesures géochronologiques et (4) d'obtenir des données qualitatives et/ou quantitatives sur les possibilités de migration élémentaires dans les fractures et dans les roches encaissantes depuis un environnement proche du réacteur jusqu'à un environnement plus lointain au cours des différents stades de percolation de fluides. L'analyse 2D-3D de la microfracturation et des chemins de migration de fluides permettra d'acquérir des données géométriques (études structurales *s.l.*, et surtout microstructurales) sur les trajets de migration fluide pour un événement fluide donné tracé par les paragenèses, et les inclusions fluides. L'analyse par vidéo-analyseur des caractéristiques géométriques des réseaux de microfissures et traitement statistique des données permettra une meilleure approche de la géométrie de la microfissuration (orientation des réseaux de microfissures et fractures, relations mutuelles, interconnectivité). L'identification des fluides portés par les microstructures par leurs caractéristiques chimiques et physiques, permettra de relier un événement fluide à un événement de déformation marqué par la direction locale des contraintes et recalé dans l'évolution structurale régionale.

L'analyse des phases fluides sera entièrement axée sur l'aspect des inclusions fluides. Ces inclusions sont les témoins des paléocirculations et permettent de déterminer la nature des fluides qui ont circulé lors des différentes phases tectoniques. Elles sont également utilisées pour déterminer une température minimale de formation et après correction appropriée (tracé d'isochores, et utilisation de géothermomètres indépendants ou de données sur les pressions ou les enfouissements), la température de formation des inclusions. Ces températures correspondent aux températures de dépôt si les inclusions sont primaires ou à des circulations fluides postérieures au remplissages de fissures ou aux ciments si les inclusions sont secondaires. Les inclusions fluides seront essentiellement étudiées dans les différents types de structure tectoniques, failles, fentes, plans d'inclusions. L'évolution des fluides dans le temps et en fonction des contraintes régionales sera déterminée par les relations entre les différents types d'inclusions et les différents types de cristaux

porteurs ainsi que dans un cristal en étudiant les relations d'intersection entre les plans d'inclusions, et le remplissage des inclusions en fonction des directions.

Afin d'obtenir une reconstitution spatio-temporelle des paléocirculations fluides, une corrélation entre les orientations de fractures, les différents types de fluides, les événements structuraux connus importants et les successions de paragenèses minérales sera proposée. Les relations avec les migrations élémentaires mises en évidence seront établies.

Ces recherches n'ont pas uniquement été finalisées à l'intérieur de ce mémoire de thèse. Elles ont été largement diffusées au sein de la communauté scientifique par la rédaction de rapports à destination des participants au projet, d'exposés bi-annuels et d'articles scientifiques, dont voici une liste exhaustive :

1/ Publications soumises :

MATHIEU R., ZETTERSTRÖM L. & CUNNEY M., (1999). Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo-Okélobondo & Bangombé natural nuclear reaction zones (Gabon). *Chemical Geology*.

2/ Publication en préparation :

MATHIEU R. & CUNNEY M., (1999). Light rare earth element migration around natural reactor zones in the Franceville basin (Gabon). *Nature*.

MATHIEU R., CATHELIN M., CUNNEY M., GAUTHIER-LAFAYE F., POURCELOT L., PIRONON J., FABRE C. & VALLANCE J., (1999). Paleocirculations in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon) : parageneses and fluid inclusions studies. *Economic Geology*.

3/ Participations à des congrès :

CUNNEY M. & MATHIEU R., (1999). Geochemical environment of Okélobondo reactor zone. In: *Proceedings of the 8th EC - Natural Analogue Working Group Workshop*, programme meeting, Strasbourg (France), 23-25 March, 1999. Abstracts.

MATHIEU R., CUNNEY M., ZETTERSTRÖM L. & PEIFFERT C., (1999). Accessory minerals behaviour and radiogenic lead migration : Geochemical tracers of fluid circulation events From the near- to far-field of natural nuclear reaction zones (Oklo-Okélobondo & Bangombé Gabon). In: *E.U.G. X*, Strasbourg (France), 1 April, 1999, Terra abstracts.

MATHIEU R., FABRE C., CATHELIN M. & CUNNEY M., (1999). Fluids typology in quartz-calcite veins from the Franceville basin around Okélobondo reactor zone (Gabon) : structural relations and geochemical approach by coupled microthermometry – laser ablation-optical emission spectroscopy (LA-OES). In: *Fluids and Fractures*, Nancy (France), 26-27 March, 1999, Abstracts.

MATHIEU R., CUNNEY M., ZETTERSTRÖM L. & PEIFFERT C., (1998). Accessory minerals behaviour and radiogenic lead migration : Geochemical tracers of fluid circulation events (Oklo-Okélobondo & Bangombé, Gabon). In: *Proceedings of the 2nd joint Oklo Working Group CEC-CEA*, programme meeting, Helsinki, 16-18 June 1998.

MATHIEU R., CUNNEY M., ARIS Y. & CATHELINÉAU M., (1998). Mineral paragenesis and fluids typology in different cracks orientation from fracture fillings : the near-field and far-field of OK84bis reactor zone in Okélobondo mine (Gabon). In: *Proceedings of the 2nd joint of the Oklo Working Group CEC-CEA*, programme meeting, Helsinki, 16-18 June 1998.

MATHIEU R. & CUNNEY M., (1997). Fluid circulation and P-T-X-t conditions evolution in the Franceville basin and around reactor zones from Oklo-Okélobondo and Bangombé (Gabon). In: *Proceedings of the 1st joint Oklo Working Group CEC-CEA*, programme meeting, Barcelona, 19-20 June 1997, EUR 18314EN. pp 111-121.

MATHIEU R., CUNNEY M., CATHELINÉAU M., DUBESSY J., PIRONON J., BOIRON M.C. & GAUTHIER-LAFAYE F., (1997). Fluid movements in the Franceville basin and around Oklo nuclear reactor zones : fluid inclusions data and new geochemical characteristics. In: *ECROFI XV*, Nancy (France), 1-4 July, 1997, Abstracts. pp 200-201.

4/ Rapports :

MICHAUD V. & MATHIEU R., (1998). Synthesis of existing information on the geological history of the Franceville basin and the Oklo-Okélobondo and Bangombé nuclear reaction zones (Gabon). CEA Technical Report. 65 p.

MATHIEU R. & CUNNEY M., (1997). *Rapport annuel d'avancement*. Evolution des circulations fluides fissurales et des conditions P-T-X-t dans les formations encaissantes des réacteurs naturels de la région d'Oklo-Okélobondo et Bangombé (Gabon). Contrat CEC-CEA/CREGU Etude des remplissages fissuraux. 120 p.

MATHIEU R. & CUNNEY M., (1996). *Rapport de mission (08 au 23/09/96)*. Echantillonnage des secteurs d'Oklo, Okélobondo et Bangombé, Gabon. Contrat CEC-CEA/CREGU Etude des remplissages fissuraux. 42 p.

II: Programme des recherches envisagées à Tournemire

Le site souterrain de Tournemire (Aveyron) sert de station d'essais pour la caractérisation des écoulements et des transports à grande échelle dans les argilites toarciennes. Ces argilites sont affectées par une fracturation qui se marque par la présence de nombreux filonnets carbonatés. Dans un tel contexte de roches imperméables, il est possible que des circulations d'eau puissent se faire à la faveur du système fissural. A partir des données isotopiques sur les carbonates des fractures des argilites de Tournemire, il a été suggéré que ceux-ci se sont déposés à des températures différentes à partir d'un fluide constitué de plusieurs composants (PHILLIPOT, 1995 ; MOREAU-LE GOLVAN, 1996). Les travaux récents (MEYER, 1990) sur l'histoire thermique du sud du Massif Central montrent qu'à la fin du Crétacé des températures importantes ont été enregistrées, notamment au niveau de la marge ardéchoise où des écarts de températures de l'ordre de 70°C sont enregistrés entre les paléotempératures et les températures actuelles.

L'objectif a donc été de caractériser finement les paragenèses minérales et la géochimie des remplissages de fissure pour tenter d'établir une chronologie de leur remplissage, de déterminer la

température de dépôt des carbonates, de caractériser la source des solutions à l'origine des dépôts calcitiques et d'évaluer la capacité tampon des roches encaissantes. Dans ce but, une étude minéralogique et géochimique des remplissages des fissures et fractures a été réalisée à partir des carottes fournies au CREGU par l'IPSN. Une analyse géochimique des roches encaissantes a également été réalisée. Cependant, cette étude a un caractère exploratoire car elle repose sur un nombre assez restreint d'échantillons.

De même que sur le projet Oklo, les recherches entreprises à Tournemire n'ont pas uniquement été finalisées à l'intérieur de ce mémoire de thèse. Elles ont été diffusées au sein de la communauté scientifique par la rédaction de rapports à destination des participants au projet, d'exposés et d'articles scientifiques, dont voici une liste exhaustive :

1/ Publication acceptée :

MATHIEU R., PAGEL M., CLAUER N., DEWINDT L, CABRERA J. & BOISSON J.Y., (1998). Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from Tournemire tunnel site (Aveyron, France). *European Journal of Mineralogy*.

2/ Participations à des congrès :

MATHIEU R., PAGEL M., CLAUER N., DEWINDT L, CABRERA J. & BOISSON J.Y., (1997). Recording ancient fluid circulations in shales : a geochemical study of calcite veins from the Tournemire tunnel site (Aveyron, France). In: *E.U.G. IX*, Strasbourg (France), 23-27 March, 1997, Terra abstracts, 9. p. 298.

MATHIEU R., PAGEL M., CLAUER N., DEWINDT L, CABRERA J. & BOISSON J.Y., (1996). Recording ancient fluid circulations in shales : Calcite veins in Tournemire (Aveyron, France). In: *International Conference on Cathodoluminescence and Related Techniques in Geosciences and Geomaterials*, Nancy (France), 2-4 September, 1996, Abstracts. pp 99-100.

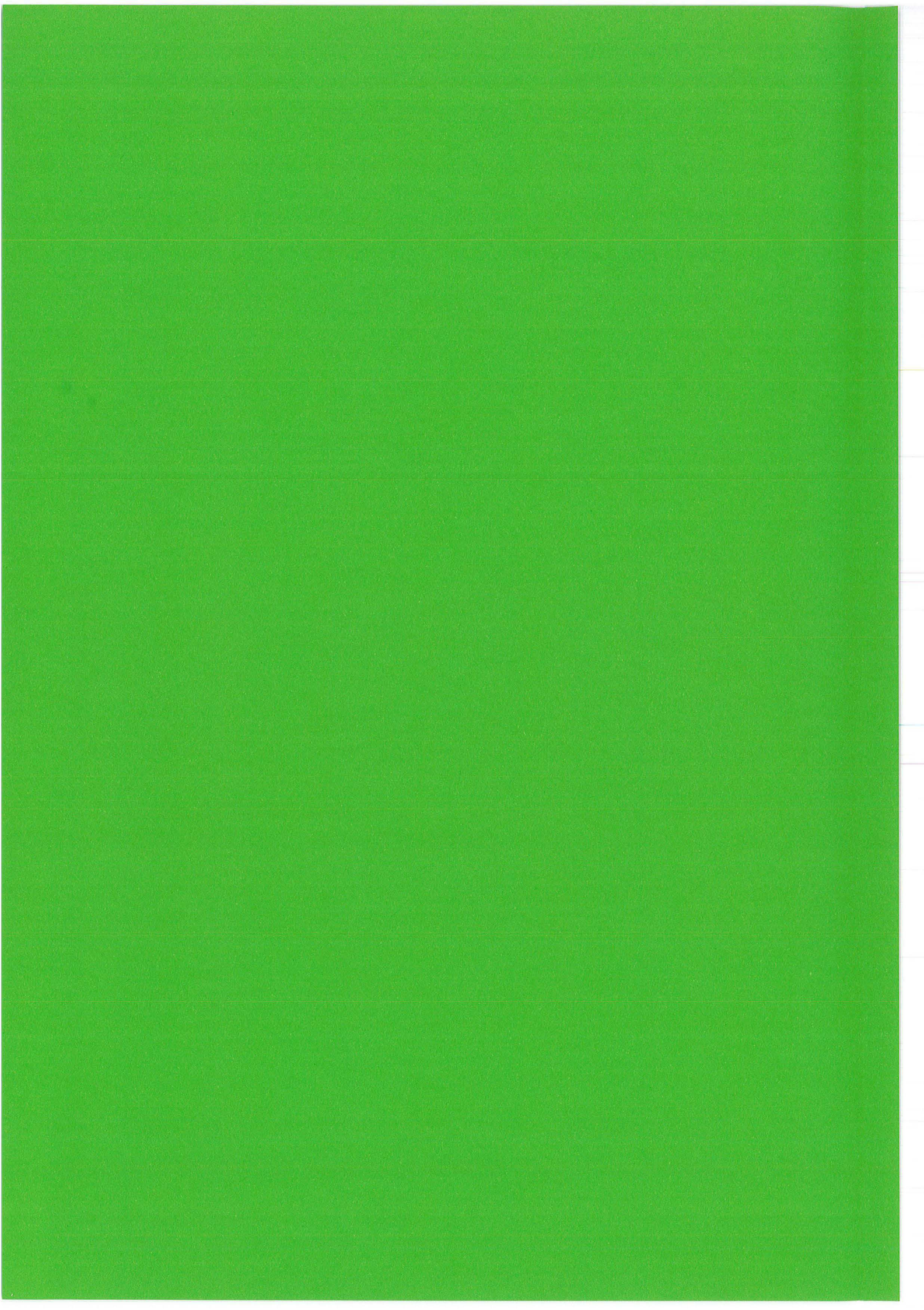
3/ Rapports :

MATHIEU R. & PAGEL M., (1996). *Rapport final*. Etude des remplissages des fractures des argilites de Tournemire. Contrat CREGU/IPSN. 39 p.

MATHIEU R. & PAGEL M., (Janvier 1996). *Rapport d'avancement des travaux*. Etude des remplissages des fractures des argilites de Tournemire. Contrat CREGU/IPSN. 48 p.

2^{ème} PARTIE :

*PALEOCIRCULATIONS FLUIDES DANS
L'ENVIRONNEMENT DES REACTEURS
NUCLEAIRES NATURELS D'OKLO-
OKLOBONDO ET BANGOMBE
(BASSIN DE FRANCEVILLE, GABON)*



2^{ème} PARTIE :

PALEOCIRCULATIONS FLUIDES DANS L'ENVIRONNEMENT DES REACTEURS NUCLEAIRES NATURELS D'OKLO-OKELOBONDO ET BANGOMBE (BASSIN DE FRANCEVILLE, GABON)

Introduction

Le gisement d'Oklo fait partie des grands gisements d'âge Précambrien, mais ses particularités physico-chimiques ont fait que la minéralisation essentiellement uranifère a subi un phénomène de fission nucléaire naturelle unique au monde. Depuis la découverte des premiers foyers de réactions nucléaires à Oklo en 1972 (BODU *et al.*, 1972 ; NEUILLY *et al.*, 1972), de nombreuses études ont été consacrées à la compréhension du phénomène tant du point de vue nucléaire que géochimique. L'orientation prise depuis 1991, dans le cadre du contrat de recherche passé entre la CCE et le CEA, a été résolument axée vers l'aspect « analogue naturel » du stockage de déchets radioactifs (BLANC *et al.*, 1988). Les résultats obtenus sont exposés sans perdre de vue les objectifs énumérés dans la première partie de ce travail.

Cette partie présente le contexte de la carrière d'Oklo ainsi que la mine d'Okélobondo et la carrière de Bangombé en relation avec les processus géologiques qui ont présidé à la formation et à l'évolution de la minéralisation uranifère. La position géochronologique de la minéralisation dans son contexte stratigraphique, pétrographique et géodynamique, les conditions physico-chimiques qui ont contrôlé la préconcentration de l'uranium ainsi que le fonctionnement des réacteurs nucléaires naturels, tous les travaux récents sur le comportement et les capacités de migration des produits de fission autour des zones de réaction sont résumés afin de pouvoir aborder des voies nouvelles de recherches ou de continuer plus profondément sur les problématiques soulevées lors de la première phase 1992-1995. Après avoir présenté brièvement la spécificité de l'échantillonnage réalisé au cours d'une mission de terrain de deux semaines (du 09/09/96 au 23/09/96) ainsi que la stratégie opératoire, une étude minéralogique et géochimique des phases solides colmatant les remplissages fissuraux de la couverture sédimentaire et du socle sera présentée. Une succession paragenétique originale calée chronologiquement avec l'évolution structurale est proposée. L'aspect des migrations élémentaires depuis l'échelle du minéral jusqu'à celle du bassin sédimentaire sera traité sous la forme d'un article soumis à *Chemical Geology* intitulé « *Accessory mineral behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo-Okélobondo and Bangombé natural nuclear reaction zones, Franceville basin (Gabon)* ». Les caractéristiques géochimiques et isotopiques des fluides seront exposées. Une chronologie de ces paléocirculations fluides sera proposée et, grâce à

l'échantillonnage orienté effectué, calée avec l'évolution structurale et la succession paragéométrique précédemment citée. De nouvelles contraintes P-T-x-t de l'évolution des paléocirculations fluides ont été obtenues. La nature et la source des fluides, leur rôle dans les altérations du socle et de la couverture sédimentaire à l'origine de ces remplissages seront discutées dans un cadre structural et chronologique.

I: Cadre géographique

I:1. Le bassin de Franceville

I:1:1. Localisation

Le bassin de Franceville est situé au sud-est du Gabon (*Figure II-1*). Il forme une aire elliptique de 2500 km² circonscrite dans un rectangle de latitude 1°S à 2°S et de longitude 13°E à 13°44'E. Le grand axe du bassin s'allonge suivant la direction NO-SE sur environ 135 km, le petit axe mesure 45 km.

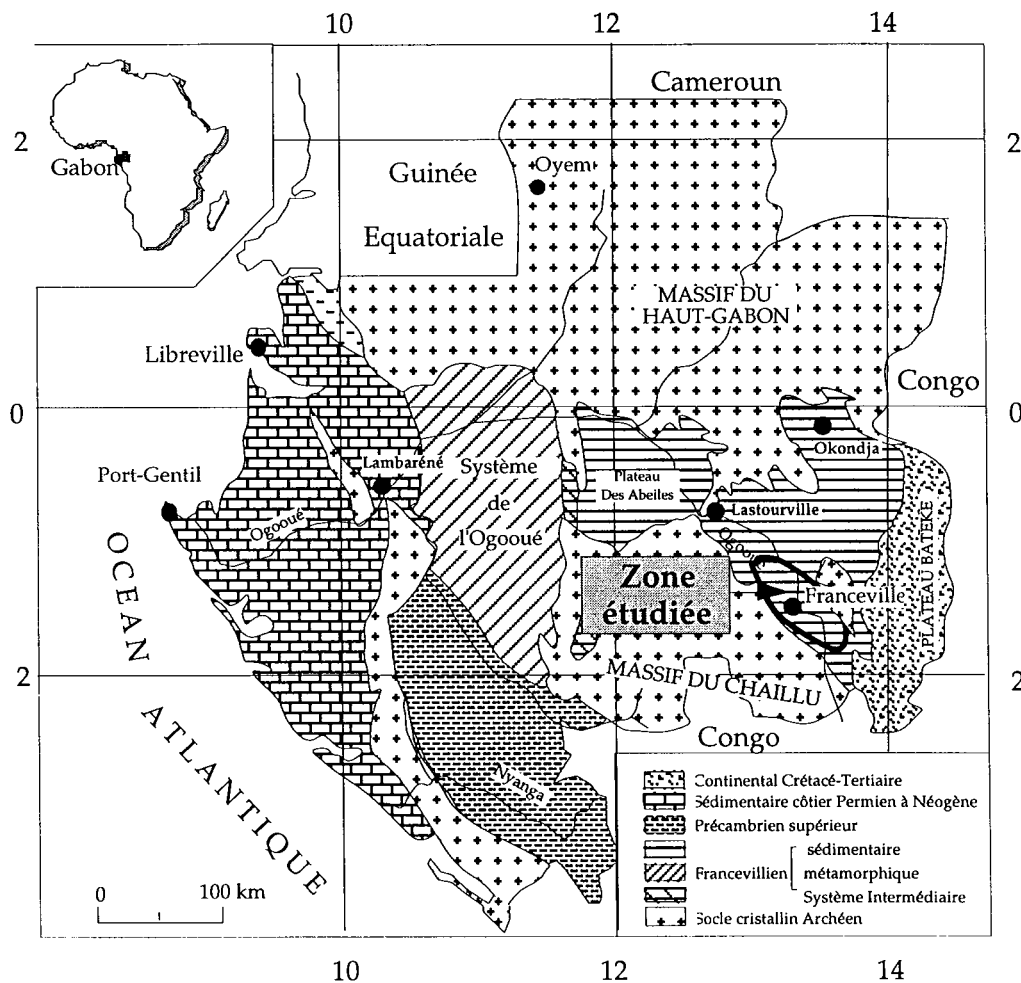


Figure II-1 : Carte géologique du Gabon, situation du bassin de Franceville (d'après WEBER, 1968).

I:1:2. Données géographiques et climatiques

Dans la région de Franceville, deux domaines naturels reflètent des substratums différents : (1) à l'ouest, une couverture forestière dense et luxuriante à "okoumea" se développe sur un socle granitique à topographie contrastée et (2) à l'est, le relief du bassin sédimentaire est modelé par une intense érosion entamant de façon préférentielle l'assise pélitique. Il se forme de nombreuses collines arrondies séparées par un réseau dense de marigots bordés de galeries forestières. La végétation est dominée par une savane arbustive essentiellement à *hypparrhenia*, *pobegrunea* et *sarcocephalus*.

Dominant cet ensemble de basse altitude (entre 300 et 400 m) se détachent des plateaux, culminant entre 500 et 600 m, véritables reliques tabulaires d'une surface disséquée par l'érosion. Certains de ces plateaux présentent des minéralisations manganésifères, comme par exemple ceux de Moanda et Massengo. Le réseau hydrométrique majeur est dominé par le fleuve Ogooué qui descend des plateaux Batékés au SE et s'oriente vers le NO, grand axe du bassin de Franceville en direction du bassin de Lastourville. L'Ogooué s'enrichit dans le bassin de Franceville des eaux de ses effluents, le Mpassu, le Lékoni, le Sébé, le Lébombi, la Lékédi et le Léyou. Les précipitations moyennes se répartissent en deux saisons de pluies, de mars à mai et de septembre à décembre ; une petite saison sèche (janvier à février) et une grande saison sèche (juin à août) où il ne tombe alors que 3,5% en moyenne des précipitations annuelles. Les températures moyennes sont assez constantes au cours de l'année : 23,9°C avec un maximum de 24,9°C en mars et un minimum de 22,3°C en juillet. L'hygrométrie de l'air est très élevée ; pendant la saison des pluies, la saturation est quasi-permanente et l'humidité relative moyenne d'une année est voisine de 80%.

II: Cadre géologique

II:1. Contexte tectonique

II:1:1. Grandes structures cratonisées de l'Afrique

Les grandes structures de l'Afrique ont été acquises à la fin du Précambrien suivant 4 grands orogènes : (1) le Précambrien A : de 500-600 à 900-1200 Ma, (2) le Précambrien B : de 900-1200 à 1800-2000 Ma, (3) le Précambrien C : de 1800-2000 à 2500 Ma et (4) Précambrien D : plus de 2500 Ma. En Afrique, on a quatre blocs ou cratons granitiques : (1) le craton de l'Afrique de l'ouest ou guinéo-éburnéen, (2) le craton du Kalahari, (3) le craton nilotique et (4) le craton congolais. Ces cratons sont entourés de zones intercratoniques ou ceintures mobiles, zones de suture sur les axes de plissement à sédimentation profonde particulière. Le craton congolais comporte sept bassins empilés discordants : quatre au Précambrien A et trois au Précambrien B dont le bassin du Francevillien sur sa bordure nord-ouest. Les sédiments du bassin du

Francevillien gabonais sont discordants, en général, sur les roches granitiques et granito-gneissiques de la zone cratonisée couvrant ~180 000 km² soit quasiment toute la partie centrale et orientale du Gabon. La partie occidentale cratonisée est constituée par le système métamorphique de l'Ogooué daté à 1940 Ma, en contact faillé à l'est avec le Francevillien. Certains auteurs constatent un passage progressif du Francevillien à des séries d'un niveau de métamorphisme croissant.

II:1:2. Géochronologie de la mise en place du socle cristallin

Douze datations ont été obtenues sur le socle archéen du massif du Chaillu, substratum de la série francevillienne et du bassin de Franceville. Une étude géochronologique importante du socle archéen (S1 à S7) est donnée par CAEN-VACHETTE *et al.* (1988) (*Tableau II-1*). Il apparaît que la mise en place du socle archéen du bassin de Franceville s'est réalisée en plusieurs étapes relativement rapprochées dans le temps, depuis 2888 Ma datant un métamorphisme de niveau catazonal, 2765 Ma pour la mise en place des diorites et monzogranites, 2637 Ma pour les plutonites potassiques et 2600 et 2409 Ma pour des granitoïdes. L'intrusion du granitoïde affecté par l'accident de Bakoudou serait liée à un événement tectonique (SERE, 1996). Deux âges, 2696 Ma et 2416 Ma, marquent deux franchissements d'isothermes : le premier, 250-350°C (température de fermeture du système K/Ar pour les biotites ; ARMSTRONG *et al.* (1966)) et le second, 300-400°C (température de fermeture du système K/Ar dans les muscovites ; PURDY and JÄGER (1976)). Il s'agit de deux âges de fermeture correspondant à deux régimes successifs pouvant correspondre à : (1) un refroidissement du socle cristallin à 2696 Ma, puis une réouverture, une mise en place tardive avec à un réchauffement local et (2) un refroidissement de ces intrusions tardives à 2416 Ma.

II:1:3. Géochronologie des principales phases tectoniques dans la zone mobile de l'Ogooué

Trois phases tectoniques ont été mises en évidence dans le système métamorphique (ou zone mobile) de l'Ogooué situé au Nord-Ouest du massif du Chaillu (*Figure II-1*). L'Ogooué est considéré comme l'équivalent métamorphique de la série francevillienne (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). La première phase de déformation T1 à métamorphisme faible est immédiatement suivie d'une phase T2 qui est la phase majeure de déformation à métamorphisme maximum (*Tableau II-2*). La phase T2 n'a pas été enregistrée sur les argiles car celles-ci ont été affectées à posteriori par la phase T3 (diagenèse carbonatée), mais elle est contemporaine du fonctionnement des réacteurs nucléaires d'Oklo. Une dynamique en extension liée à cette phase T2 explique la mise en place des filons de pegmatites à muscovite (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Ce mécanisme pourrait simplement résulter d'une réactivation d'anciens filons pegmatitiques de type Mounana. Cette phase est la cause des structures N-S, déformations majeures induisant le pendage des couches du

bassin d'Oklo. Une troisième phase de déformation T3 de plus faible intensité est responsable de larges plissements et des structures actuelles du système de l'Ogooué. Son âge de 1874 Ma correspond au passage sous les isothermes 300 à 500°C (températures de fermeture du système Rb/Sr dans la biotite et la muscovite ; ROTH et POTY (1985)). Cette phase T3 se répercute dans le bassin de Franceville sous la forme de la diagenèse carbonatée.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
S1	3150-2600	Mise en place des granites du Nord Gabon et du Chaillu	U/Pb, Rb/Sr et Pb/Pb sur zircons	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S2	2888 ± 40	Métamorphisme générant des gneiss catazonaux	Isochrone roche totale Rb/Sr	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S3	2800	Mise en place des plutonites du socle archéen	U/Pb sur zircons	SERE (1996)
S4	2765 ± 39	Mise en place des diorites-monzogranites	Isochrone roche totale Rb/Sr	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S5	2693 ± 23	Mise en place des granitoïdes	Isochrone roche totale Rb/Sr	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S6	2672 ± 23	Mise en place des sillons ferrifères	Isochrone roche totale Pb/Pb	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S7	2637 ± 33	Mise en place des faciès potassiques des plutonites	Isochrone roche totale Rb/Sr	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S8	2696 ± 60	Refroidissement du socle gneissique du Chaillu	K/Ar sur biotites	BONHOMME <i>et al.</i> (1978)
S9	2680 2590*	Mise en place des granites et pegmatites de Chaillu	Isochrone roche totale Rb/Sr	BONHOMME et WEBER (1969)
S10	2600	Fin des intrusions précoces des granitoïdes	Isochrones Rb/Sr, Pb/Pb et Discordia U/Pb	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)
S11	2416 2535*	Refroidissement des pegmatites tardives du Chaillu	K/Ar sur muscovites	VIDAL (1968)
S12	2409 ± 43	Mise en place du granitoïde tardif de Bakoudou	Isochrone roche totale Rb/Sr	CAEN-VACHETTE <i>et al.</i> (1988)

* âges obtenus avec l'ancienne constante de désintégration ($\lambda^{87}\text{Rb}=1,47.10^{-11} \text{ an}^{-1}$) et recalculés avec la nouvelle $\lambda^{87}\text{Rb}=1,42.10^{-11} \text{ an}^{-1}$ par WEBER et BONHOMME (1975).

Tableau II-1 : Synthèse géochronologique de la mise en place du socle cristallin.

II:1:4. Structure du bassin du Francevillien et du domaine de Franceville

Le bassin du Francevillien recouvrant la majeure partie du centre et de l'est du Gabon est composé de plusieurs bassins élémentaires plus ou moins communicants dont les principaux sont : (1) le bassin d'Okondja, (2) le bassin de Booué, (3) le bassin du Nord-Leyou – Lastourville et (4) le bassin de Franceville.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
T2	1950 ± 30	Phase tectono-métamorphique	Isochrone roche totale Rb/Sr	VACHETTE (1964)
T2	1997 ± 30	Phase tectono-métamorphique	Isochrone roche totale Pb/Pb	MAYAGA-MIKOLO (1996)
T3	1874 ± 91	Phase tectono-métamorphique	Isochrone minéraux Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)

Tableau II-2 : Synthèse géochronologique des principales phases tectoniques.

La couverture sédimentaire du Francevillien est affectée par une tectonique cassante liée au rejeu du socle sous-jacent. Elle repose au nord et au sud en discordance angulaire sur les massifs du Nord-Gabon et du Chaillu. Elle est en contact, à l'ouest avec le système de l'Ogooué et recouverte, à l'est en discordance par les plateaux Batekes. Le bassin du Francevillien est structuré par deux grands couloirs de fractures NW-SE, jalonnés par des môles granitiques (Asséo, Amiéni et Ondili) ayant fonctionnés en haut-fond à l'époque du dépôt. Ces deux couloirs sont décalés par un faisceau de failles N160° de N'Goutou-Andjogo, dans lesquels s'installent, au NE le bassin d'Okondja et au SW, les bassins de Lastourville-Franceville qui se prolongent vers le NE par le domaine du plateau des Abeilles (*Figure II-1*).

Le bassin de Franceville est affecté par de nombreuses déformations dont les orientations principales sont les suivantes : (1) une direction majeure NW traduite par des accidents provoquant en général un affaissement du compartiment NE par rapport au compartiment SE, des déformations souples (synclinaux de Yéyé au nord et de M'Vengué au sud) et des flexures régionales et (2) des directions ENE et WSW traduites par des failles de décompression de faible rejet à remplissage doléritique.

La combinaison de ces directions NW avec des axes cassants de directions NS entraîne un découpage en panneaux losangiques rejeuant plusieurs fois les uns par rapport aux autres. Deux principaux accidents NS limitent à l'est et à l'ouest le bassin de Franceville : (1) à l'ouest, la faille de la Leyou constituant la bordure est de la boutonnière de socle de Mounana et (2) à l'est, la faille d'Andjogo de direction N160°, marquée dans le socle du Chaillu par la présence de roches ultrabasiques au sud, et recoupant au nord, le synclinal de M'Vengué, longeant le môle de socle d'Ondili et se poursuivant dans le socle du Nord-Gabon pour constituer la bordure occidentale du

bassin d'Okondja. Parmi toutes les structures N-S importantes s'ajoutent deux très importants filons de dolérite, disposés en échelon, traversant tout le bassin de Franceville. Beaucoup de petits filons de direction E-W à ENE-WSW se ramifient à partir de ces deux filons N-S.

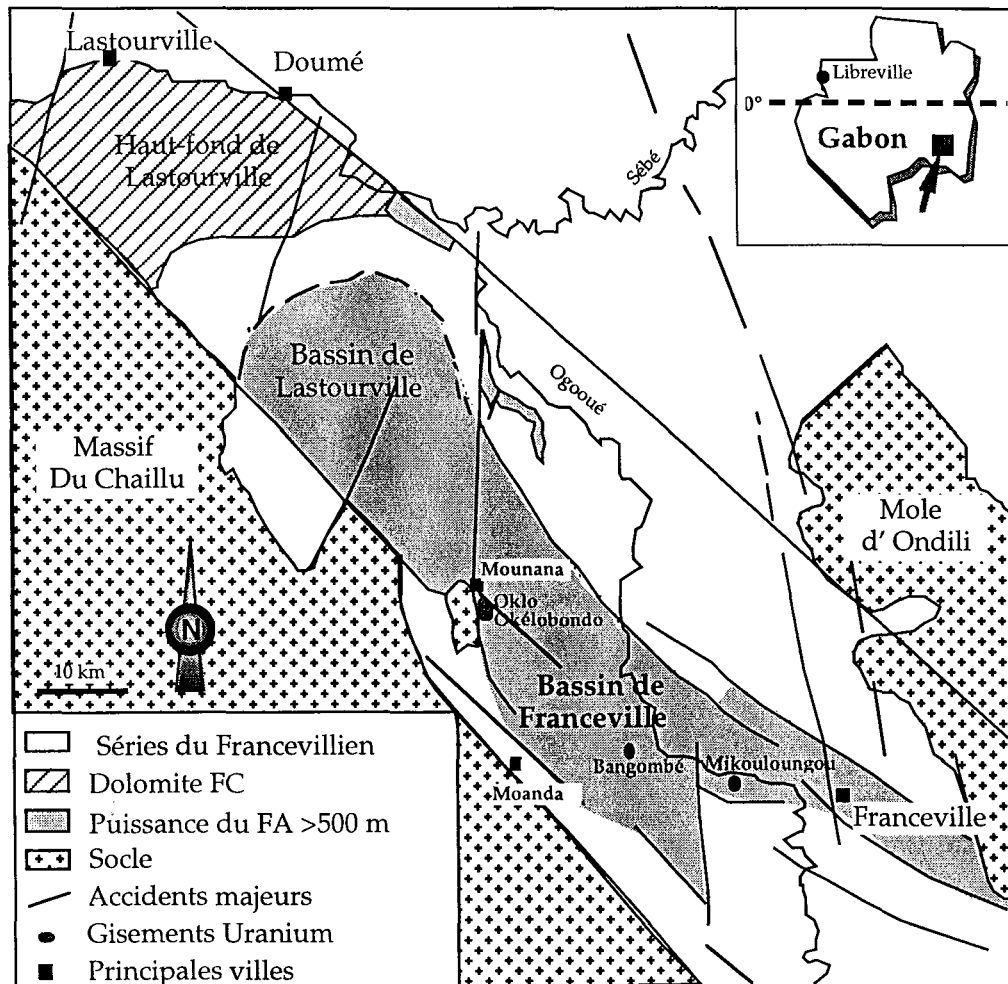


Figure II-2 : Carte paléogéographique et structurale des bassins de Franceville et Lastourville (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

Deux autres accidents principaux NW-SE limitent au nord et au sud le bassin de Franceville : (1) au nord, l'accident NW-SE de l'Ogooué et (2) au sud, l'accident de la bordure SW du Francevillien. Ces accidents sont fréquemment relayés par des structures E-W à N110°, failles normales avec effondrement du compartiment nord (faille de Mikouloungou, de Kiéné et de la bordure sud du synclinal de M'Vengué). Dans la partie SE du bassin de Franceville, des anticlinaux et des synclinaux de direction NW-SE décrits par WEBER (1968) correspondent à des structures du socle en horsts et grabens.

II:1:5. Le gisement d'Oklo-Okélobondo

II:1:4:1. La carrière d'Oklo

Le gisement d'Oklo (Planche photographique I), situé à 5 km au sud de Mounana et à une vingtaine de kilomètres au nord de Moanda présente deux types de structures tectoniques (GAUTHIER-LAFAYE, 1986) :

- (1) une large flexure subméridienne orientée N10° qui borde l'est de la boutonnière de Mounana. Le flanc ouest s'appuie en contact faillé sur le socle. Elle affecte l'ensemble des gisements d'Oklo et d'Okélobondo, et est responsable du pendage moyen des couches du FA et FB de 30° à 60° vers l'est ainsi que du système de fractures N150° à N170°, auxquels peuvent être associées des flexures métriques à décamétriques. Dans le gisement d'Oklo, ce pendage est maximum (30 à 50°) vers le haut de la flexure et plus faible (10 à 30°) vers l'est. Cette flexure se poursuit vers le sud jusqu'aux secteurs de Lékédi et de M'Bersé avec un axe plongeant vers le sud amenant ainsi le contact FA-FB à une cote de plus en plus basse. Vers l'est, ses effets disparaissent pour laisser place à une disposition tabulaire à faiblement pentée des couches. Les gisements d'Oklo et d'Okélobondo se situent tous deux au sommet de cette flexure.

- (2) des plis secondaires orientés N60° responsables de la structuration en une série crochon, dôme et dressant au Nord de la carrière et cuvette au Sud.

- (3) des fractures majeures orientées N150 à 170° verticales. Elles traversent toutes les structures et donc, découpent les grès du FA en lanières ondulées.

Les différentes zones de réaction (de 1 à 16) sont réparties le long du flanc ouest de la carrière (Figure II-3).

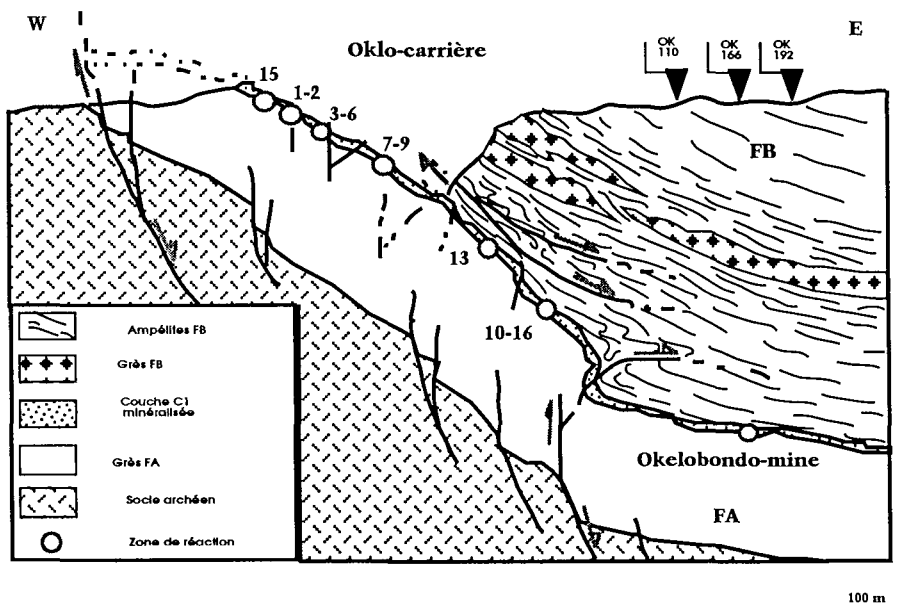


Figure II-3 : Coupe E-W des secteurs Oklo-carrière et Okélobondo-mine avec projection des zones de réaction aux différents niveaux (modifiée d'après HASSENFORDER et al., 1994).

La fracturation affectant ces structures se compose de deux types :

- (1) les fractures orientées N160 à 170° verticales. Elles sont en général majeures et les plus tardives car elles traversent toutes les structures. Des mouvements dextres avec effondrement du compartiment Est leur sont associés. Ces fractures sont à rattacher à l'épisode de flexuration subméridien responsable du pendage moyen des couches de 30 à 40° vers l'est.
- (2) les fractures liées aux structures d'axe N60°, affectant donc des plis plus serrés que la flexure subméridienne, qui se répartissent en quatre systèmes orientés N0 à 170° pour les fractures diagonales gauches (Dg) très fréquentes, N100 à 110° pour les fractures diagonales droites (Dd), N60° pour les fractures longitudinales (L) porteuses de stries horizontales senestres et peu marquées et N140° pentée de 60° vers le SW pour les fractures transversales (T) peu marquées.

Des flexures analogues peuvent se rencontrer à toutes les échelles métriques à décamétriques. Dans certains cas, elles amènent les couches à la verticale et induisent une fracturation parallèle à leur axe. Cette flexuration s'accompagne en général de glissements sur couches et de mouvements à composante horizontale dextre marqués par des stries sur fractures ou par des plis à axes verticaux.

Dans l'environnement de la couche C1 (*cf. II:4:2.*), les réacteurs se situent principalement dans des couloirs de cisaillements dont les limites sont commandées par les différents systèmes de fractures à remplissage quartzeux associés au dôme.

II:1:4:3. La mine d'Okélobondo

Le secteur d'Okélobondo est situé au sud de la carrière d'Oklo et en profondeur (*Figure II-3*). La distinction entre ces deux zones est principalement due à l'historique de leur découverte : à Okélobondo, aucune zone de réaction *sensu stricto* n'avait été observée jusqu'au creusement d'une galerie OD8 atteignant plusieurs zones d'appauvrissement en ²³⁵U reconnues par sondages, notamment OK84bis. La minéralisation à Okélobondo appartient à la même enveloppe minéralisée que Oklo.

La structure souple la plus remarquable rencontrée est un pli (Planche photographique III) qui a été recoupé dans les galeries OD 11, OD 15 et le fût H. Ce pli est considéré comme conique plongeant vers l'Est-Sud-Est (LEDEE, 1991). Deux grandes familles de failles subverticales la première orientée N130-150°, la seconde orientée N10-20° ainsi qu'une fracturation hydraulique subhorizontale se distinguent au niveau de ce pli (LEDEE, 1991). Une quantité importante de fractures subverticales découpent en échelon les bancs gréseux. Elles sont essentiellement colmatées par du quartz. La microfracturation hydraulique est marquée par la présence d'un réseau dense de microfilonnets de calcite guidés par les contacts stratigraphiques entre bancs gréseux et interbancs pélitiques (Planche photographique II).

II:1:6. Le gisement de Bangombé

Le gisement de Bangombé (Planche photographique I) contient des minéralisations uranifères localisées au contact des grès du FA supérieur avec les pélites FB. Ce contact décrit une très large voussure antiforme d'axe N-S à NE-SW à plongement N à NE. Les couches de grès du FA s'enfoncent progressivement sous les pélites FB sous le plateau manganésifère de Bangombé suivant un pendage de 10 à 20°. Cette voussure est recoupée par la faille normale NW-SE pendant vers le NE de Bangombé-Mambala qui présente un rejet vertical de 400 m (Figure II-4). Les indices uranifères les plus importants sont rencontrés au sommet d'une petite structure anticlinale, sur le flanc ouest de la voussure kilométrique N10°, d'axe NW-SE subparallèle à la faille de Bangombé-Mambala. Des fractures parallèles à cet anticlinal affectent les grès. D'anciens sondages présentent de fortes concentrations en uranium liées à ce type de fractures. La minéralisation se situe alors dans un grès très fracturé et rubéfié. Les fractures dans ce grès silicifié sont remplies de quartz et d'hématite (Figure II-5). Souvent, les grès minéralisés sont affectés par de la fracturation hydraulique qui conduit à la formation des filonnets plurimillimétriques de calcite subconcordants sur les plans de stratification comme. Les pélites noires sont aussi fracturées. Ces fractures sont remplies d'hématite, sulfures et produits blancs (Figure II-5).

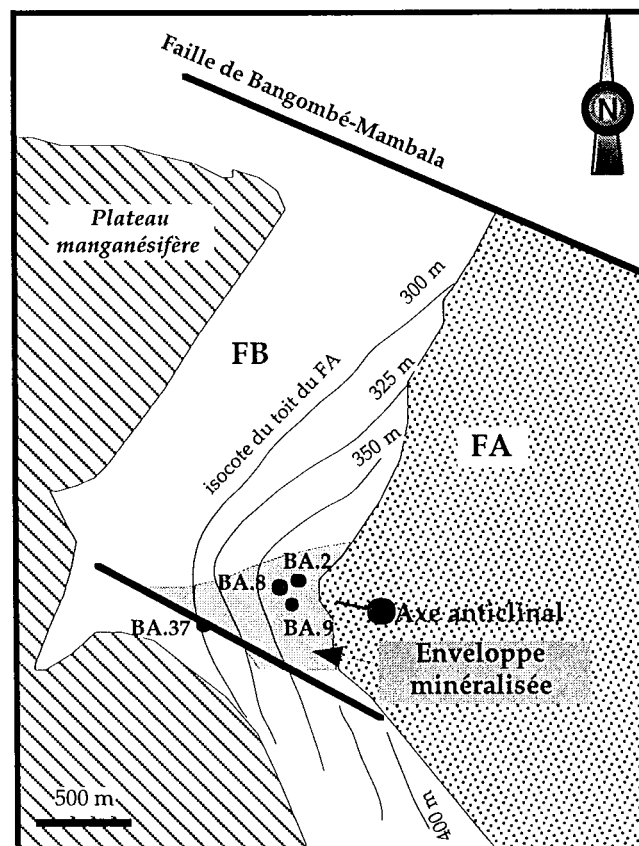


Figure II-4 : Carte géologique du secteur de Bangombé (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

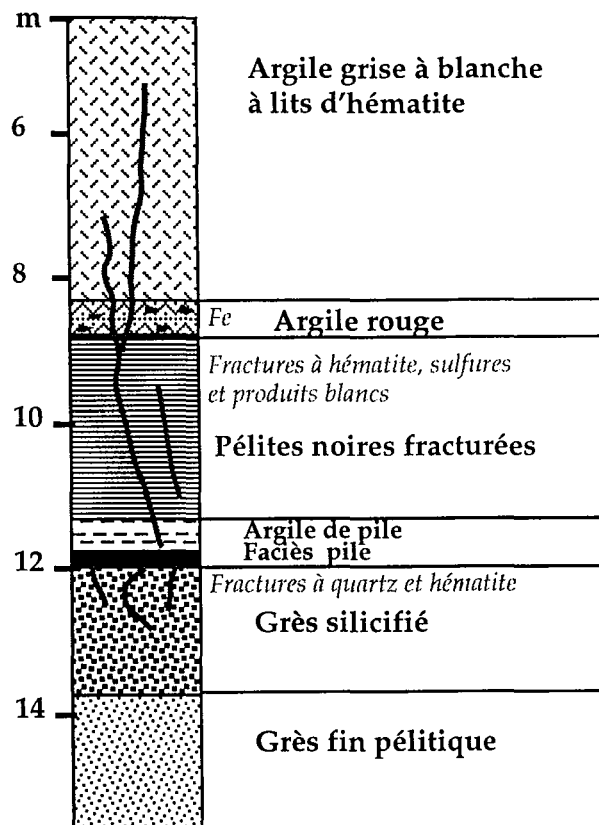


Figure II-5 : Colonne stratigraphique type BAX.3 (modifiée d'après document CEA).

II:1:7. Chronologie de la fracturation

Le dispositif faillé d'Oklo-Okélobondo serait le résultat d'une double structuration distensive sur les grès du mur de la couche C1, notamment au niveau du parement ouest de la carrière (HASSENFORDER *et al.*, 1994). La répercussion de ces structures dans les pélites FB est faible, car la structuration disparaît déjà vers le haut des grès, à la base des pélites.

La première étape distensive D1, anté-flexuration régionale, se caractérise par des failles normales subverticales majeures, NW-SE et SW-NE, à mouvement longitudinal différentiel et quelques directions de failles E-W voire N-S mineures associées aux précédentes. Les failles E-W à faible rejet vertical sont parfois reprises en décrochement, en association avec les glissements couche sur couche. Le réseau très serré de failles majeures et E-W mineures, bréchifiant les gros bancs gréseux, se retrouve enroulé dans les structures postérieures type dressant liées à l'épisode de flexuration. Le champ distensif montre un σ_1 en position verticale et une direction d'extension σ_3 voisine de E-W (Figure II-6).

La deuxième étape distensive D2 est la flexuration régionale, créant un couloir régional sub-méridien de plusieurs centaines de mètres de largeur. L'axe de flexuration régionale est orienté N10°. Le mouvement flexural bascule les structures préexistantes vers l'est, de façon rigide pour les grès du FA et de façon plus souple pour le haut de la formation et les pélites FB avec

inversion tectonique sur des crochons préexistants et déclenchement de glissements couche sur couche, ceux-ci favorisant une désolidarisation de l'ensemble pélitique FB. Cette deuxième phase tectonique est le moteur du remplissage de calcite fibreuse dans les joints subhorizontaux situés dans les interlits pélitiques (15-20 cm d'épaisseur). Cette structuration réactive les fractures N-S et NE-SW du dispositif existant lors de la première phase D1 et crée des ondulations de direction oblique, telles que le dôme de la partie nord de la carrière. Les fractures fonctionnent en effondrement différentiel (en marche d'escalier) avec des rejets d'échelle métrique à pluri-décamétrique.

Ces structures disparaissent progressivement vers le haut, à la base des pélites FB dont la disposition devient plus régulière avec un pendage moyen à faible vers l'Est. Elles laissent la place à des traces de déformation souple dans les premières dizaines de mètres de la formation FB, cantonnées à des niveaux décimétriques à métriques, subparallèles au litage sédimentaire. Ces traces s'expriment par des plis associés à des glissements discontinus plans sur plans de litage. L'orientation des stries et l'éventail de dispersion des axes de plis déterminent une direction de transport tectonique de la masse pélitique vers l'Est ou l'Est-Sud-Est dans un processus de glissement tangential. Ce glissement tangential se replace dans un contexte distensif lié à la flexuration et dans des comportements différents des deux ensembles sédimentaires FA plus rigide que FB.

La troisième étape décrochante D3 est liée à une direction de raccourcissement subhorizontale N-S à N30°. Le champ décrochant correspond à un σ_2 en position verticale et une direction de raccourcissement σ_1 comprise entre N20°-N30° pour Oklo et plus proche de N-S pour Okélobondo Nord. Cette phase D3 est tardive et affecte un ensemble rocheux préfracturé soumis à un nouvel état de contraintes après celui du régime distensif. Les déplacements sur les fractures préexistantes restent de faible ampleur et influencent très peu le dispositif régional. Ces différentes familles de fractures préexistantes sont utilisées en plans de décrochement. Les familles de fractures les plus régulièrement réactivées, portant les marqueurs cinématiques les plus nets sont les familles transverses : NW-SE, réactivées en dextre et SW-NE, réactivées en senestre. Les fractures N-S peuvent elles aussi être réactivées en décrochements dextres ou senestres ou en ouvertures à remplissage quartzeux.

La mise en place des filons de dolérite N-S ainsi que leurs ramifications sub E-W a provoqué aussi une activité tectonique cassante, mais de plus faible ampleur.

Les principales directions contrôlant le dispositif final sont déjà présentes, sous différentes formes, avant l'étape de flexuration (HASSENFORDER *et al.*, 1994). Elles caractérisent une évolution précoce dans laquelle on distingue à la fois des structures distensives et des microstructures, telles les fentes parallèles au litage et la pseudo-bréchification des bancs gréseux, montrant l'intervention d'un épisode de fracturation hydraulique. L'événement minéralisateur et les réactions de fission sont donc précoces dans l'évolution structurale. Ils sont synchrones de la

principale phase distensive D2. La dernière phase décrochante déforme et recoupe les amas minéralisés et les réacteurs.

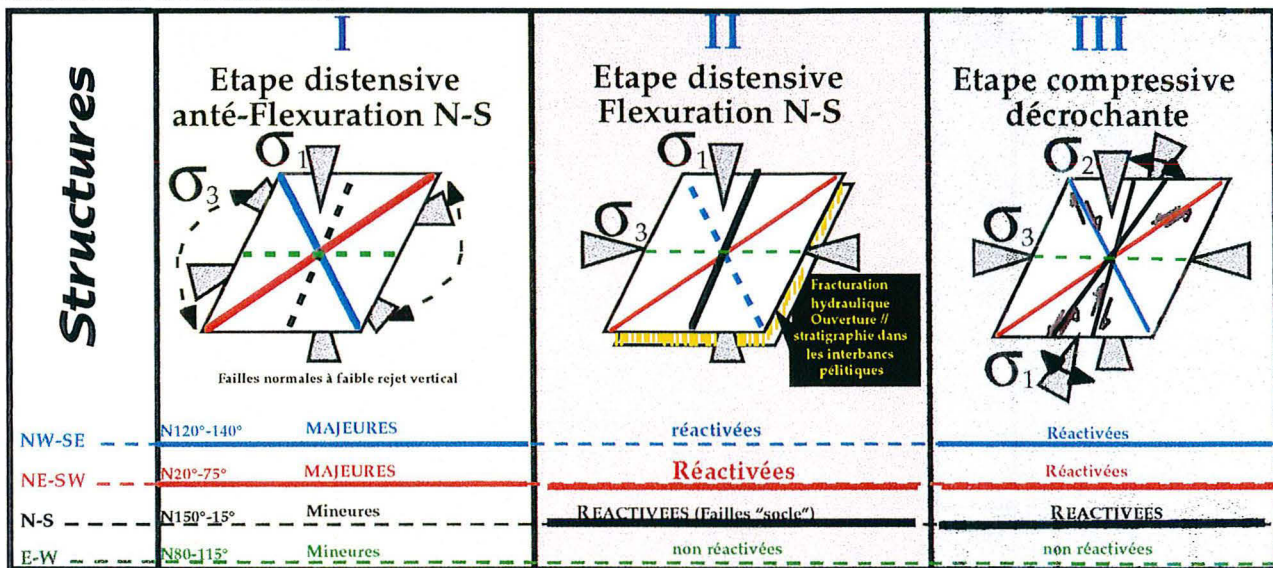


Figure II-6 : Schéma de l'évolution structurale des contraintes et des systèmes faillés associés (modifié d'après HASSENFORDER et al., 1994).

Les quatre systèmes de fractures Dg (N-S), Dd (E-W), T (NW-SE) et L (NE-SW), ainsi que les fractures N-S associées à la flexure subméridienne, largement observés dans la carrière d'Oklo, ne s'expriment pas avec la même intensité dans tous les niveaux de la couche C1. Ils sont essentiellement marqués dans les niveaux de grès moyens à grossiers silicifiés où ils provoquent la rupture de la roche suivant un débit prismatique. Dans les niveaux conglomératiques, plus hétérogènes, leur fréquence diminue, et les déformations cisailantes dominent. Les cisaillements affectent exclusivement les niveaux gréseux hétérogènes (grès conglomératiques et conglomérats) du C1, ainsi que les joints argileux intercalés dans les bancs de grès.

II:2. Contexte stratigraphique

Le bassin sédimentaire de Franceville est un maillon de tout un ensemble de bassins en chapelets d'âge protérozoïque inférieur. Les sédiments remplissent un fossé d'effondrement intracratonique (WEBER, 1968) montrant une structure en grabens. Le bassin est recouvert dans sa partie orientale par les formations horizontales d'âge mésozoïque de la cuvette congolaise. A l'ouest, le système intermédiaire (série sédimentaire en continuité avec le Francevillien) et la zone mobile de l'Ogooué (ensemble métamorphique) forment les limites du bassin.

II:2:1. La série francevillienne et son contexte géodynamique

C'est dans le bassin de Franceville que la série sédimentaire francevillienne non métamorphique d'âge protérozoïque inférieur a été définie. Elle est constituée par un ensemble

sédimentaire décrit par WEBER (1968) comme une succession de cinq formations sédimentaires indexées FA, FB, FC, FD et FE (*Figure II-7*).

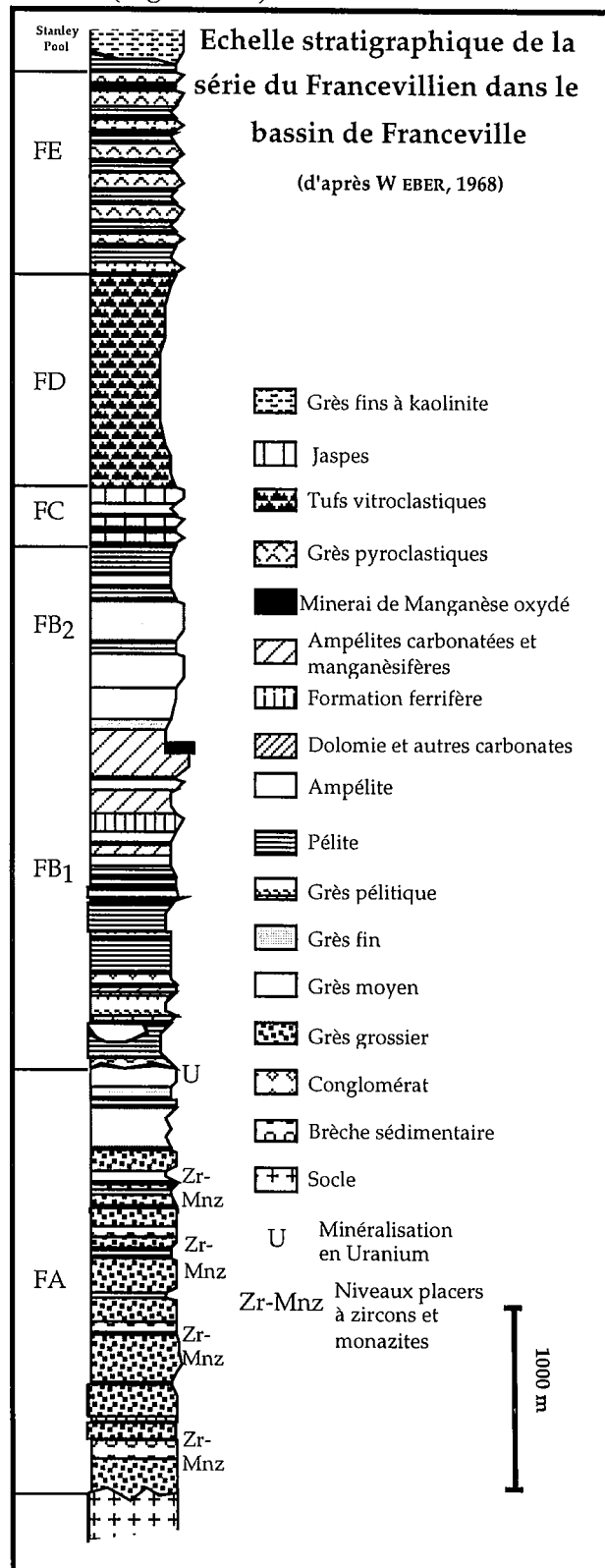


Figure II-7 : Colonne stratigraphique de la série francevillienne dans le bassin de Franceville (d'après WEBER, 1968).

Depuis le bas de la série vers le haut, on trouve successivement : (1) un remplissage syntectonique du bassin débutant par la formation du niveau **FA** (500-1000 m) caractérisé par des dépôts continentaux grés-conglomératiques d'origine fluvio-deltaïque, (2) la formation **FB** (750 m) qui constitue la première série transgressive marine du cycle sédimentaire francevillien dans le Protérozoïque Inférieur du Gabon, subdivisée en deux sous-unités **FB₁**, à épisode pélitique et ampélitique, et **FB₂** composée essentiellement de grès massifs isogranulaires formant cartographiquement de grands corps gréseux oblongs de direction NNO-SSE (AZZIBROUCK-AZZILEY, 1986), (3) une sédimentation chimique de jaspe **FC**, dépôt siliceux d'origine volcanique de 40 m de puissance recouvrant uniformément tous les faciès sous-jacents, tendant à déborder sur le socle granitique et marquant la fin des dépôts détritiques, (4) la formation **FD** (30-110 m de puissance) constituée essentiellement d'ampélites, de shales noirs assez siliceux, très riches en matière organique et dépourvus de matériel détritique (quartz, micas, ...) intercalée avec des cinérites et des tufs vitroclastiques et (5) les épandages tardifs de grès supérieur (formation **FE**, 100 m de puissance) marquant à la fois un retour à une sédimentation détritique du milieu et à une phase ultime de comblement du bassin.

La configuration actuelle du bassin de Franceville est le résultat de quatre phases (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1984) : (1) une phase de formation responsable de la subsidence, (2) une phase d'effondrement qui marque la fin de la sédimentation du niveau FA, (3) une phase de comblement qui s'observe par un remplissage de dépôts marins de la formation FB avec un enrichissement de matière organique et (4) une phase d'extension et de subsidence généralisée (WEBER, 1968).

II:2:2. Géochronologie de la sédimentation

Les seules datations de la sédimentation sont issues d'analyses isotopiques effectuées sur un complexe volcanique alcalin situé dans le bassin d'Okondja (*Figure II-1 ; Tableau II-3*). Cette formation intrusive de N'Goutou recoupe la formation FA. Elle est interstratifiée dans les ampélites de la base du FB (CHOUBERT, 1937). Elle date donc la limite stratigraphique entre les formations FA et FB.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
F1	2143 ± 143	Limite stratigraphique FA-FB	Isochrone roche totale Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
F2	2143-1700	Limite stratigraphique FA-FB	Isochrone minéraux Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)

Tableau II-3 : Synthèse géochronologique de la sédimentation.

Les âges obtenus correspondent à la mise en place des roches volcaniques (passage de la température de fermeture du système Rb/Sr, 550-650°C en roche totale ; THÖNI, 1985). L'âge

F1, 2143 Ma en dépit de sa marge d'erreur élevée, est interprété comme étant l'âge de la limite stratigraphique entre les formations FA et FB. Les âges fournis en F2 sont très dispersés. Ils reflètent des remobilisations isotopiques liées à l'histoire diagénétique du bassin (BROS, 1993).

II:3. Histoire diagénétique précoce

II:3:1. Les diagenèses minérales

Les caractères minéralogiques des sédiments gréseux du bassin de Franceville indiquent l'existence de phénomènes diagénétiques profonds qui se manifestent par le développement d'un ciment et l'apparition de phases minérales néoformées. La nature des ciments est caractérisée par des zones silicifiées, carbonatées et argileuses. La diagenèse se manifeste par des phénomènes de désilicification et de resilicification des grains détritiques de quartz. Les grains détritiques de quartz présentent soit des figures de corrosion soit des auréoles de nourrissage de quartz. La diagenèse argileuse correspond à des phénomènes d'illitisation et de chloritisation principalement issus des produits de dissolution des feldspaths. Les données microthermométriques des inclusions fluides sur les nourrissages de quartz et les ciments dolomitiques des grès du FA aboutissent toutes à un enfouissement maximum à 4000 m (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). C'est à ce niveau d'enfouissement que l'illitisation a eu lieu. Cette réaction permet la libération de silice, alors disponible pour silicifier les grès. Les minéraux mineurs sont des sulfates (barytine et anhydrite), sulfures (pyrite, chalcopyrite, galène), oxydes de fer-titane et matière organique qui induisent une zonéographie de couleurs dans la formation FA (*Figure II-8*). Le faciès rouge est localisé au centre du bassin et se matérialise par la présence d'hématite entre les grains détritiques de quartz dans une matrice illitique, les faciès verts ou noirs occupent des positions structurales "hautes" par rapport aux faciès oxydés riches en illite et/ou chlorite.

Les transitions entre ces faciès sont discordantes sur le plan de stratification et reflètent des fronts redox acquis pendant la diagenèse (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a). Les phases fluides à caractère oxydant circulant à des stades précoces dans les grès du FA sont à l'origine de la coloration rouge sous l'effet de la compaction. Cette oxydation presque toujours présente à la base du FA recoupe les stratifications dans les zones supérieures. La couleur rougeâtre des grès du FB est liée à la présence d'hématite et résulte d'une oxydation diagénétique (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1996). L'origine du front réducteur est à rechercher dans l'évolution diagénétique des matières organiques des niveaux réduits du FA et dans la migration des fluides à potentiel réducteur associés aux hydrocarbures générés par la matière organique sous l'effet de la compaction (GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

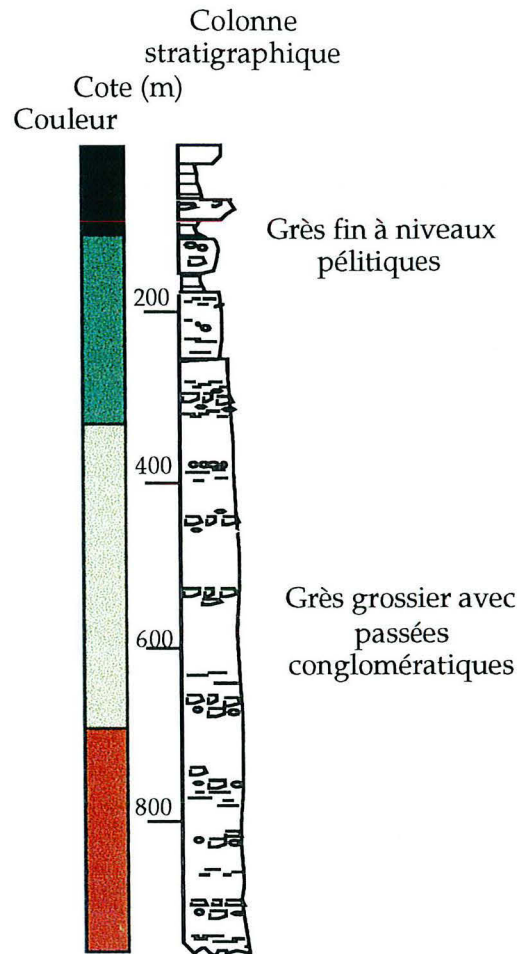


Figure II-8 : Zonéographie des couleurs dans le sondage BA.2 : relations avec les milieux de dépôt (modifié d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

II:3:2. La diagenèse organique

Les connaissances acquises sur les matières organiques du bassin de Franceville proviennent principalement des travaux effectués par VANDENBROUCKE *et al.* (1978) ; ROUZAUD (1979) ; CORTIAL (1985) ; GAUTHIER-LAFAYE (1986) ; CORTIAL *et al.* (1990) et NAGY *et al.* (1991). Le but de ces études était d'évaluer le potentiel pétrologène et l'évolution dans le temps des matières organiques. La matière organique est noire et lustrée. Toutes les matières organiques sont soufrées (quelques % en poids) (MENET-DRESSAYRE, 1992). A Oklo, les matières carbonées sont de deux types : (1) dispersées dans les pélites du FB ou (2) sous forme de bitumes fréquemment associés à la minéralisation dans la partie supérieure du FA.

CASSOU *et al.* (1975) a mesuré des pouvoirs réflecteurs de l'ordre de 1,7 %, correspondant au stade diagenétique antérieur aux anthracites, sur des matières organiques associées aux faciès pélitiques. L'ensemble des hydrocarbures piégés appartient à la fraction gazoline (C_1 à C_8) et le méthane représente toujours plus de 90 % des gaz piégés.

La Figure II-9 donne la répartition du carbone organique total (COT) sur toute la colonne stratigraphique dans le bassin de Franceville.

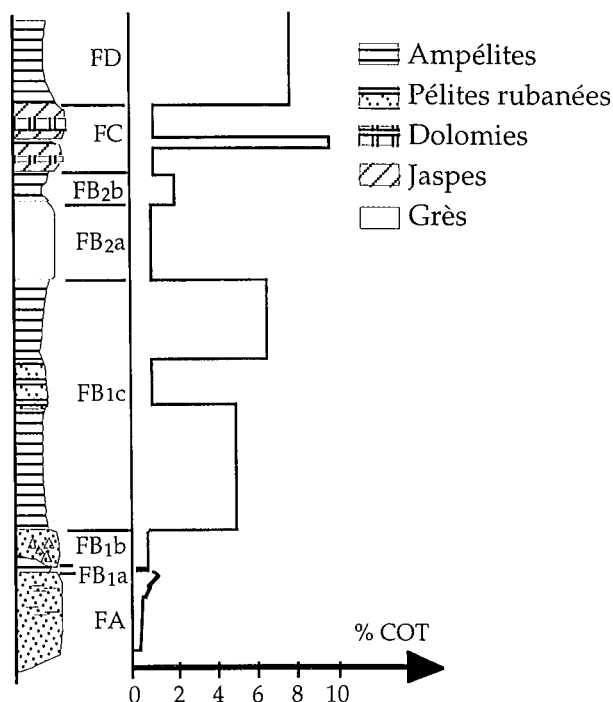


Figure II-9 : Répartition du carbone organique total dans la colonne stratigraphique du Francevillien (d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

Les teneurs en COT dans la formation FA sont très faibles et caractéristiques de bitumes stériles (matière organique migrée correspondant à d'anciens hydrocarbures) (CORTIAL, 1985). Ces bitumes ont migré par les fractures dans un milieu perméables gréseux. En général, ils sont liés à un épisode de silicification. Les teneurs en carbone dans les formations FB, FC, FD ampélitiques sont très élevées (5 à 15%). Ces formations contiennent des kérogènes (matière organique synsédimentaire). Elles sont donc l'équivalent de roches mères ou réservoirs à génération d'hydrocarbures (kérogènes transformés en bitume) (CORTIAL, 1985 ; CORTIAL *et al.*, 1990).

VAN DER BROUCKE *et al.* (1978) définissaient par pyrolyse un niveau élevé d'évolution des kérogènes d'Oklo mais ne notaient pas de relation étroite entre la teneur en carbone organique et la teneur en uranium. Ils présentaient néanmoins certaines modifications des kérogènes d'Oklo à proximité des réacteurs, se traduisant par une élévation du rapport O/C et de la teneur en hydrogène. ROUZAUD (1979) mettait en évidence des complexes organo-uranifères associés aux matières carbonées d'Oklo. La Figure II-10 visualise leur maturité dans le diagramme de VAN KREVELLEN reportant le rapport H/C en fonction du rapport O/C. On constate que le rapport H/C est très faible pour des rapports O/C variables. Il ressort également que les bitumes liés à l'uraninite (UO₂) sont plus oxydés que dans les autres contextes.

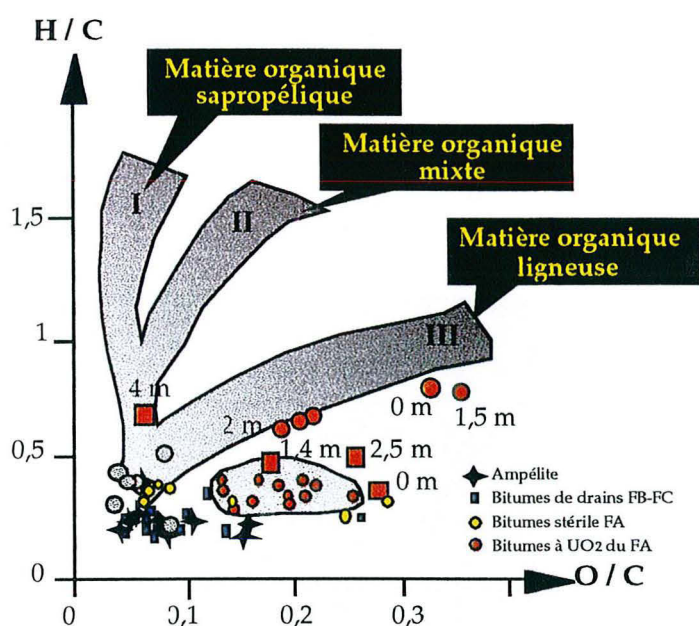


Figure II-10 : Diagramme de VAN KREVELEN des matières organiques des gisements d'uranium d'Oklo : Représentation des différents types de kérogènes dans les formations du bassin de Franceville. Evolution des rapports O/C en fonction de la distance au réacteur. Les points gris représentent les échantillons éloignés des zones de réaction, les points rouges les échantillons proches des zones de réaction (d'après VANDENBROUCKE et al., 1978 et ROUZAUD, 1979 repris dans SAVARY, 1995) (d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

La matière organique joue un rôle important à Oklo car elle entre en jeu à tous les stades de l'histoire géologique, diagenèses, minéralisation uranifère et réactions de fission. Les changements de structure de la matière organique sont liés à ces différents événements. Cinq groupes de matières organiques ont été différenciés par HOLLIGER et LANDAIS (1994) sur des critères de teneur en uranium, de morphologie et de texture des bitumes et des inclusions d'uraninite, de conditions d'oxydation et de maturité. Les cinq types de bitumes sont :

- (1) des bitumes massifs fortement minéralisés avec de petites inclusions d'uraninite, de galène et de chlorite avec des reliques de grès. Deux types d'uraninite sont présents dans les bitumes, (1) sous forme d'agrégats bréchifiés, de fragments isométriques ou peu allongés et (2) en remplissage de fissures avec la chlorite. Le premier type représente une uraninite passivement transportée par les bitumes et le second type représente la précipitation d'uraninite dans des fissures post-solidification des bitumes.

- (2) des agrégats de bitumes inclus dans une matrice chloriteuse du faciès "argile de pile".

- (3) des bitumes noirs de brèches fortement chloritisées et carbonatées.

- (4) des bitumes piégés dans les espaces intergranulaires de grès minéralisés. Les uraninites sont fréquemment silicifiées et partiellement remplacées par la coffinite.

- (5) des bitumes faiblement ou non minéralisés avec des reliques de grès.

La composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du carbone des matières organiques des formations FA, FB, FC est de plus en plus négative quand on monte dans la colonne stratigraphique (Figure II-11). Cette évolution traduit un transfert par jeu de failles des hydrocarbures entre le sommet de la formation FA et la base ampélique de la formation FB servant de "roche mère". L'exemple typique est observé dans la carrière d'Oklo où la formation FB est en contact avec la couche C1 par l'intermédiaire de failles.

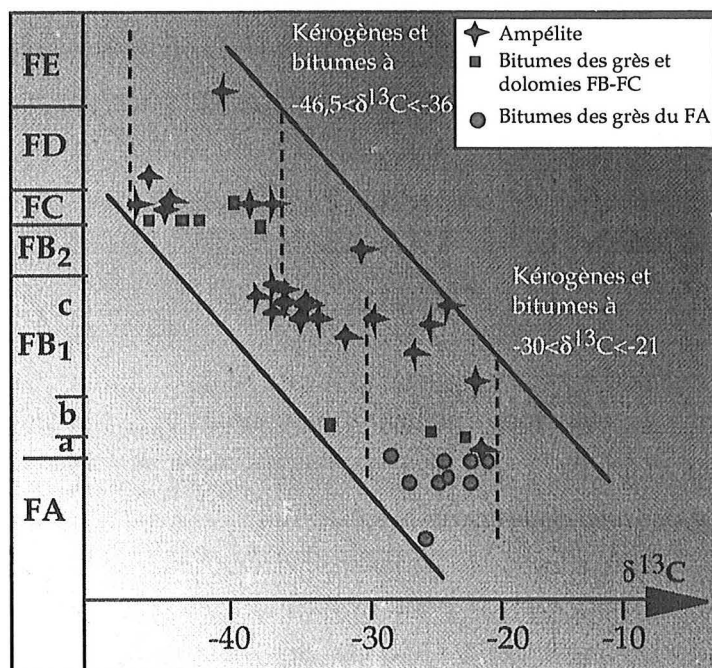


Figure II-11 : Evolution isotopique du carbone des kéroghènes et bitumes dans les formations du Francevillien (d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

II:3:3. Géochronologie relative et absolue des épisodes diagénétiques

Les datations ont été effectuées essentiellement par BONHOMME *et al.* (1982) et BROS (1993) grâce à l'utilisation des méthodes Rb/Sr et K/Ar appliquées essentiellement sur des fractions argileuses de roches de la formation FB. L'unique âge isochrone T3 de 1874 Ma interprété comme l'âge "moyen" du dernier événement diagénétique majeur aurait affecté tous les minéraux argileux (BONHOMME *et al.*, 1982). La similitude entre les âges obtenus sur les argiles diagénétiques du bassin de Franceville et T3 (Tableau II-2) montre que les argiles ont enregistré les effets de la phase tectonique D3 (répercussion de la phase T3 de la zone mobile de l'Ogooué). Les trois âges A1-A2-A3 obtenus sur des fractions argileuses du FB (Tableau II-4), identiques dans la marge d'erreur, datent un événement diagénétique précoce dans l'histoire thermique du bassin atteignant le niveau de la catagénèse (fenêtre à huile). La cristallisation des argiles

néoformées dans les ampélites FB est donc synchrone de la maturation du kérogène et de la production d'hydrocarbures liquides. Le début de la production d'hydrocarbures liquides correspond à des conditions 50°C-1000 m (TISSOT et WELTE, 1978), puis la production d'acides organiques par dégradation thermo-catalytique de la matière organique, l'altération des feldspaths détritiques aboutissant à l'illitisation se réalisent dans des conditions plus sévères 80-100°C correspondant à des profondeurs comprises entre 1800 et 2200 m (BROS, 1993). La migration des hydrocarbures dans les grès du FA est contemporaine des silicifications diagénétiques (inclusions de bitumes dans les nourrissages de quartz ; GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

Les âges des fractions les plus grossières correspondent à la fermeture du système K/Ar vers 160°C (température de fermeture des illites de taille comprise entre 2 et 6 μm ; BROS (1993)). D'après BONHOMME *et al.* (1982) et BROS (1993), ces âges correspondent à une réouverture tardive des systèmes Rb/Sr et K/Ar engendrée par des circulations diagénétiques tardives, aux environs de 1890 Ma, postérieurement au fonctionnement des réacteurs nucléaires, qui affectent tout le bassin de Franceville (BROS, 1993). Postérieurement à cet événement, les couples K/Ar et Rb/Sr montrent des rajeunissements, notamment pour les âges de la fraction inférieure à 0,2 μm (âge C5 en Rb/Sr et âge C11 en K/Ar). Les âges obtenus par isochrones K/Ar (ou Rb/Sr) diminuent avec la granulométrie des argiles car les rééquilibrages et les néoformations argileuses affectent plus intensément les fractions les plus fines. Les âges les plus significatifs de la fin de la diagenèse correspondent donc aux fractions inférieures à 0,2 μm . BROS (1993) attribue ces rajeunissements à une lente diminution de la température de blocage de l'Ar à granulométrie décroissante. Les deux températures de blocage du système K/Ar respectivement vers 150°C dans les fractions 0,4-2 μm et 100°C dans les fractions inférieures à 0,2 μm permettent d'envisager que les fractions illitiques ont enregistré une remontée des ampélites de 3300 m à 2200 m de profondeur, en considérant un gradient géothermique de 45°C/km. Les âges significatifs de cette remontée correspondent à des âges de refroidissement des sédiments après la diagenèse. Ce scénario proposé par BROS (1993) implique que le comportement de l'Ar dans les fractions illitiques ne dépendrait que de l'ambiance thermique du bassin (gradient géothermique). Le système Rb/Sr des minéraux argileux a également été réouvert. Les quelques âges mesurés (C4 et C5) par BONHOMME *et al.* (1982) sont rajeunis comparativement à l'âge isochrone de 1874 Ma rapporté à l'événement diagénétique majeur. Les fractions inférieures à 0,2 μm sont restées ouvertes après 1874 Ma. La fermeture du système Rb/Sr des argiles s'est faite jusqu'à 1700 Ma pendant le refroidissement de la série.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
A1	2099 ± 115	Néoformations chlorite-illite Ampélites FB (Bangombé)	Isochrone argiles (<0,2µm) Sm/Nd	BROS (1993)
A2	2070 ± 70	Néoformations chlorite-illite Ampélites FB (Bangombé)	Isochrone argiles (<2µm) Sm/Nd	BROS (1993)
A3	2036 ± 79	Néoformations chlorite-illite Ampélites FB (Bangombé)	Isochrone argiles (0.2- 0,4µm) Sm/Nd	BROS (1993)
C0	1947	Effets Phase T3 Pélites vertes FB	Isochrone pélites (2- 10µm) Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
C1	1875 ± 30	Effets Phase T3 Pélites vertes FB (Okélobondo)	Isochrone pélites (<2µm) Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
C2	1867 ± 78	Effets Phase T3 Pélites vertes FB (Bangombé)	Isochrone pélites (<2µm) Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
C3	1843 ± 42	Effets Phase T3 Pélites vertes FB	Isochrone pélites (<2µm) K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
C4	1700	Effets Phase T3 Pélites vertes FB	Isochrone pélites (<0,2µm) Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
C5	1919	Effets Phase T3 Pélites FB	Isochrone pélites (0,2- 2µm) Rb/Sr	BROS <i>et al.</i> (1991)
C6	1893 ± 55	Effets Phase T3 3 Ampélites FB (BA.30bis)	Isochrone pélites (<2µm) Rb/Sr	BROS (1993)
C7-	1740 ± 38 et	Effets Phase T3	Isochrone pélites (<0,2	BROS (1993)
C10	1857 ± 45	Ampélites FB (BA.30bis-164 m)	à 2 µm) K/Ar	
C11-	1711 ± 40 et	Effets Phase T3	Isochrone pélites (<0,2	BROS (1993)
C13	1850 ± 45	Ampélites FB (BA.30bis-223 m)	à 0,8 µm) K/Ar	
C14-	1731 ± 38 et	Effets Phase T3	Isochrone pélites (<0,2	BROS (1993)
C16	1864 ± 42	Ampélites FB (BA.30bis-177 m)	à 0,8 µm) K/Ar	
C17-	1724 ± 35 et	Effets Phase T3 - Pélites vertes	Isochrone pélites (<0,2	BROS (1993)
C20	1905 ± 39	FB (GR.22-171.5m)	à 2µm) K/Ar	
C21-	1837 ± 38 et	Effets Phase T3 - Grès rouges FB	Isochrone pélites (<0,2	BROS (1993)
C24	1915 ± 41	(GR.15-376.7m)	à 2µm) K/Ar	

Tableau II-4 : Synthèse géochronologique des épisodes diagénétiques.

Les âges les plus anciens obtenus en K/Ar (1915 Ma, C24) sont cependant plus jeunes que les âges les plus anciens obtenus en Rb/Sr (1947 Ma, C1). Nous expliquons cette différence par : (1) l'âge C1 a été obtenu sur des fractions plus grossières et reflète probablement une meilleure

stabilité de ces fractions et (2) la température de fermeture du système Rb/Sr est plus élevée (supérieure à 300-400°C) que celle du système K/Ar dans des fractions argileuses de granulométrie identique. Ces âges anciens 1910-1950 Ma semblent donc correspondre à un stade précoce de remise en mouvement de fluides diagénétiques. De plus, l'âge le plus ancien, 1915 Ma obtenu par isochrone K/Ar, a été mesuré sur des grès rouges de la base du FB.

II:3:4. Migration élémentaire induite par les phénomènes diagénétiques

GAUTHIER-LAFAYE (1986) suggère l'existence de plusieurs phases de silicification diagénétiques rythmées par des hiatus marqués par des golfes de corrosion sur les cristaux de quartz détritiques et leurs nourrissages. Les conditions de cristallisation et de dissolution des quartz ne sont pas restées constantes pendant toute la durée de la diagenèse. RAIMBAULT *et al.* (1996) proposent un premier fluide enrichi en Zr, Y, Sc et U circulant dans les grès FA. Ce fluide permettrait un remplissage précoce et intense de la porosité des grès et permettrait la cristallisation d'apatites riches en terres rares, la néoformation de phases zirconsilicatées enrichies en U, Th sur les bordures d'anciens zircons accumulés dans des zones de dissolution des grès. Cette mobilité du zirconium correspond à une première phase de migration élémentaire dans l'histoire du bassin sédimentaire.

Des gouttelettes de bitumes sont présentes entre les grains détritiques et les auréoles de nourrissage à quartz, d'où une migration possible des huiles avec les fluides diagénétiques.

II:4. Les minéralisations

II:4:1. Le district minier de Franceville : les secteurs minéralisés d'Oklo-Okélobondo, Mounana, Boyindzi, Bangombé, Mikouloungou et Mabinga

Les secteurs minéralisés dans le bassin de Franceville sont réparti en trois principaux secteurs géographiques : (1) une zone de bordure de bassin, Mounana, avec les gisements (tous exploités) de Boyindzi (3 100 tonnes), de Mounana (5 700 tonnes), d'Oklo (17 300 tonnes) et d'Okélobondo (7 400 tonnes), (2) le plateau de Bangombé (région de Moanda) qui se situe en position intermédiaire avec le gisement de Bangombé (400 tonnes) non exploité et conservé et (3) la zone centrale de Franceville avec le gisement de Mikouloungou (4 700 tonnes) exploité, soit au total 38 600 tonnes d'U métal (*Figure II-2*).

La formation FA est considérée comme la formation source des minéralisations uranifères et un réservoir pour les hydrocarbures (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a). Elle joue alors le rôle de roche magasin. Les minéralisations uranifères sont localisées dans des structures pièges similaires à celles des pétroles, c'est à dire un réservoir poreux (grès grossier FA) délimité par une structure de type antiforme ou synforme (Oklo, Okélobondo) ou faille (Mikouloungou) (PFIFFELMANN, 1975). Les réserves avancées par la COMUF sont de l'ordre de 41 400 tonnes

d'U métal. GAUTHIER-LAFAYE (1986) estime le potentiel uranifère du bassin à 100 000 tonnes d'U métal. Il estime en outre que 3 millions de tonnes d'U ont été mobilisées par un processus de lessivage du niveau conglomératique de base du FA d'une puissance de 40 m, contenant en moyenne 10 ppm d'U initialement et en considérant toute la surface (3 000 km²) du bassin de Franceville.

II:4:2. Le gisement d'Oklo-Okélobondo

Découvert en 1968, le gisement d'Oklo a fait l'objet d'une première description par CHAUVET (1975). Il s'agit d'un gisement de la bordure SW du bassin de Franceville, à proximité de la remontée du socle granito-gneissique (boutonnière de Mounana). Ce gisement s'étend sur 900 m suivant une direction NS et 600 m selon une direction EW. La couche minéralisée à Oklo est en continuité avec celle d'Okélobondo. L'exploitation a été faite en mine à ciel ouvert et en mine souterraine. Elle est désormais noyée. L'essentiel de la minéralisation se situe dans un puissant niveau conglomératique (5 à 10 m) dénommé « couche C1 » située dans les derniers niveaux de la formation FA supérieure (GAUTHIER-LAFAYE, 1986) (Planche photographique I). Mondialement connu depuis 1972 du fait de la découverte des réacteurs de fission naturels qu'il renferme, il peut se classer dans la catégorie des gisements stratiformes, car l'essentiel des minéralisations est contenu dans la couche C1.

A la limite de son tiers sud, un filon de dolérite E-W recoupe la carrière d'Oklo (*Figure II-12*). Le pendage de la série sédimentaire est de l'ordre de 40°E dans la partie la plus superficielle du gisement pour décroître ensuite vers l'est et atteindre une valeur de 15 à 20°E.

II:4:3. Le gisement de Bangombé

Le gisement de Bangombé s'étend sur une grande superficie (1,5 km²) et se localise à faible profondeur (10-15 m sous la surface topographique). Il présente une teneur moyenne faible (inférieure à 0,1%) (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Il n'a pas été exploité. Quelques fortes accumulations locales ont été trouvées dans les sondages BA.2 et BA.37 renfermant de l'uranium normal puis dans les sondages BA.145 et BAX.3 qui correspondent à la dernière zone de réaction découverte. Les minéralisations uranifères sont également localisées au contact des grès du FA supérieur et des pélites FB (*Figure II-4*). Les grès moyens, parfois grossiers, minéralisés ont une épaisseur de 5 à 10 m et sont limités au mur par une puissante unité de grès fins à pélitiques noirs et au toit par les pélites du FB.

II:4:4. Dépôt d'uranium

Une interprétation génétique des dépôts d'uranium détaillée dans GAUTHIER-LAFAYE (1977 et 1986) prévoit différents stades de mise en place. Pendant la diagenèse primaire des argiles, les hydrocarbures et les solutions diagénétiques réduites associées ont migré dans les grès

du FA supérieur en utilisant des drains tectoniques. La concentration en uranium dans les couches supérieures de la formation FA a été réalisée par le lessivage du vieux socle cristallin (massifs du Chaillu et du Nord Gabon) ou du conglomérat basal de FA (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Sous l'effet des eaux oxydantes, l'uranium passe en solution sous forme U^{VI} . L'uranium a donc circulé dans des formations perméables du FA. La précipitation et la concentration se produisent lorsque sont réunies les conditions favorables, en l'occurrence un milieu rendu réducteur par la présence de matière organique (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989).

Les teneurs en UO_2 varient beaucoup depuis des teneurs faibles (0 à 0,5%) à élevées (10 à 15%) pour un minerai normal. Les teneurs sont surtout contrôlées par la puissance du réservoir. La teneur peut dépasser 30% pour les minerais ayant subi des phénomènes de fission nucléaire, mais alors la minéralisation se caractérise par des teneurs isotopiques appauvries en ^{235}U .

GAUTHIER-LAFAYE (1986) distingue trois types de minerais : (1) le minerai de **type (1)** ($U=0,4-1\%$). se présente sous forme de grès noir silicifié à nodules de matières organiques associées à de l'uranium, (2) le minerai de **type (2)** ($U=1-25\%$) correspond à un grès noir peu silicifié à tâches rouges d'oxyde de fer (hématite) et (3) le minerai de **type (3)** ou minerai de "**pile**" ($U=25-60\%$) lié aux phénomènes des réactions nucléaires où l'uranium se présente sous forme de cristaux d'uraninite dans une gangue essentiellement phylliteuse. GAUTHIER-LAFAYE (1986) a distingué deux faciès dans le minerai de type 3 en définissant les termes "faciès pile" et "faciès argile de pile".

II:4:5. Géochronologie des minéralisations

Les analyses isotopiques U-Pb de HAGEMANN *et al.* (1974) et LANCELOT *et al.* (1975) ont donné des âges compris entre 1800 Ma (M1) et 1780 Ma (M2) pour le premier dépôt de la minéralisation uranifère (*Tableau II-5*). Ces auteurs envisageaient déjà à cette époque une histoire complexe du plomb à Oklo (remobilisations récentes du plomb, mélange avec du plomb de composition isotopique anormale, issu d'uranium à teneur isotopique anormale) qui perturbe les âges mesurés. Pour estimer correctement l'âge de la minéralisation primaire en uranium, des échantillons non affectés par les réactions nucléaires ou par des épisodes hydrothermaux plus récents doivent être recherchés. Les deux mesures les fiables (malgré leur proximité des réacteurs) de la minéralisation primaire sont M4 et M5 (*Figure II-19*) à 2050 Ma, proposées successivement par DEVILLERS *et al.* (1975) puis GANCARZ (1978). Il faut toutefois noter que les échantillons analysés ont été prélevés à une distance de 2 à 8 m des réacteurs, distance trop faible si l'on considère que l'anomalie thermique des réactions nucléaires peut s'étendre jusqu'à 20 m (ROYER *et al.*, 1995).

RUFFENACH (1979), HOLLIGER (1991b) et BROS (1993) ont donné une nouvelle estimation de l'âge de la minéralisation en développant un calcul neutronique sur les produits de fission du

gisement. L'âge obtenu est en bon accord avec les âges les plus anciens acquis à partir des décroissances radioactives.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
M1	1800	Minéralisations Oklo	Discordia Minerais U/Pb	HAGEMANN <i>et al.</i> (1974)
M2	1780	Minéralisations primaires Oklo	Discordia Minerais du réacteur 2 U/Pb	LANCELOT <i>et al.</i> (1975)
M3	2050	Minéralisations primaires Oklo	Discordia Minerais près réacteur 2 U/Pb	DEVILLERS <i>et al.</i> (1975)
M4	2050 ± 30	Minéralisations primaires Oklo	Discordia Minerais près réacteur 1-6 U/Pb	GANCARZ (1978)
M5	2000	Minéralisations primaires Oklo	Calculs Lu/Gd sur uraninites et galènes	HOLLIGER <i>et al.</i> (1978 et 1989)

Tableau II-5 : Synthèse géochronologique de la minéralisation primaire en uranium.

II:5 Les réacteurs nucléaires naturels d'Oklo-Okélobondo et Bangombé

II:5:1. Localisation des réacteurs

Depuis 1972, seize zones de réaction ont été reconnues et étudiées à Oklo (zones 1 à 11 puis zones 13, 15 et 16) (*Figure II-12*). Les autres zones, détectées par sondages, se localisent dans la mine d'Okélobondo (OK84bis, *Figure II-12*) et dans la carrière de Bangombé (BA.145, *Figure II-13*). Ces zones de réactions n'affectent que des petites portions de la minéralisation uranifère. De plus, elles se localisent toujours dans une structure tectonique liée aux différents systèmes de fracturation affectant la minéralisation (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Cependant, certaines de ces structures peuvent résulter du fonctionnement des zones de réaction, de la dissolution des grès et de l'effondrement du toit.

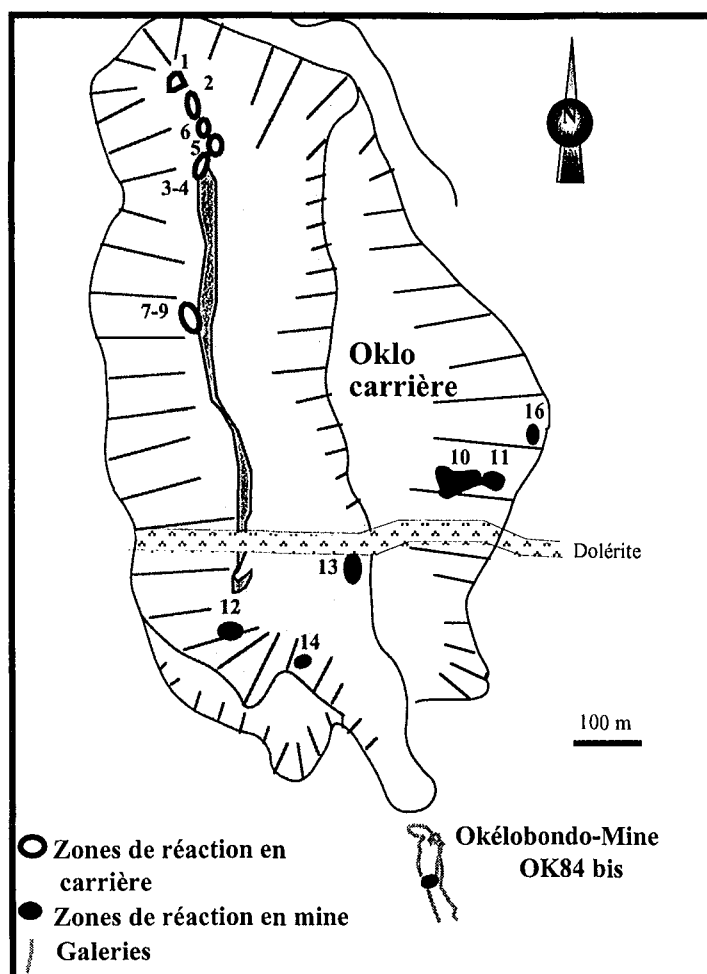


Figure II-12 : Carte de localisation des réacteurs dans le gisement d'Oklo-Okélobondo (modifié d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

II:5:2. Formation des zones de réaction

La minéralisation est contrôlée par les grandes structures tectoniques (drains tectoniques des fluides minéralisateurs). Les réacteurs se situent en général aux endroits où la minéralisation possède les teneurs les plus fortes (minerai de type 3) et donc souvent en bordure de ces fracturations majeures.

Les zones de réaction présentent une désilicification des grès minéralisés et une transformation des minéraux argileux sous l'action de circulations hydrothermales induites par les réactions nucléaires (GAUTHIER-LAFAYE, 1977 ; GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1978 ; TCHIBENA-MAKOSSO, 1982 ; GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Les fortes températures des fluides, qui régnaient au niveau des réacteurs ont favorisé la recristallisation d'uraninite dans le faciès "pile". Ainsi, les circulations de fluides induites par le fonctionnement des réacteurs sont susceptibles de créer les conditions nécessaires (contrôle de l'apport d'uranium, augmentation des teneurs des

minerais par phénomène de désilicification) pour atteindre la criticité et ce, de proche en proche (NAUDET, 1991).

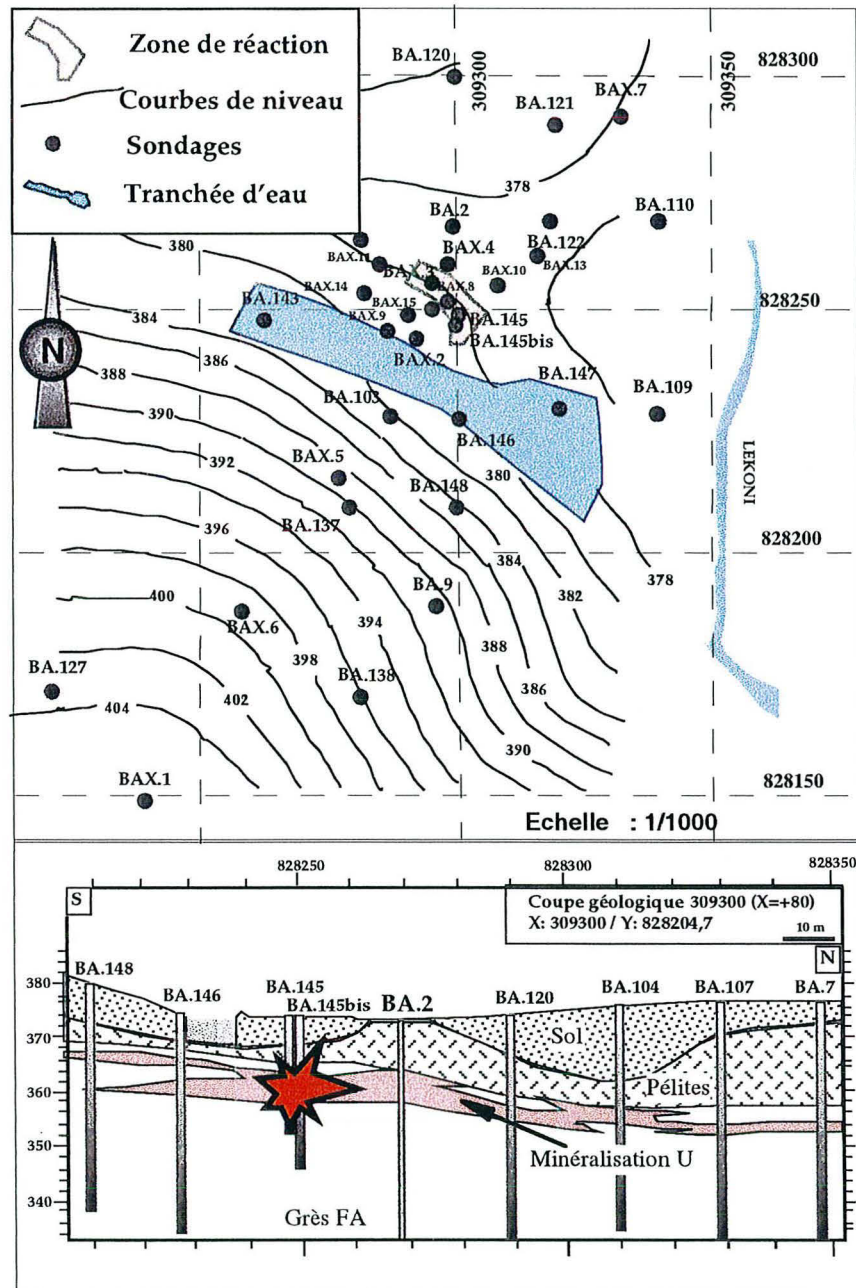


Figure II-13 : Carte et profil de localisation du réacteur dans la carrière de Bangombé (d'après BROS et GAUTHIER-LAFAYE, 1997).

II:5:3. Fonctionnement des réacteurs

L'uranium naturel a une masse atomique de 238,03 et est représenté essentiellement par trois isotopes : l'uranium 235 (^{235}U), l'uranium 238 (^{238}U) et l'uranium 234 (^{234}U). Les isotopes

^{235}U et ^{238}U sont les pères de deux familles radioactives dont les produits finaux stables sont respectivement ^{206}Pb et ^{207}Pb . La période de décroissance radioactive de ^{235}U ($0,7038 \cdot 10^9$ ans) est six fois plus rapide que celle de ^{238}U ($4,468 \cdot 10^9$ ans) (FAURE, 1986). Le rapport isotopique naturel ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) actuel est de 0,7254%. Compte tenu de la différence importante entre les deux constantes de désintégration, ce rapport a beaucoup varié au cours des temps géologiques. Ainsi, on estime qu'il y a $2 \cdot 10^9$ années, âge de formation du gisement d'uranium d'Oklo, le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ était beaucoup plus élevé : de 3,68% (HOLLIGER, 1991a). Ce taux était suffisant, et si les conditions étaient favorables (présence d'un ralentisseur de neutrons, ...), les réactions de fission se produisent et s'entretiennent. En ce qui concerne l'uranium naturel actuel, une réaction en chaîne ne peut se maintenir parce que la section de capture de ^{238}U est très élevée pour les neutrons. Pour l'obtenir, il faut augmenter la concentration de ^{235}U jusqu'à un taux supérieur à 3% et c'est le but des opérations d'enrichissement réalisées pour fabriquer le combustible des centrales nucléaires de type REP (Figure II-14).

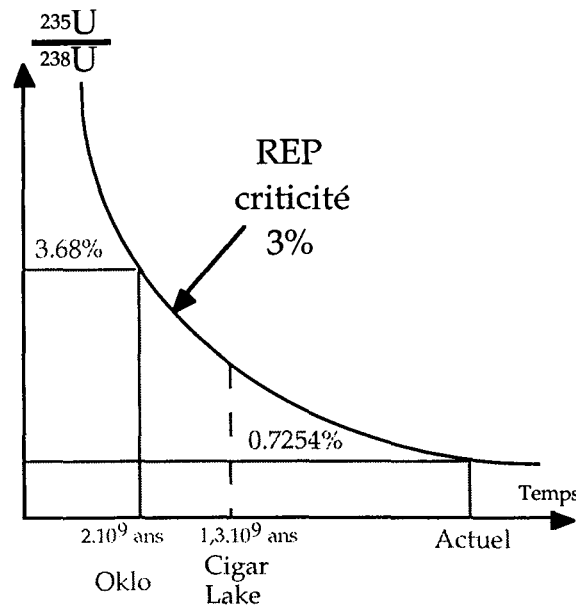


Figure II-14 : Schéma démontrant la capacité à fissionner pour les minéralisations uranifères d'Oklo par rapport aux conditions actuelles dans un réacteur à eau pressurisée (REP) ou dans d'autres gisements uranifères.

La fission nucléaire est la rupture du noyau d'un isotope de nombre atomique donné en deux ou plusieurs noyaux de masse totale plus faible. La rupture peut être spontanée pour les éléments de numéro atomique (Z) supérieur à 100 (éléments transuraniens lointains), mais elle est le plus souvent induite par un bombardement de particules neutroniques dont l'énergie est assez élevée pour briser le noyau.

Un noyau libère plusieurs nucléides plus petits, appelés produits de fission, et un certain nombre de neutrons libres, en moyenne 2,5 par noyau d'uranium fissionné. Les produits de fission émis sont extrêmement variés ; on en compte plus de 200 dans le cas de l'uranium. Ils

sont en général instables et subissent des désintégrations successives jusqu'à l'obtention d'un produit stable. Les neutrons libérés directement par la fission (neutrons immédiats) et issus des réactions de désintégration des produits de fission (neutrons retardés) sont susceptibles d'être eux-mêmes captés par des noyaux et d'induire des réactions de fission. Une réaction en chaîne se produit lorsque les neutrons issus directement ou indirectement d'une fission sont eux-mêmes responsables de fissions. Toutefois, pour qu'une réaction en chaîne soit entretenue, il faut qu'un certain nombre de conditions soient respectées : (1) il faut que la masse de combustible soit supérieure à une certaine valeur critique, dite masse critique (3 kg pour ^{235}U), (2) il faut un effet modérateur ralentissant les neutrons pour éviter que la réaction ne s'emballe et ne diverge vers une explosion et (3) la densité de neutrons et la concentration en U par unité de volume doivent être suffisamment importantes pour que les neutrons de fission aient une forte probabilité de fissionner un autre noyau et non de se perdre. Ces conditions sont respectées dans les centrales nucléaires où le rôle de modérateur est assuré soit par de l'eau, soit par du graphite. NAUDET (1991) a démontré que ces conditions étaient remplies à Oklo. Le seuil de criticité a bien été atteint à cette époque et la géométrie du milieu était telle que toute possibilité de fuite des neutrons était exclue. Le rôle de l'élément modérateur qui a empêché la réaction en chaîne de s'emballer a été vraisemblablement tenu par l'hydrogène de l'eau présente dans la série sédimentaire. L'hydrogène est en effet un élément léger de masse voisine de celle du neutron et sa présence dans le milieu de fission va, par les chocs successifs des particules, diminuer l'énergie des neutrons.

Le "faciès de pile" est le terme utilisé pour désigner le minerai qui a été le siège de réactions nucléaires ($20 < \text{U} < 60$ % et $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} < 0,7254$ %). Il est caractéristique du cœur des réacteurs. Il correspond à l'endroit où les réactions nucléaires ont été les plus intenses. Ce faciès phylliteux résulte des transformations pétrographiques et minéralogiques drastiques subies par les grès initiaux sous l'action de fluides chauffés et mis en mouvement par les réactions nucléaires. Les cristaux de quartz ont été dissous dans leur totalité et les phases minérales argileuses et accessoires résiduelles ont été altérées. Le faciès pile est constitué de cristaux d'uraninite (10 à 30 %), siège des réactions nucléaires, de minéraux argileux (illite principalement et chlorite magnésienne) provenant probablement de la recristallisation de la matrice du grès initial et de phases secondaires telles que la galène, le plomb métal, des oxydes de plomb (Pb radiogénique) et la pyrite.

Le faciès dit "argile de pile" est situé en bordure des réacteurs, entre le faciès pile et le grès. Il constitue "l'auréole de contamination" du réacteur (NAUDET, 1991). La teneur en uranium est moindre, mais présente toujours des anomalies isotopiques. Il n'a pas directement subi les réactions de fission. Son épaisseur est variable, de quasiment inexistante (zone 13) à plusieurs dizaines de mètres (zone 10). Les phénomènes de dissolution et d'altération ont été moins intenses que dans le faciès pile car l'argile de pile conserve quelques caractéristiques des grès,

notamment des figures sédimentaires et des reliques de quartz. Ce faciès est essentiellement phylliteux, composé de plages de chlorite magnésienne avec kaolinite et illite entre lesquelles persistent quelques cristaux de quartz aux bordures très corrodées, de quelques phases minérales accessoires détritiques (zircons plus ou moins abondants suivant la distance à laquelle on se trouve du faciès pile, oxydes de titane) en partie altérées, des phases secondaires (galène, pyrite) et de rares plages de matière organique. A proximité du faciès pile, l'argile de pile contient des cristaux d'apatite de taille millimétrique renfermant des reliques plus ou moins altérées de phases primaires (quartz, minéraux argileux kaolinisés, galène, oxydes de fer, monazite, chlorite magnésienne caractéristique de l'argile de pile) qui sont contemporains de/ou postérieurs à la formation des argiles de pile.

Le fonctionnement des réacteurs a libéré une énorme quantité d'énergie. Les réactions de désintégration qui ont affecté ensuite les produits de fission contribuent également à la production de rayonnements à l'origine de dégagement de chaleur. La principale conséquence du dégagement de chaleur est une augmentation de température des roches encaissantes. Les rapports isotopiques des Terres Rares (Lu, Gd, Sm) indiquent des températures élevées dans les réacteurs ($>300^{\circ}\text{C}$) (HOLLIGER *et al.*, 1978 ; HOLLIGER et DEVILLERS, 1981). Ces estimations sont confirmées par les mesures isotopiques de l'oxygène qui donnent une température de 350°C pour les argiles des épontes de réacteurs (zone à chlorite magnésienne), alors qu'elle n'atteint que 200°C dans les parties externes (situées à quelques mètres, zone à illite) (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a). L'étude des inclusions fluides dans le quartz des zones de réactions a révélé de faibles densités indiquant que les fluides ont été portés à de fortes températures, au-delà de 350°C . En combinant différentes approches, il ressort ainsi que, durant leur fonctionnement, les réacteurs se soient stabilisés à une température comprise entre 400° et 500°C . Les conditions de fonctionnement des réacteurs ont été illustrées sur le modèleur GOCAD avec un gradient thermique de $10^{\circ}\text{C}/\text{m}$ et une température estimée à 400°C au cœur du réacteur (atteignant parfois un maximum de 1000°C) (ROYER *et al.*, 1995). GERARD (1997) explique que la dissipation de la chaleur issue du fonctionnement du réacteur nucléaire naturel s'est produite essentiellement par conduction (transfert de chaleur par contact à travers la matière solide) plutôt que par convection (transfert de la chaleur par mouvement de fluide dans un milieu poreux). A moins de 40 m, l'influence du réacteur est très sensible et le réchauffement très net. Au delà de ce rayon, le régime thermique s'équilibre avec l'encaissant, avec une chute très rapide des températures. Cependant dans des zones gréseuses avec des perméabilités fortes, d'importantes convections sont possibles avec des mouvements importants de fluides conduisant à des modifications de la nature et de la composition chimique des minéraux. Le modèleur GOCAD illustre la puissance thermique et le régime global des circulations fluides qui ont contrôlé le transfert de silice observé dans le champ proche des réacteurs ainsi que l'évolution de leur croissance au cours du temps. Le modèle explique très bien la chenalisation en amont des réacteurs par désilicification des grès et la

divergence en aval par silicification des grès et formation d'un "bouchon de silice". Ces phénomènes apparaissent très fortement dépendant des paramètres température, densité des fluides et cinétique des réactions. Un frein à la perméabilité est représenté par l'absence de silice à dissoudre au niveau des zones en amont et le colmatage complet au niveau des zones en aval où la silice reprécipite. Il y a concurrence entre vitesse d'avancement des zones de réactions et vitesse de croissance du bouchon. Si cette dernière est importante, les réactions deviendront isolées.

II:5:4. Géochronologie des phénomènes causés par les réactions nucléaires

L'âge des réactions a été calculé à partir de différents radionucléides. Les études ont porté sur l'abondance du plomb et des produits de fission présents dans les échantillons situés au cœur des premiers réacteurs (RUFFENACH, 1979) ; puis, plus récemment, l'uranium de bordure de réacteur (sondage SF42, zone 10 ; HOLLIGER (1992a)) a été étudié en analyse isotopique U/Pb *in situ* sur des cristaux d'uraninite. Les âges obtenus par ces auteurs sont comparables (1970 ± 60 Ma et 1968 ± 30 Ma respectivement) et sont en parfait accord avec celui obtenu par bilan des produits de fission calculé à partir des paramètres de fonctionnement des réactions nucléaires (NAUDET, 1991 ; RUFFENACH, 1979) (*Tableau II-6*). BROS (1993) donne deux nouvelles estimations de l'âge des réactions (R4 et R6) en développant un calcul neutronique sur les produits de fission du gisement. L'âge obtenu 1970 Ma est en bon accord avec les âges les plus anciens acquis à partir des décroissances radioactives et a donc été retenu pour caractériser la mise en marche des réactions de fission affectant la minéralisation uranifère d'Oklo. Cet âge peut être considéré comme un âge de remobilisation du minerai, les réactions de fission se propageant de proche en proche en remobilisant l'uranium de l'encaissant. Elles permettent alors la formation de concentrations uranifères dans des zones non minéralisées au début des réactions (NAUDET, 1978a).

La durée des réactions de fission dans une zone de réaction est de l'ordre de quelques centaines de milliers d'années (NAUDET, 1978a) (*Tableau II-7*). Les réactions n'ont pas été simultanées sur l'ensemble du site, elles se sont étalées sur une durée totale comprise entre 1 et 2 millions d'années. Toutefois, la durée est moins longue (0,1-0,4 Ma voire moins) dans les réacteurs situés plus au sud (zones 9, 10 et 16 dans les gisements d'Oklo, Okélobondo et Bangombé). La concentration d'uranium et les plus forts appauvrissements isotopiques en $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ sont corrélés avec les durées les plus faibles (SAVARY, 1995).

N°	Dates (Ma)	Événements	Méthodes	Références
R1	1800	Age des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Isochrone Minerai Rb/Sr	HAGEMANN <i>et al.</i> (1974)
R2	1970 ± 60	Age des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Bilan de fission U/Nd U/Sm	RUFFENACH (1978 et 1979)
R3	1968 ± 50	Age des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Discordia uraninite U/Pb	HOLLIGER (1991b)
R4	1960 ± 113	Age des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Nombre de fissions/Sm Chlorite (<2µm)	BROS (1993)
R5	1950 ± 40	Age des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Nombre de fissions/Nd	GAUTHIER-LAFAYE <i>et al.</i> (1996)
R6	1850 ± 105	Age des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Nombre de fissions/Nd Chlorite (<2µm)	BROS (1993)
R7	1830-3450	Age des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Bilan U/Th	DEVILLERS et MENES (1978)
R8	2018 ± 30	Age des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Discordia uraninites U/Pb	GAUTHIER-LAFAYE <i>et al.</i> (1996)
R9	1970 ± 50	Age des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Discordia uraninites U/Pb	GAUTHIER-LAFAYE <i>et al.</i> (1996)

Tableau II-6 : Synthèse géochronologique des phénomènes causés par les réactions nucléaires.

La fin des réactions nucléaires s'est traduite par l'arrêt des circulations hydrothermales mises en place par le fonctionnement des réacteurs. L'âge correspondant à cet arrêt a été enregistré par la fermeture tardive du système isotopique des argiles de pile. Pourtant en considérant la durée des réactions nucléaires envisagées auparavant, le passage sous l'isotherme 300-500°C (300 et 500°C étant respectivement les températures de fermeture du système Rb/Sr dans la biotite et la muscovite ; ROTH et POTY (1985)) correspondant au refroidissement des réacteurs donne deux âges très récents H1 et H2 (Tableau II-8). BONHOMME *et al.* (1982) expliquent qu'un retard à la fermeture du système isotopique des argiles lié à un refroidissement progressif pourrait maintenir le système ouvert jusqu'à 1700 Ma. Les arguments avancés par ces auteurs sont les cristallisations tardives en fin de réactions de minéraux néoformés (apatites et chlorites) à basse température.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
Du1	600 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	taux de fission ^{239}Pu	HAGEMANN <i>et al.</i> (1979)
Du2	600 000 ans à 1 Ma	Durée des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	taux de fission ^{239}Pu	RUFFENACH(1979)
Du3	800 000 ans à 900 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	-	RUFFENACH <i>et al.</i> (1975)
Du4	220 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 9 Oklo	taux de fission ^{239}Pu	LOSS <i>et al.</i> (1988) CURTIS <i>et al.</i> (1989)
Du5	850 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	NAUDET (1991)
Du6	350 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 7 Oklo	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	LOSS <i>et al.</i> (1984)
Du7	190 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	HIDAKA <i>et al.</i> (1993)
Du8	85 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 10 Oklo	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	HOLLIGER (1995a, 1995b)
Du9	22 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur 13 Oklo	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	HOLLIGER (1995a, 1995b)
Du10	270 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur OK84bis Okélobondo	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	HOLLIGER (1995a, 1995b)
Du11	300 000 ans	Durée des réactions nucléaires Réacteur Bangombé	Calculs des rapports isotopiques Ru et Pd	HOLLIGER (1995a, 1995b)

Tableau II-7 : Synthèse géochronologique de la durée des réactions nucléaires.

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
H1	1698 ± 145	Fin des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Isochrones argiles de pile Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
H2	1698-1870	Fin des réactions nucléaires Réacteur 2 Oklo	Isochrones argiles de pile Rb/Sr	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
H3	1735 ± 40	Fin des réactions nucléaires Réacteurs 3-4 Oklo	Isochrones argiles de pile (<2µm) K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
H4	1945 ± 44	Fin des réactions nucléaires Réacteurs 3-4 Oklo	Isochrones argiles de pile (2-10µm) K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)

Tableau II-8 : Synthèse géochronologique de la fin des réactions nucléaires.

II:5:5. Migration élémentaire et modifications induites par les réactions nucléaires

La circulation des fluides liés au fonctionnement des réacteurs correspond au second épisode majeur de migration élémentaire :

- altérations hydrothermales représentées par une alternance de phases de désilicification/argilisation et de resilicification hors réacteur,
- migration de Si, Al, Mg, (K), actinides majeurs (U et Pu) et de produits de fission à partir du faciès pile ou argile de pile,
- cristallisation d'argiles type illite et chlorite Mg, d'apatites, d'uraninite et de phases zirconsilicatées xénomorphes avec inclusions de galène,
- radiolyse de l'eau et de la matière organique et migration de H₂ et O₂.

HOLLIGER et LANDAIS (1994) ont établi une relation entre les effets d'irradiation induits par les réactions nucléaires et des changements de structure de la matière organique en obtenant une droite de fractionnement isotopique correspondant à une corrélation entre un enrichissement en ¹³C et un appauvrissement en ²³⁵U. Les fortes valeurs de δ¹³C (-9,6 à -18,6 ‰ vs. PDB) des bitumes fortement minéralisés proches des réacteurs (HOLLIGER et LANDAIS, 1994) sont enregistrées dans les zones proches des réacteurs alors que la matière organique dans les grès encaissants même minéralisés présente de plus faibles valeurs (entre -29,2 et -24 ‰ vs. PDB pour le kérogène et les bitumes de la formation FA ; CORTIAL *et al.* (1990)). Cet enrichissement en ¹³C est bien corrélé avec l'augmentation des teneurs en uranium au voisinage des zones minéralisées et des réacteurs (Figure II-15).

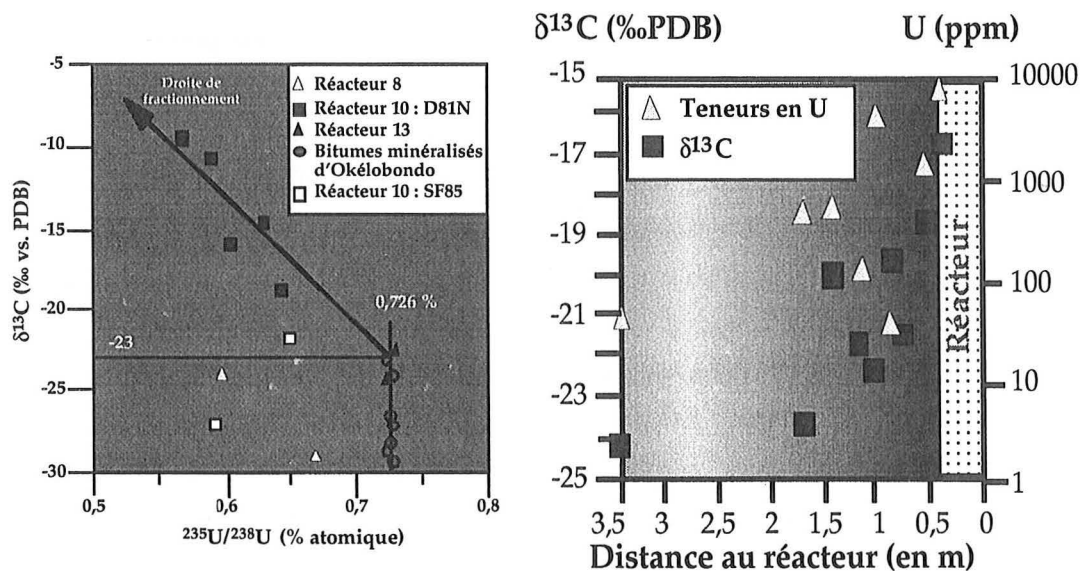


Figure II-15 : Variation de la composition isotopique ¹³C en fonction de l'appauvrissement en ²³⁵U du carbone des bitumes minéralisés d'Oklo et d'Okélobondo (d'après HOLLIGER et LANDAIS, 1994). Compositions isotopiques du carbone et teneurs en U d'échantillons proches du réacteur 10 (sondages SF84) (d'après POURCELOT, 1997).

Les effets de l'irradiation produite par le fonctionnement des réacteurs ont causé d'importants changements dans la structure de la matière organique grâce à des cassures de liaison, des ionisations et la formation de produits volatils appauvris en ^{13}C . Les analyses en micro-FT-IR montrent que les rapports d'aliphaticité sont plus élevés pour les bitumes proches des réacteurs. Les effets d'irradiation semblent donc engendrer une maturité plus faible (Figure II-16).

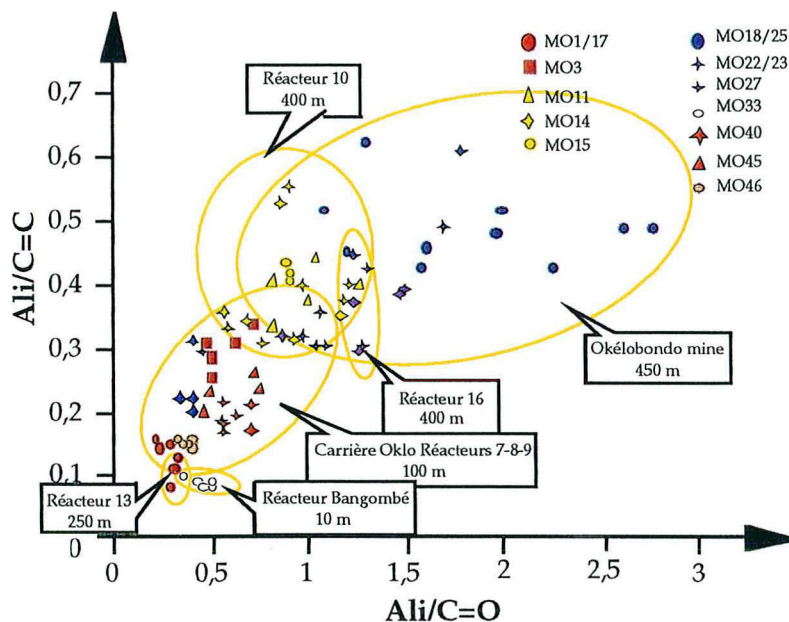


Figure II-16 : Taux d'aromaticité et d'oxydation de la matière organique des réacteurs et des gisements d'Oklo-Okélobondo et Bangombé par spectroscopie infrarouge (modifié d'après HOLLIGER, 1995 et POURCELOT, 1997).

Les fluides liés au fonctionnement des réacteurs et à leur refroidissement ont permis d'évacuer beaucoup de chaleur en créant une circulation convective à proximité des zones de réaction, bien que les transferts thermiques ne soient essentiellement conductifs (ROYER *et al.*, 1995). Cet hydrothermalisme a provoqué une intense altération des grès par désilicification et néoformation des argiles de pile (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1996). Cette phase de désilicification/argilisation/resilicification se manifeste aussi par le développement d'auréoles de croissance autour des grains détritiques et de quartz néoformés. Ce phénomène est donc observable en périphérie des réacteurs dans les zones de croissance liées à la resilicification, mais aussi dans certains filons de quartz. Selon SAVARY (1995), des fractures actuellement représentées par des filons de quartz autour des réacteurs ont joué le rôle de soupapes permettant l'expulsion quasi-instantanée de fluides chauds, riches en silice vers l'extérieur du réacteur dès que la surpression fluide a été suffisante.

La diminution de volume des grès encaissants au cours de ce processus explique les figures d'effondrement observées au toit et au mur des réacteurs (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1989c). La position originelle des réacteurs est identifiable grâce aux empreintes laissées par le

fonctionnement des réacteurs (figures de dissolution) dans le conglomérat du mur de la couche C1 (Figure II-17).

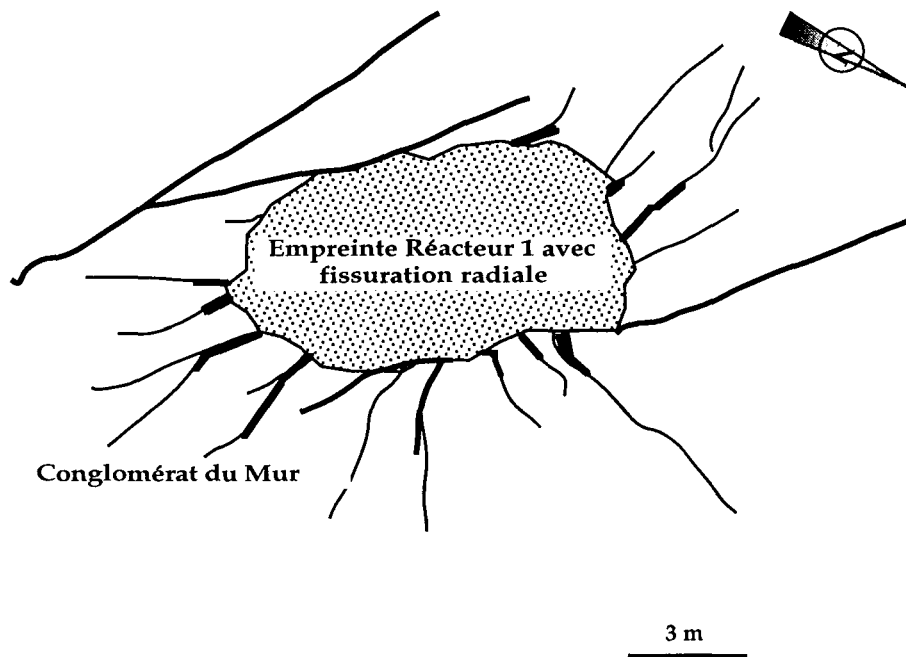


Figure II-17 : Schéma de l'empreinte laissée par la dissolution du conglomérat du mur provoquée par le fonctionnement du réacteur 1.

Les zones de dissolution sont comblées par des néoformations minérales telles que les argiles (BROS, 1993) et des apatites (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1988a). Les chlorites issues du fonctionnement des réacteurs sont de moins en moins alumineuses et siliceuses et de plus en plus magnésiennes quand on s'éloigne du faciès pile. Les chlorites des argiles de pile ont piégé Nd, Sm (MENET-DRESSAYRE, 1992), Pu (BROS, 1993) et Rb, Sr et Ba (HIDAKA, 1995). SERE (1996) a mis en évidence des zircons ayant incorporé du néodyme et du césium de fission. RAIMBAULT *et al.* (1996) proposent un fluide, synchrone de la criticité, enrichi en lanthanides (Eu, Y, Sm, Gd) et actinides (Pu, Sr), isotopiquement anormal. Ce fluide lié à la cristallisation des apatites à éléments fissiogéniques est responsable de la migration des produits de fission pendant les réactions nucléaires.

Cependant, la majeure partie des radioéléments se localise dans les cristaux d'uraninite (COWAN, 1978). Suivant leur localisation dans ces cristaux, certains produits de fission de l'uranium vont se trouver soit éjectés par effet de recul (MENET-DRESSAYRE, 1992), soit incorporés dans le réseau par substitution (coordination 8) à l'uranium (U^{4+}). C'est le cas des actinides et des Terres Rares retrouvés en quantités significatives.

En considérant les zones de réaction comme un site où des radioéléments (actinides et produits de fission) et leurs descendants sont concentrés depuis deux milliards d'années, des auteurs tels que FREJACQUES *et al.* (1975), WALTON et COWAN (1975), BROOKINS *et al.* (1975), MAECK *et al.* (1975), COWAN (1978), HAGEMANN et ROTH (1978), RUFFENACH (1979),

JAKUBICK (1986), GANCARZ *et al.* (1980), CURTIS (1984), DE LAETER (1985), DE LAETER *et al.* (1980), LOSS *et al.* (1988), CURTIS *et al.* (1989), CURTIS *et al.* (1983), LANCELOT *et al.* (1975), GANCARZ (1978), RUFFENACH (1979), HOLLIGER (1991 & 1992), BROS (1993) et BROOKINS (1990) ont étudié le comportement de ces éléments dans une optique appliquée au stockage de déchets nucléaires de haute activité.

Les radioéléments issus des réactions nucléaires (éléments fissiogéniques et radiogéniques) sont regroupés en trois grandes catégories (HAGEMANN *et al.*, 1980 ; NAUDET, 1991) :

(1) les éléments ayant été retenus dans le combustible : les terres rares (TR), le zirconium (Zr), le ruthénium (Ru), le technétium (Tc), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), le tellure (Te), le thorium (Th), le plutonium (Pu) et les autres transuraniens (Np, Am et Cm),

b) les éléments ayant migré en partie, de manière plus ou moins massive : le plomb (Pb), le bismuth (Bi), le molybdène (Mo), l'argent (Ag), l'étain (Sn),

c) les éléments ayant migré totalement, éliminés complètement des zones de réactions : les gaz rares (Xe, I), les alcalino-terreux (Ba, Sr) et les alcalins (Rb, Cs).

De nombreuses études sur les zones de réaction à Oklo ont permis de proposer une classification dans la migration ou la rétention des éléments produits lors des réactions nucléaires naturelles. Les classifications sont basées sur les distances maximales auxquelles on trouve des éléments fissiogéniques en s'éloignant du cœur du réacteur. La tentative de synthèse effectuée par SERE (1996) montre très bien la complexité du phénomène et les nombreuses observations contradictoires sur la migration ou la rétention de certains éléments (*Tableau II-9 ; Tableau II-10*).

Les études antérieures ont conclu que la rétention des radionucléides avait été essentiellement assurée par l'uraninite. Le plutonium (Pu), le thorium (Th) et les produits de fission les moins mobiles (Terres Rares, Ru, Zr) auraient été presque totalement confinés dans les cristaux d'oxydes d'uranium, lui-même exempt de toute remobilisation notable, alors que les gaz rares, l'iode, le cadmium, les alcalino-terreux et les alcalins auraient complètement migré hors des cristaux, voire en dehors des réacteurs. Afin de pouvoir discuter de la mobilité de l'ensemble des actinides et des produits de fission, un bilan a été dressé sur la base du travail de SERE (1996) pour choisir quels éléments allaient être examinés plus particulièrement. Il s'agira de : U-Th-Pb-Zr-REE-Y (*Figure II-18*).

Eléments	Rétention dans le faciès pile de la zone réaction	Références
Am	produit mais pas de renseignements sur la rétention	BROOKINS (1990)
Pu	rétention	BROOKINS (1990)
Np	rétention	BROOKINS (1990)
Pd	rétention "bien documentée"	DE LAETER (1985)
Bi	rétention	BROOKINS (1990)
REE	rétention	HIDAKA <i>et al.</i> (1988)
Zr	rétention "prévue"	BROOKINS (1990)
Y	rétention "établie"	NAUDET (1974a)
Nb	rétention	NAUDET (1977c)
Rh	rétention "présumée"	BROOKINS (1990)
Ru	70-90% retenu dans la pechblende	CURTIS <i>et al.</i> (1989)
Ru	redistribué dans UO ₂	NAUDET (1991)
⁹⁹ Tc	60-85% retenu dans les zones de réaction	CURTIS <i>et al.</i> (1983)
In	rétention "probable"	BROOKINS (1988)
Te	redistribué dans UO ₂	CURTIS <i>et al.</i> (1989)
Cs	pas de migration "suspectée" pendant le fonctionnement des réacteurs	BROOKINS (1981)
Cd	rétention <10% dans la pechblende	DE LAETER et ROSMAN (1975)

Les qualificatifs entre guillemets sont ceux employés par BROOKINS (1990) dans sa synthèse sur le comportement des radionucléides produits à Oklo.

Tableau II-9 : Rétention. Liste des produits de fission retenus au sein des zones de réaction (d'après BROOKINS, 1990 repris dans SERE, 1996).

Eléments	Zones de réaction	Migration par rapport à la zone réaction	Références
Rb		possible migration locale puis rétention	BROOKINS (1981)
REE	2	mobilité "notée" (3-5% Nd - 15-20% Gd)	RUFFENACH <i>et al.</i> (1975)
REE		migration après l'arrêt des réacteurs	CURTIS <i>et al.</i> (1989)
Th		rétention en bordure du faciès pile	BROOKINS (1988)
Th	2	bordure de réacteur	RUFFENACH (1979)
Ba, Sr		bordure de réacteur	BROOKINS (1981)
Sb		migration locale	LOSS <i>et al.</i> (1988)

Ru	2	quelques cm	MAECK <i>et al.</i> (1975)
Pu	10	80 cm du réacteur	BROS (1993)
Sn		60 à 70% de perte, rétention en périphérie	LOSS <i>et al.</i> (1988)
Nd	10	contact faciès pile/grès	HEMOND <i>et al.</i> (1992)
Ag		rétention en périphérie	LOSS <i>et al.</i> (1988)
Ru	9	migration de 25% du Ru à 1,5 m	CURTIS <i>et al.</i> (1989)
Mo		migration de 80% du Mo jusqu'à 1,5 m	BROOKINS (1988)
U		migration mais "extension peu claire"	BROOKINS (1990)
		migration locale	NAUDET (1977)
Pd, Rh	9	à quelques mètres	LOSS <i>et al.</i> (1988)
Pb		3 à 5 mètres	GANCARZ <i>et al.</i> (1980)
Te	9	quelques mètres	LOSS <i>et al.</i> (1988)
Ru	2	environ 12 mètres	NAUDET (1991)
⁹⁹ Tc	9	environ 10 mètres	LOSS <i>et al.</i> (1988)
I		migration totale "présumée"	BROOKINS (1990)
Kr, Xe		migration "acceptée"	NAUDET (1981)
Mo	9	plusieurs mètres	LOSS <i>et al.</i> (1988)

Les qualificatifs entre guillemets sont ceux employés par BROOKINS (1990) dans sa synthèse sur le comportement des radionucléides produits à Oklo.

Tableau II-10 : Migration. Liste des produits de fission ayant migré à partir des zones de réaction (d'après BROOKINS, 1990 repris dans SERE, 1996).

Actinides	Produits de Fission
<u>U</u> (<i>Pb</i> , <i>Bi</i>)	Alcalins
<u>Th</u> (<i>Pb</i> , <i>Bi</i>)	Rb, Cs (<i>Ba</i>)
<u>Pu</u> (<i>Pb</i> , <i>Bi</i>)	Alcalino-terreux
<u>Np</u> (<i>Pb</i> , <i>Bi</i>)	Ba Sr (<i>Zr</i>)
<u>Am</u> (<i>Pb</i> , <i>Bi</i>)	Gaz rares
<u>Cm</u> (<i>Pb</i> , <i>Bi</i>)	I (<i>Xe</i> , <i>Kr</i>)
	Tc & PGE
	<i>Pd, Rh, Tc (Ru)</i>
	Zr, Y, REE
	<i>Nd, Sm, Gd, Pm (Zr, Y, REE)</i>
	Éléments de la vallée symétrique des rendements
	Sb, Sn (<i>Te</i>)
	<i>Ag, Cd, Mo</i>

Figure II-18 : Bilan du comportement des actinides et des produits de fission (en lettres *Mo*, les éléments ayant migré de plus de 1 m, en lettres *Rb*, les éléments ayant migré moins de 1 m, en lettres *Np*, les éléments ayant été retenus). Entre parenthèses : les éléments fils radiogéniques ou fissionogéniques stables, en italique : les éléments dont les informations sont très paradoxales et en souligné : les éléments analogues étudiés plus particulièrement dans ce travail.

II:6. Les intrusions de dolérites

II:6:1. Géochronologie des intrusions

Les filons doléritiques ont fait l'objet de datations U/Pb, Rb/Sr, K/Ar, Pb/Pb et Sm/Nd appliquées à divers minéraux ou à des minéraux uranifères et plombifères proches. Les intrusions datées proviennent de plusieurs sites dans le bassin de Franceville (sites de Franceville, Mikouloungou, Mabinga, Mounana et Lastoursville). Il faut souligner que les six premiers âges D1 à D6, qui avaient obtenus avec les anciennes constantes : $^{40}\text{K}/\text{K}=0,0119\%$ (NIER, 1950), $\lambda_{\beta}^{40}\text{K}=4,72.10^{-10} \text{ an}^{-1}$ (SMITH, 1964) et $\lambda_{\epsilon}^{40}\text{K}=0,584.10^{-10} \text{ an}^{-1}$, ont été recalculés avec les constantes adoptées au congrès géologique international de Sydney (1976) : $^{40}\text{K}/\text{K}=0,01167\%$ (NIER, 1950), $\lambda_{\beta}^{40}\text{K}=4,962.10^{-10} \text{ an}^{-1}$ et $\lambda_{\epsilon}^{40}\text{K}=0,581.10^{-10} \text{ an}^{-1}$. Les six premiers âges indiqués dans le *Tableau II-11* sont donc des âges corrigés, mais la correction n'explique pas les différences avec les autres âges obtenus D7 à D16.

Les âges de D1 à D9 signifieraient que l'intrusion de la dolérite de Mikouloungou se serait refroidie en premier (passage sous la température 200-300°C, température de fermeture du système K/Ar en roche totale riche en plagioclases et pyroxènes ou sur fractions feldspathiques, ROTH et POTY (1985)) vers 980 Ma, alors que les autres intrusions se seraient refroidies plus tard entre 900 et 500 Ma. L'âge D11 à 722 Ma correspond à la mise en place de l'intrusion de la dolérite d'Oklo à de fortes températures (>700°C, température de fermeture du système U/Pb dans les zircons). L'âge D12 à 850 Ma correspond à une perte majeure en Pb associée à un événement distensif de grande ampleur affectant tout le bassin de Franceville (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1996). Les âges D10 à D17 signifient que l'intrusion doléritique d'Oklo s'est mise en place vers 780 Ma. La mise en place des dolérites pourrait donc s'étaler sur plusieurs centaines de milliers d'années, au moins depuis le refroidissement de la dolérite de Mikouloungou vers 980 Ma jusqu'à la mise en place des dolérites d'Oklo vers 780 Ma et le refroidissement de la dolérite à 3 km au SE de Franceville vers 529 Ma. SERE (1996) associe cet épisode de distension continentale à un événement pré-pan-Africain

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
D1	873 ± 46	Intrusion dolérite E-W (Refroidiss.)	Isochrone K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i>
	âge corrigé	20 km SE Franceville	roche totale	(1978)
D2	532 ± 35	Intrusion dolérite E-W (Refroidiss.)	Isochrone K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i>
	âge corrigé	3 km SE Franceville	roche totale	(1978)
D3	548 ± 34	Intrusion dolérite (Refroidiss.)	Isochrone K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i>
	âge corrigé	Sond. Mabinga -374,1 m	roche totale	(1978)
D4	733 ± 58	Intrusion dolérite (Refroidiss.)	Isochrone K/Ar	BONHOMME <i>et al.</i>
	âge corrigé	Sond. Mikouloungou -121 m	roche totale	(1978)

D5	720 ± 30 âge corrigé	Intrusion dolérite N-S (Refroidiss.) 13 km NE Mounana	Isochrone K/Ar roche totale	BONHOMME <i>et al.</i> (1978)
D6	854 ± 25 âge corrigé	Différenciation syénitique dans un filon de dolérite E-W 15 km Sud Lastourville	Isochrone K/Ar roche totale	BONHOMME <i>et al.</i> (1978)
D7	995 ± 30	Intrusion dolérite (Refroidiss.) Sond. Mikouloungou -207 m	Isochrone K/Ar roche totale	BONHOMME <i>et al.</i> (1978)
D8	981 ± 27	Intrusion dolérite Sond. Mikouloungou -207 m	Isochrone K/Ar Feldspaths	WEBER et BONHOMME (1975)
D9	977 ± 27	Intrusion dolérite (Refroidiss.) Sond. Mikouloungou -207 m	Isochrone K/Ar Feldspaths	WEBER et BONHOMME (1975)
D9	977 ± 27	Intrusion dolérite (Refroidiss.) Sond. Mikouloungou -207 m	Isochrone K/Ar Feldspaths	WEBER et BONHOMME (1975)
D10	700-800	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo	Isochrone Pb/Pb Galènes	BONHOMME <i>et al.</i> (1982)
D11	722 ± 30	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo ES24 zone Sud	Discordia uraninites U/Pb	GAUTHIER-LAFAYE <i>et al.</i> (1996)
D12	850 ± 50	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo – Réacteur 13	Discordia uraninites U/Pb	GAUTHIER-LAFAYE <i>et al.</i> (1996)
D13	780 ± 70	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo RZ 2-3-8-10-13	Isochrone Pb/Pb Galènes	HOLLIGER (1995a, 1995b)
D14	665-745	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo – Réacteur 9	Isochrone uraninites Pb/Pb	NAGY <i>et al.</i> (1991)
D15	752 ± 30	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo – Réacteur 9	Isochrone uraninites Pb/Pb	NAGY <i>et al.</i> (1991)
D16	746 ± 16	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo	Discordia zircons U/Pb	SERE (1996)
D17	755 ± 83	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo	Isochrone roche totale- plagioclase Sm/Nd	SERE (1996)
D18	750 ± 50	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo	Discordia U/Pb	HOLLIGER (1991a, 1991b)
D19	790-830	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo – Réacteur 13	Ages modèles	RAIMBAULT <i>et al.</i> (1996)
D20	695-725	Mise en place de la dolérite Carrière d'Oklo	Ages modèles	RAIMBAULT <i>et al.</i> (1996)

Tableau II-11 : Synthèse géochronologique des intrusions doléritiques.

II:6:2. Migration élémentaire induite par les intrusions de dolérite

La circulation de fluides liés aux intrusions doléritiques correspond à un troisième épisode majeur de migration élémentaire :

- altération siliceuse des cristaux d'uraninite (craquelures) et perte en Pb (dans le réacteur 13 ; JANECECK & EWING, 1992), perturbations thermiques locales de la roche encaissante dues aux intrusions doléritiques,

- migration de U (CHAUVET, 1975), de produits de fission (métaux du groupe du platine Ru, Rh, Pd, Mo, Te formant des inclusions métalliques ou des oxydes), du Pb radiogénique et des Terres Rares de fission à partir des uraninites (réacteurs 10 et 13),

- cristallisation de galène, pyrite et d'autres sulfures de Cu et du Fe associé à la pyrite riche en Au, Ag, Sb et Se dans les fissures ou dans les grès, néoformation d'agrégats métalliques, cristallisation de clinopyroxènes contenant Nd et Sm fissionnés et de pyrites dans la dolérite (SERE, 1996).

La dolérite, décrite par SERE (1996), est une tholéite à quartz (forstérite, enstatite et quartz) riche en Fe de type CFB (Continental Flood Basalt). Des indices de cristallisation cotectique Olivine-Quartz prouvent qu'au moment de sa mise en place, la température du magma était inférieure à 1350°C. La perturbation thermique engendrée par la mise en place du dyke est discutée par SERE (1996) qui conclut que celle-ci a pu affecter de "façon sévère la répartition des éléments dans la zone de réaction 13, située seulement à une dizaine de mètres du filon de dolérite". La migration de plomb radiogénique a dû permettre la cristallisation de galène lors de la mise en place de la dolérite (HOLLIGER, 1995). JANECECK & EWING (1992) pour le réacteur 13, puis SAVARY (1995) signalent que l'intrusion doléritique d'Oklo serait responsable de la circulation de fluides chauds riches en silice qui mobiliseraient le Pb des bordures des uraninites, ainsi que des terres rares fissionnés. Effectivement, les âges chimiques sur pechblende calculés par ces auteurs oscillent entre 800 Ma et 1000 Ma.

II:7. Remontée du socle et du bassin de Franceville.

Les âges traces de fission obtenus sur les apatites du socle cristallin de la bordure du bassin montrent un soulèvement différentiel réutilisant la structuration préexistante en horsts et grabens (SERE, 1996). Les échantillons situés plus profondément (Th3 et Th4) et en position plus centrale dans le bassin ne se sont refroidis qu'au Jurassique Moyen, car du fait de la croissance de température, les âges traces de fission diminuent avec la profondeur (*Tableau II-12*). Ce bloc GR.20 a donc franchi l'isotherme 130°C plus tardivement que le bloc GR.5-BA.2. STORZER et SELO (1985) affirment qu'il s'agit là de témoins précoces de l'ouverture de l'Atlantique Sud dans le bassin au Permien, se traduisant par un soulèvement de l'encaissant cristallin des bassins

côtiers gabonais. On peut se demander si il ne s'agit pas là d'un passage en dessous de 130°C, la température de fond de bassin (ou sommet de socle) étant supérieure pendant 2 Ga avant, ou d'un dépassement des 130°C dû à un réchauffement local induit par une anomalie thermique créée par l'ouverture de l'Atlantique. Le dernier âge correspond au passage sous l'isotherme 60°C (zone de rétention totale des traces et refroidissement rapide sans perturbation depuis la fermeture) après le Jurassique Moyen du bloc GR.20. Des fluides piégés sous la forme d'inclusions secondaires dans des cristaux de calcite et de basse température ($T_h < 70^\circ\text{C}$, MENET-DRESSAYRE, 1992) peuvent être reliés à ce dernier événement (MICHAUD and MATHIEU, 1998).

N°	Dates (Ma)	Evénements	Méthodes	Références
Th1	265 ± 10	Passage du socle sous l'isotherme 130°C (Mikouloungou -500 m)	Traces de fission Apatites du socle GR5	SERE (1996)
Th2	258 ± 27	Passage du socle sous l'isotherme 130°C (Bangombé-955 m)	Traces de fission Apatites du socle BA.2	SERE (1996)
Th3	178 ± 11	Passage du socle sous l'isotherme 130°C (Mikouloungou -840 m)	Traces de fission Apatites du socle GR20	SERE (1996)
Th4	142 ± 15	Passage du socle sous l'isotherme 130°C (Mikouloungou -630 m)	Traces de fission Apatites du socle GR20	SERE (1996)
Th5	< 165	Passage du socle sous l'isotherme 60°C (Mikouloungou -600-800 m)	Traces de fission Apatites du socle GR20	SERE (1996)

Tableau II-12 : Synthèse géochronologique de la remontée du socle et du bassin de Franceville.

II:8. L'altération météorique

II:8:1. Géochronologie de l'altération météorique

Grâce à la méthode des déséquilibres radioactifs $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$, BROS *et al.* (1997) ont réussi à dater à 76500 ± 6800 ans (RC1) la néoformation de torbernite sur les parois de microfissures des grès au voisinage du réacteur de Bangombé. Il s'agit donc bien là d'un événement très récent lié à la circulation de fluides météoriques.

II:8:2. Migration élémentaire induite par l'altération météorique

Des circulations fluides d'origine météorique sont la cause de(s) phase(s) de migration récente affectant les réacteurs proches de la surface (réacteurs 9 et Bangombé) (POURCELOT, 1997). Ils sont issus du développement d'un profil pédologique typique d'un climat équatorial humide.

La circulation de ces fluides correspond à un quatrième épisode majeur de migration élémentaire:

- précipitation de métahalloysite et d'oxyhydroxydes de fer (altération ferrallitique), recristallisation de minéraux argileux,
- altération et recristallisation d'uraninite enrichie en Si et Fe,
- dissolution de calcite et d'agrégats métalliques,
- dissolution de phosphates (hydroxyapatites) et recristallisation de coffinite enrichie en P et Terres Rares légères (françoisite avec Nd) (JANECZEK & EWING, 1996a), néoformation de Torbernite au mur des microfissures (BROS *et al.*, 1997) et de phosphates alumineux riches en Terres Rares légères (florencite avec La et Ce) (JANECZEK & EWING, 1996b),
- migration des actinides (U) et des terres rares fissionogéniques, redistribution de U et des produits de fission dans la roche encaissante et les sols,

II:9. Evolution P-T-x-t des fluides

Le graphique suivant (*Figure II-19*) visualise tous les âges mesurés depuis la découverte d'Oklo, en fonction des événements géodynamiques connus et replacés schématiquement par rapport aux conditions estimées de température et de profondeur. Depuis les études effectuées par OPENSHAW *et al.* (1978), de nombreuses autres études microthermométriques ont été réalisées sur les réacteurs d'Oklo et Okélobondo. Il s'agit principalement des travaux de GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1984), GAUTHIER-LAFAYE (1986), GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989b), LEDEE (1989), MENET-DRESSAYRE (1992) et de SAVARY (1995). C'est pourquoi les données microthermométriques et les différentes caractéristiques géochimiques et isotopiques des fluides liés aux événements géodynamiques majeurs (diagenèses, réactions nucléaires, phases tectoniques, intrusion doléritique, ...) dans l'histoire géologique d'Oklo ont été réexaminées et synthétisées. Les localisations des échantillons à la base de ces données sont répertoriées sur une carte (*Figure II-23*). Il faut souligner que selon les auteurs, seuls certains fluides ont été observés directement sous forme d'inclusions et d'autres sont déduits de la présence de phases minérales uniquement.

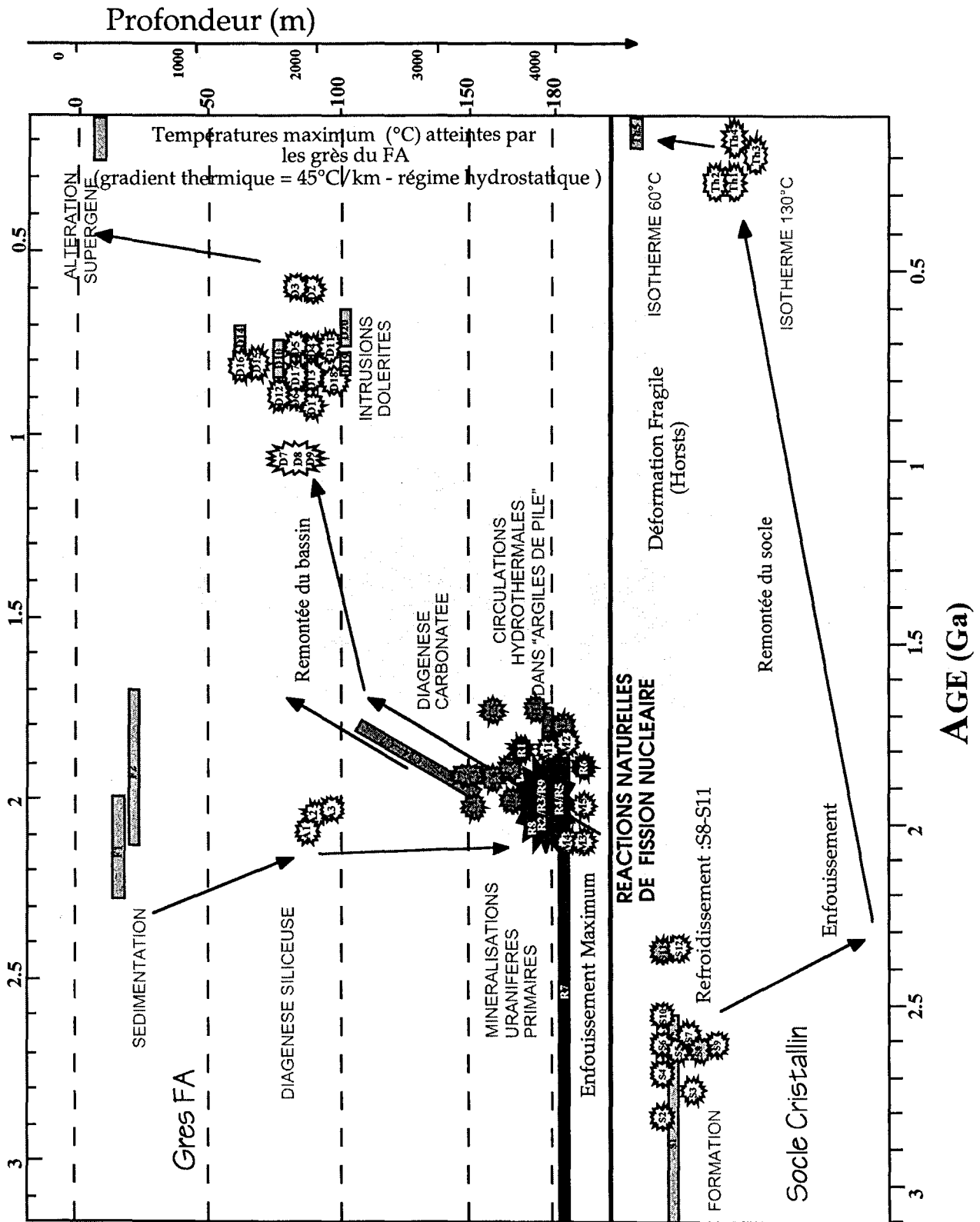


Figure II-19 : Schéma récapitulatif des âges mesurés (les indices A1 font référence au texte) en fonction des températures et des profondeurs estimées pour les différents événements géodynamiques connus (modifié d'après MATHIEU et CUNNEY, 1997).

Toutes les déterminations microthermométriques ont été placées dans un diagramme Température d'homogénéisation (T_h) / Température de fusion (T_{fg}). Seuls les groupes F1-F7-F9-F11-F12 ne sont pas indiqués.

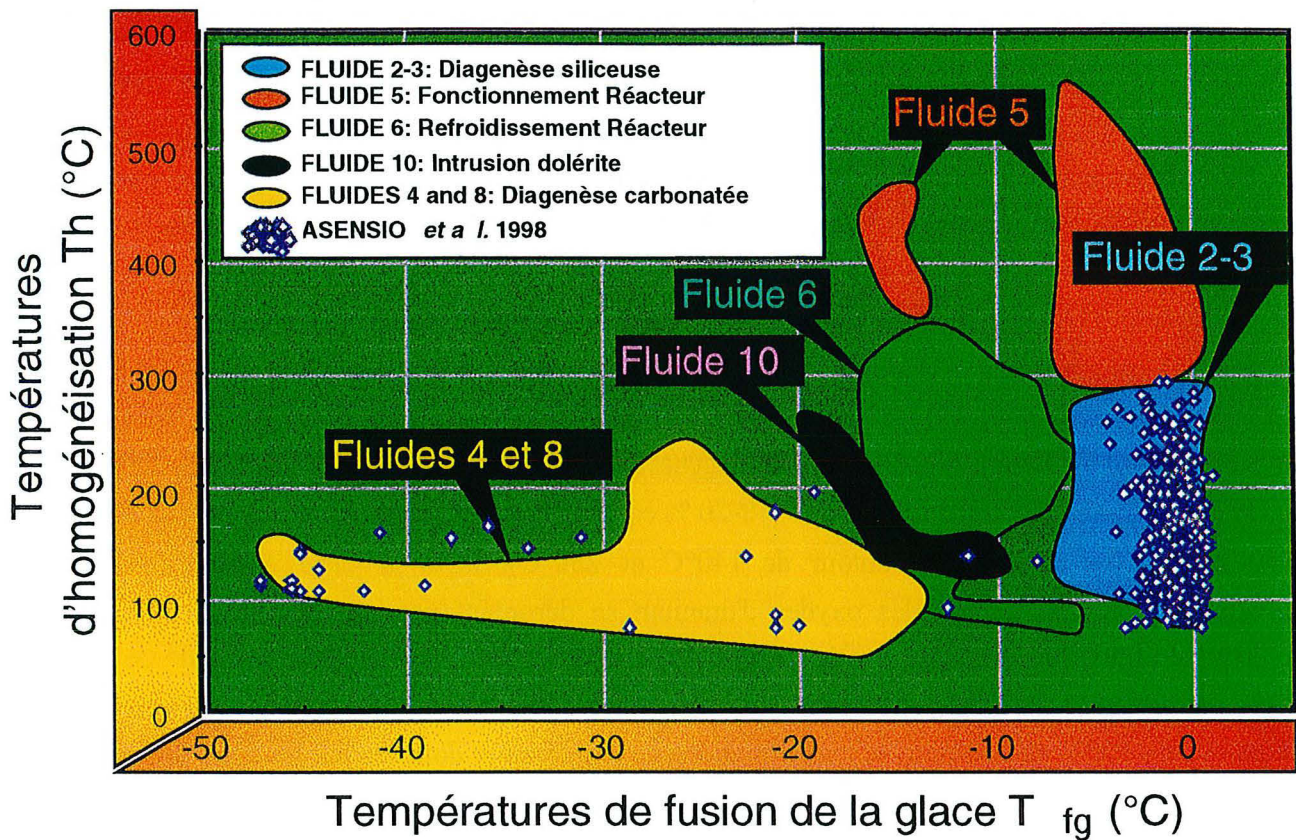


Figure II-20 : Diagramme T_h/T_f réalisé avec toutes les données microthermométriques antérieures.

L'examen de ces données antérieures a permis de distinguer, grâce à des recoupements d'observations pétrographiques, microthermométriques et de propriétés physico-chimiques (caractère rédox, ...) au moins douze types de fluides (MATHIEU et CUNEY, 1997 ; MICHAUD and MATHIEU, 1998). Il s'agit de : (1) un fluide associé à la cristallisation de chlorite, calcite, anhydrite, albite, quartz et opaques dans les fissures des plutonites du socle archéen, (SERE, 1996), (2) un fluide de salinité moyenne (3-10 % éq. NaCl) et de forte température (100-300°C avec un mode à 140-180°C), synchrone de la diagenèse siliceuse et qui se produit lors de l'enfouissement (2030 Ma ; BROS, 1993) et de la migration des huiles, (3) un fluide de faible salinité (0,7-2 % éq. NaCl) et de basse température (100-120°C), lié à la migration des huiles dans les fractures à quartz lors du début de la remontée du bassin, (4) un fluide de forte salinité (>20 % éq. NaCl) et de basse température (100-140°C) identifié dans les microfilonnets à calcite recoupés par les zones de réaction et lié à la minéralisation uranifère primaire synchrone de la diagenèse carbonatée, (5) un fluide de salinité moyenne (3-10 % éq. NaCl) et de très forte

température (250-500°C), lié au fonctionnement des réacteurs (1970 Ma ; HOLLIGER, 1991a, 1991b), (6) un fluide associé à un transfert de radioéléments de salinité supérieure au précédent (10-20 % éq. NaCl) et de température plus basse mais toujours forte (150-380°C) (SAVARY, 1995), représentant un stade tardif du fluide précédent, lié aux cristallisations d'apatites riches en éléments fissiogéniques lors du refroidissement des réacteurs (pendant une période inférieure à 2 Ma après 1970 Ma ; NAUDET, 1991), (7) un fluide associé à la cristallisation des pyrites, correspondant à la remise en mouvement des fluides stationnaires de bassin et qui se produit lors du refroidissement des réacteurs, à la fin des convections hydrothermales causées par les réactions (1900 Ma ; BROS, 1993 ; RAIMBAULT *et al.*, 1996), (8) un fluide associé à la formation de microfilonnets de calcite recoupant les zones de réaction, associé à un transfert de Pb radiogénique et d'éléments fissiogéniques, après l'arrêt des convections hydrothermales causées par les réactions, et donc lié à la poursuite de la diagenèse carbonatée (1400-1600 Ma ; RAIMBAULT *et al.*, 1996), (9) un fluide associé à la formation de sulfures de Fe/Cu/Pb, lié à une large circulation de bassin, postérieure à la diagenèse carbonatée (790-830 Ma ; RAIMBAULT *et al.*, 1996), (10) un fluide de forte salinité (18-20 % éq. NaCl) et de température moyenne à élevée (110-260°C avec deux modes autour de 140°C et 250°C), lié à la perte en Pb lors des phénomènes de silicification des oxydes d'uranium se déroulant pendant et après l'intrusion doléritique (720-780 Ma ; SERE, 1996 ; JANECECK and EWING, 1995), (11) un fluide de très basse température (<70°C), observé dans des microfilonnets tardifs à calcite (MENET-DRESSAYRE, 1992) en accord avec les estimations de température données par les âges "traces de fission" appliquées aux apatites de socle datant un dernier événement thermique engendré par la tectonique cassante post-Jurassique, (SERE, 1996) et (12) un fluide météorique superficiel, oxydant, acide et appauvri en ^{18}O (POURCELOT, 1997).

III. Echantillonnage

III:1. Logique de l'échantillonnage

Les zones de réactions naturelles des secteurs d'Oklo, Okélobondo et Bangombé sont liées génétiquement aux gisements uranifères du bassin sédimentaire de Franceville situé au SE du Gabon (*Figure II-2*). Le potentiel uranifère du bassin de Franceville se répartit en trois principaux secteurs géographiques qui sont la région de Mounana (Oklo, Okélobondo, Boyindzi et Mounana), de Moanda (Bangombé) et de Franceville (Mikouloungou) (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1981). Ces trois secteurs ont également une signification paléogéographique (*Figure II-2I*). Le secteur de Mounana correspond à une zone de bordure de bassin, le secteur de Franceville à une zone centrale et le secteur de Moanda se situe en position intermédiaire. Dans ces différents

ensembles, l'uranium n'est pas également réparti (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). La zone de bordure renferme les gisements les plus riches et aussi plusieurs zones de réaction naturelles. Dans le cadre de notre étude, la position paléogéographique est donc un paramètre important à considérer pour la reconstitution de l'histoire des circulations fluides. A ce critère de sélection viennent se surimposer d'autres critères tels la position stratigraphique des échantillons, la localisation des réacteurs (en milieu superficiel ou profond), l'éloignement des échantillons par rapport aux réacteurs, la position des échantillons ayant servis à des travaux antérieurs, dont nous possédons les données, et ceci afin de réaliser un échantillonnage complémentaire, et enfin la facilité d'accès pour échantillonner. C'est pourquoi les trois secteurs d'Oklo-carrière (proximité des réacteurs de surface et grès du FB_{1a}), Okélobondo-mine (proximité des réacteurs profonds et du contact FA/FB), Bangombé-carrière (position centrale dans le bassin de Franceville) ainsi que la carrière CARMO (grès du FB_2) proche de la carrière d'Oklo ont été choisis (Figure II-22).

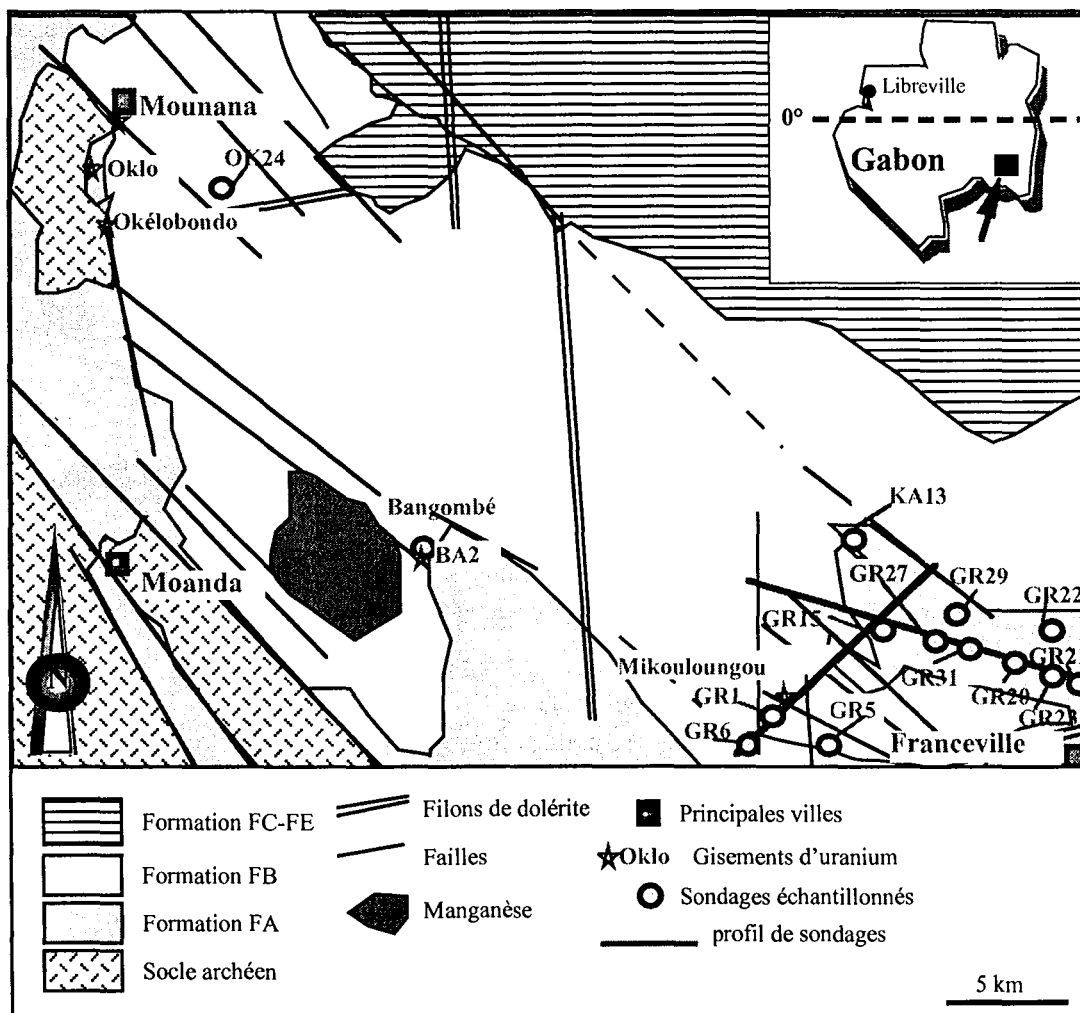


Figure II-21 : Carte géologique du bassin de Franceville. Localisation des gisements d'uranium et des trois principaux secteurs d'échantillonnage dans le bassin (modifiée d'après BROS, 1993).

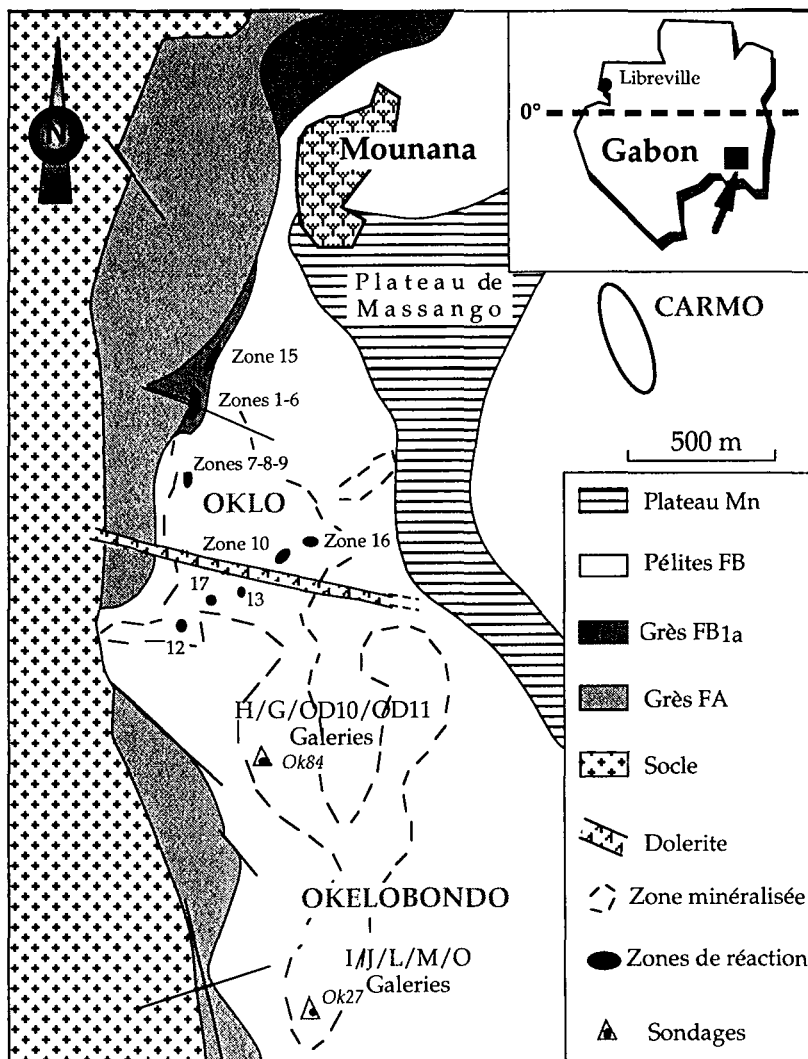


Figure II-22 : Carte de localisation des trois principaux sites d'échantillonnage dans le secteur de Mounana (Oklo, Okélobondo et Carmo). Localisation des zones de réaction exploitées à Oklo ou reconnues en sondages à Okélobondo (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE et al., 1996).

Les échantillons ont été collectés lors d'une mission effectuée en Septembre 1996. Un examen pétrographique macroscopique de chaque échantillon a été réalisé lors de l'archivage. Un inventaire détaillé (localisation et description) des 272 échantillons collectés est présenté dans un rapport de mission (MATHIEU et CUNEY, 1996). Ils se répartissent de la façon suivante :

- (1) 129 échantillons provenant du secteur de Bangombé, tous issus d'anciens sondages réalisés lors des campagnes de prospection dans les années 1970-80 (BA.n°sondage-cote échantillon) et de sondages plus récents (BAX.n°sondage-cote échantillon), les morceaux de carottes prélevés étant repérés grâce à leur cote par rapport à celle du sol,
- (2) 77 échantillons provenant du secteur de Mounana, dont 56 échantillons orientés prélevés dans la mine d'Okélobondo (OBD.96-n°échantillon) autour d'une zone de faciès-pile reconnue

dans le sondage OK84bis, plus 10 issus de sondages proches de cette zone (OK.n°sondage-cote échantillon), 7 dans la carrière d'Oklo (OBD.96-n°échantillon), 4 dans la carrière CARMO (OBD.96-n°échantillon).

- (3) 12 échantillons issus d'un ancien sondage MAB à proximité de Mabinga, entre Oklo et Bangombé (MAB-cote échantillon), les morceaux de carottes prélevés étant repérés grâce à leur cote par rapport à celle du sol,

- (4) 54 échantillons issus des sondages Grande Reconnaissance GR au nord de la carrière de Mikouloungou et de Franceville (GR.n°sondage-cote échantillon), les morceaux de carottes prélevés étant repérés grâce à leur cote par rapport à celle du sol.

Les positions de chaque sondage et échantillon ainsi qu'un relevé des structures observées et/ou correspondantes à un échantillon sont détaillés dans les différentes cartes, profils, coupes et relevés réalisés sur le terrain. Les échantillons de remplissages fissuraux ont été prélevés orientés à chaque fois que cela était possible. Tous les échantillons sont à la base de l'étude pétrographique. Par contre, seul un nombre limité de ceux-ci ont été choisis pour des analyses spécifiques, notamment l'étude des inclusions fluides. Un descriptif sommaire de ces échantillons particuliers est fourni pour chaque zone échantillonnée.

III:2. Echantillons provenant de la carrière d'Oklo

Sept échantillons ont été prélevés dans la carrière d'Oklo (MATHIEU et CUNNEY, 1996), dont l'un, OBD.96-51, près des zones de réaction 7-8-9 (*Figure II-24*). Celui-ci est un bloc de conglomérat du mur avec un joint couvert de plaquettes de barytine (Planche photographique IX). L'échantillon OBD.96-43 est un grès FB₁ appartenant à une lentille gréseuse intercalée dans les pélites FB de l'extrémité Sud de la carrière d'Oklo (*Figure II-25*).

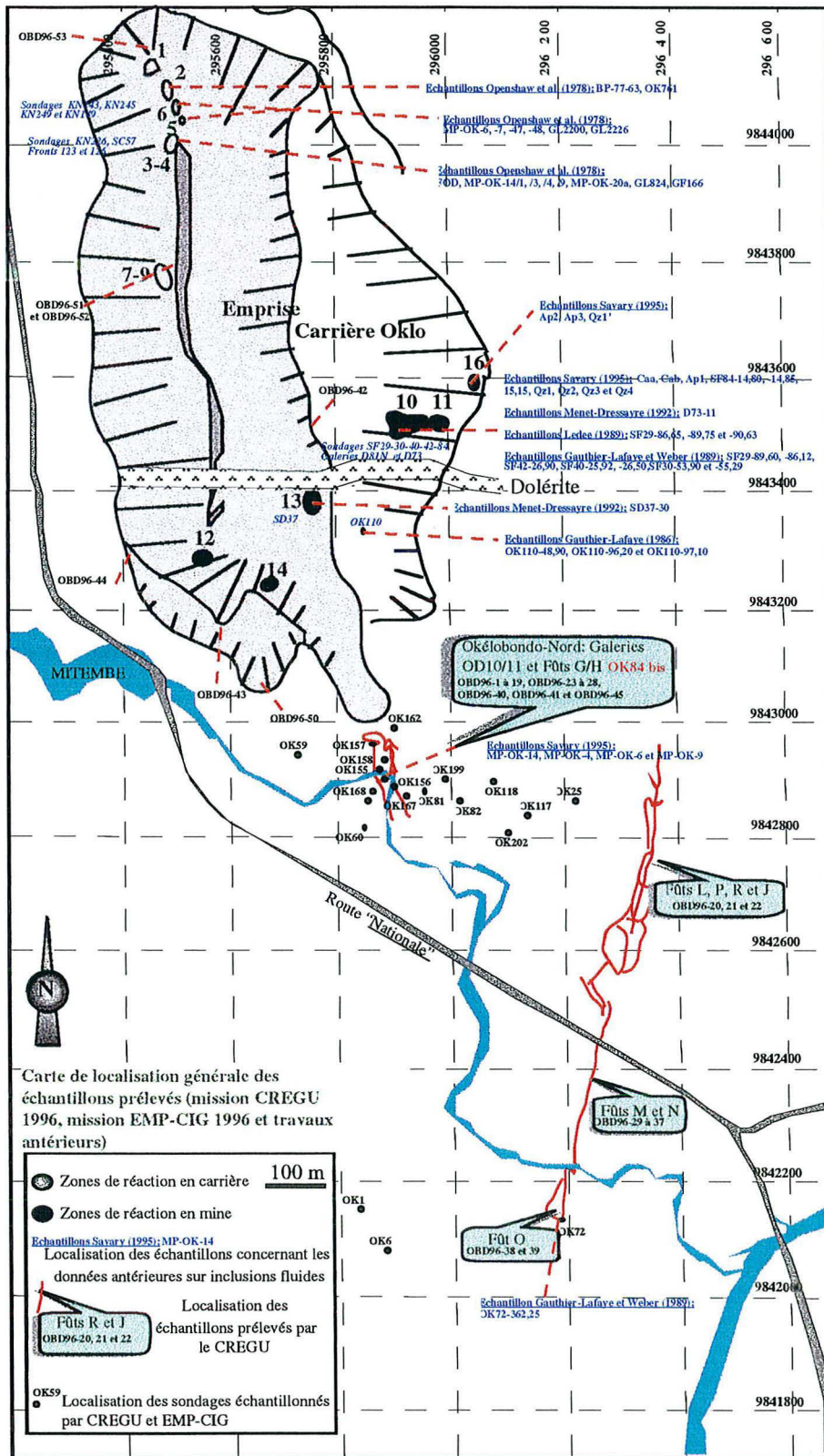


Figure II-23 : Carte de localisation générale des échantillons prélevés (mission 1996) et antérieurs (échantillons analysés en microthermométrie) dans la carrière d'Oklo et les galeries de la mine d'Okélobondo (modifiée d'après document COMUF). Les échantillons de BROS et al. (1997) (Rbros-n°) et SAVARY (1995) (MP-OK-n°) sont indiqués pour comparaison.

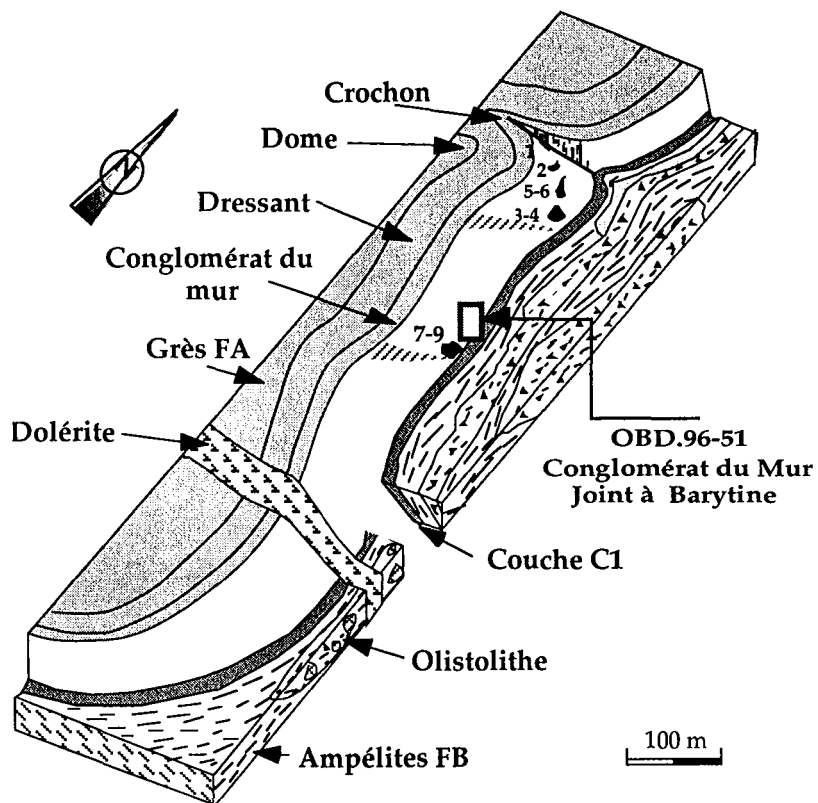


Figure II-24 : Bloc diagramme schématique de la carrière d'Oklo (modifiée d'après GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Localisation de l'échantillon OBD.96-51.

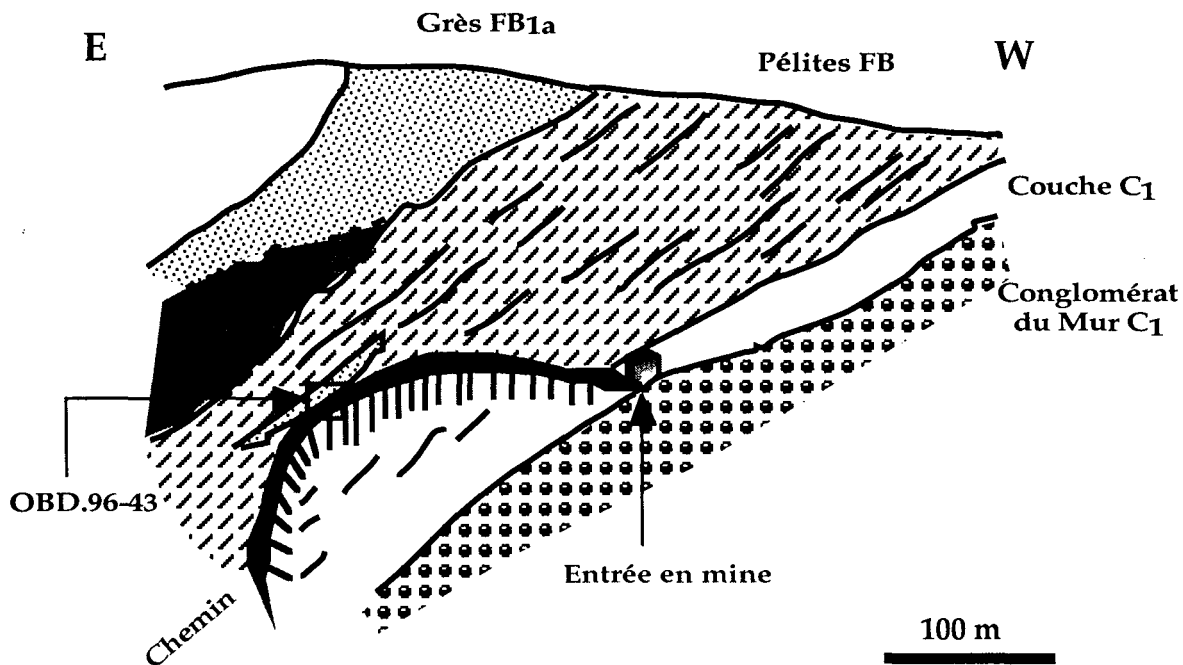


Figure II-25 : Panorama de l'extrémité Sud de la carrière d'Oklo. Localisation de l'échantillon OBD.96-43.

III:3. Echantillons provenant de la mine d'Okélobondo

Un système de galeries en spirale (*Figure II-26*) (Fût H, Fût G, OD10 et OD 11) autour de la zone de réaction OK84bis offre la possibilité d'étudier les remplissages de fractures recoupant un réacteur et/ou proches d'un réacteur. Dans la galerie OD11, sur son parement droit, plusieurs échantillons ont été prélevés aux contacts entre des niveaux pélitiques et des barres gréseuses minéralisées (*Figure II-29* ; Planche photographique II). Les niveaux pélitiques sont érodés par les barres gréseuses et se terminent en se pinçant sous ces dernières. Tous ces niveaux sont faiblement décalés par une fracture à remplissage de quartz, orientée N35°/65°W. L'échantillon OBD.96-8, situé à environ 6 m de la zone renfermant de l'uranium appauvri (triangle rouge) est un niveau minéralisé affecté par une micro-fracturation sub-parallèle à la stratification So. Les micro-fissures sont remplies de calcite fibreuse rosée (Planche photographique XV). OBD.96-1, 2, 7b, 12 et 13b correspondent à des échantillons de grès avec des remplissages fissuraux essentiellement quartzeux (sections orientées sur les Planches photographiques VIII et IX). Ils sont situés autour du réacteur OK84bis. Ces échantillons ont été sélectionnés pour l'étude des inclusions fluides pour plusieurs raisons : (1) ils sont situés de part et d'autre du réacteur, légèrement en aval, sur un axe approximativement N-S, (2) ils correspondent à des directions variées et (3) ils contiennent des cristallisations variées de quartz mais assez limpides pour permettre l'observation microscopique à fort grossissement (*80). Les échantillons prélevés dans les galeries Fûts M, O, I, L et J (*Figure II-27* ; *Figure II-28*) ont permis d'étudier des remplissages fissuraux prélevés dans les mêmes types de fractures, mais à une distance plus grande du réacteur. L'échantillon OBD.96-22 a été sélectionné pour l'étude des inclusions fluides en champ lointain.

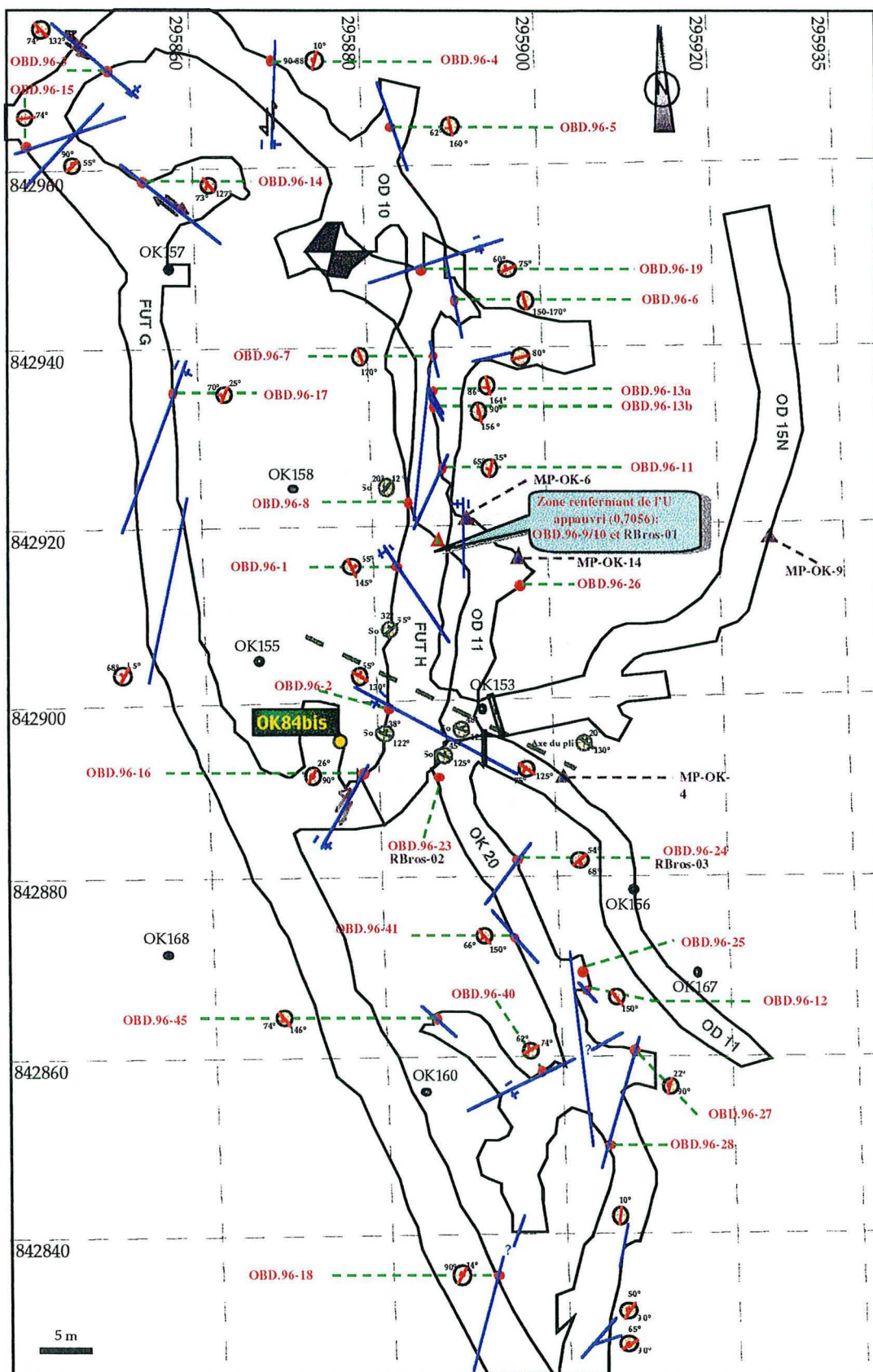


Figure II-26 : Carte de localisation des échantillons prélevés et des structures relevées dans les galeries OD10, OD11, OK20, Fût H et Fût G autour de la zone pile OK84bis (d'après document COMUF).

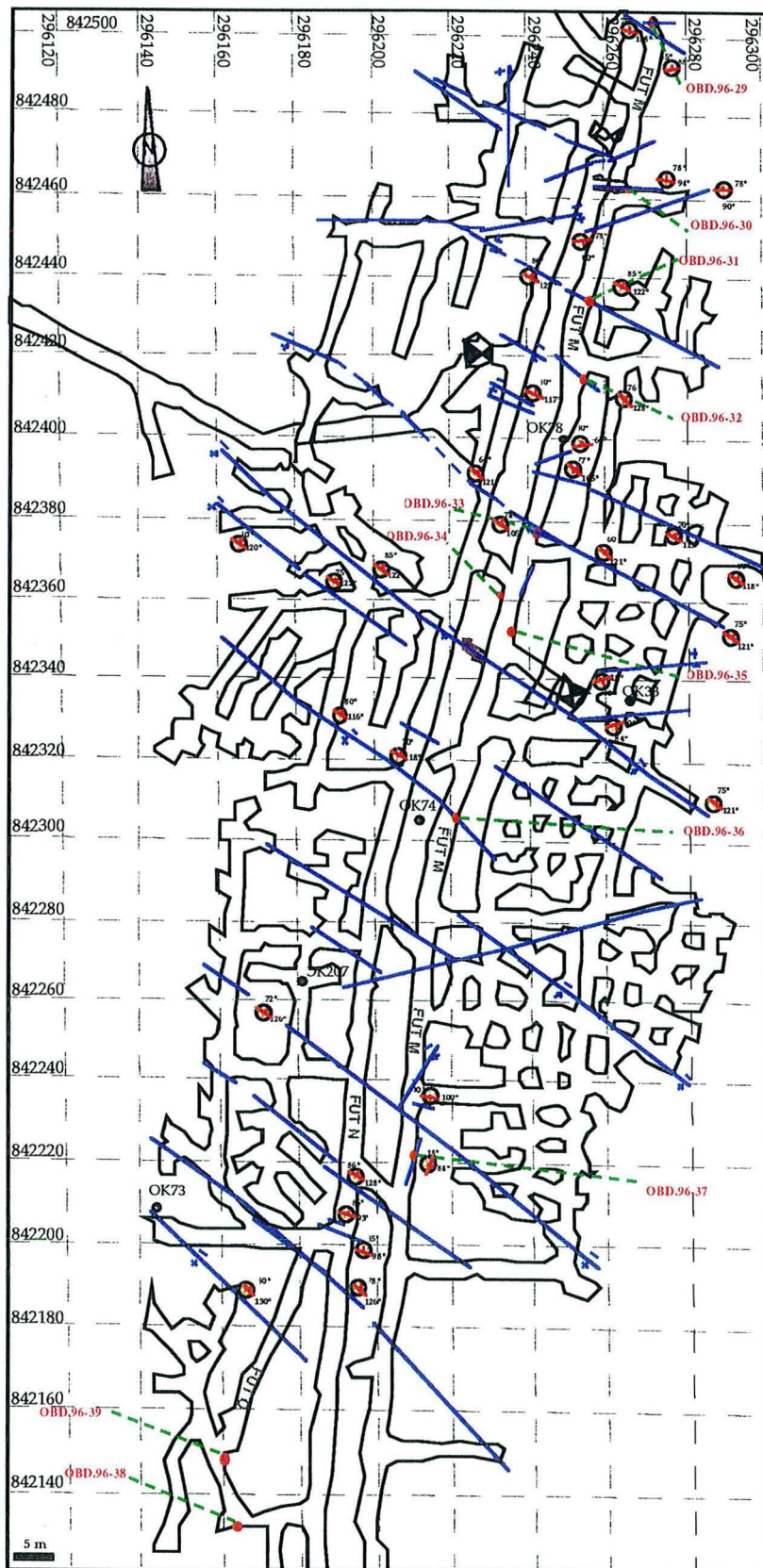


Figure II-27 : Carte de localisation des échantillons prélevés et des structures relevées dans les galeries Fût M, Fût N et Fût O (d'après document COMUF).

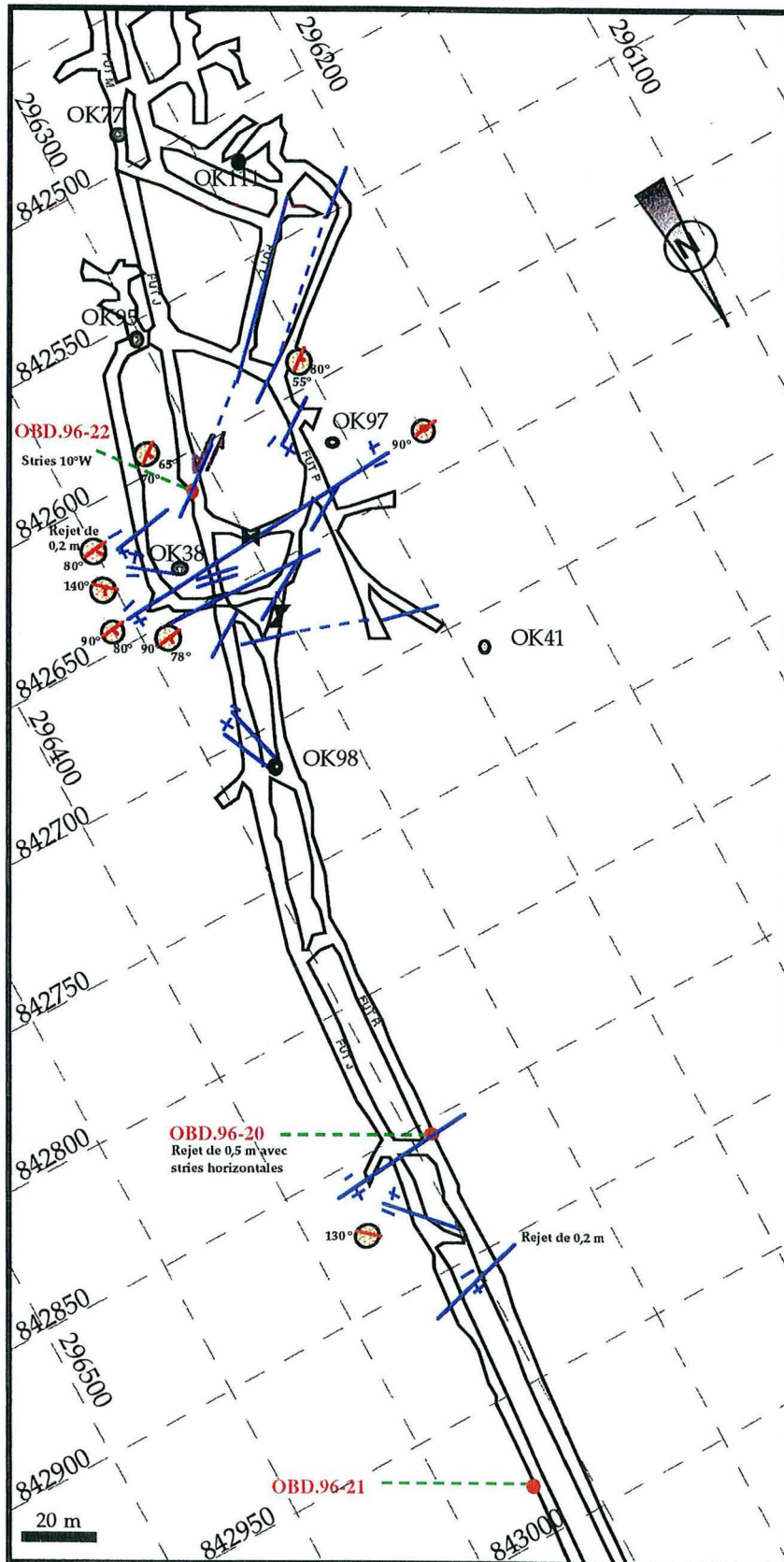


Figure II-28 : Carte de localisation des échantillons prélevés et des structures relevées dans les galeries Fût L, Fût M, Fût P, Fût R et Fût J (d'après document COMUF).

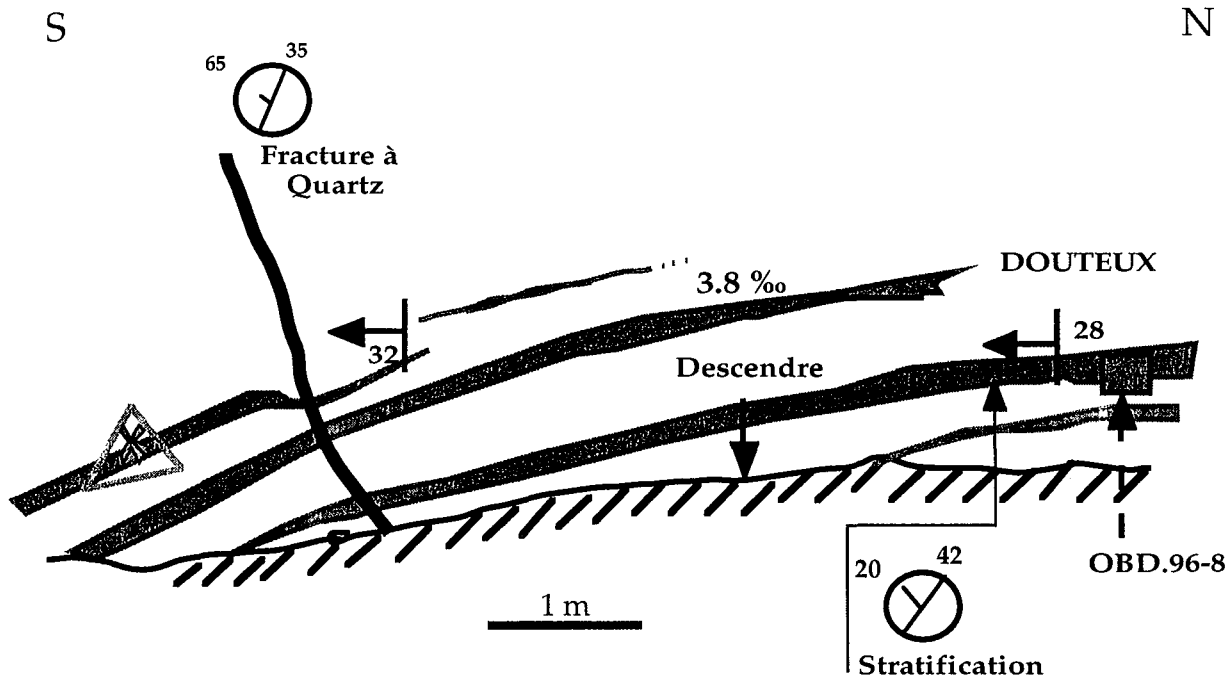


Figure II-29 : Coupe N-S du parement droit de la galerie OD11 au niveau d'une zone renfermant de l'uranium appauvri (triangle rouge). Prélèvement de l'échantillon OBD.96-8 dans des niveaux pélitiques intercalés entre des barres gréseuses minéralisées et entrecoupés par des microfractures à calcite fibreuse rosée, sub-parallèles à la stratification (Planche photographique II).

III:4. Echantillons provenant des sondages dans la carrière de Bangombé

Cent quatorze échantillons de carottes ont été prélevés dans la carothèque de la COMUF à Mounana. Le sondage BA.2 a été échantillonné de façon régulière sur toute sa longueur, jusqu'au socle. Plusieurs autres sondages anciens (Figure II-30), situés autour de BA.2 et de la zone de réaction, ont été échantillonnés aux niveaux présentant des fractures, joints, remplissages à quartz, carbonates, pyrite, produits jaunes attestant peut-être de la présence d'uranium, zones altérées, friables oxydées ou hématitisées, passées conglomératiques ainsi que différents types de roches encaissantes. La géométrie de cette zone de réaction n'est pas connue précisément car seuls deux sondages BAX.3 et BA.145 l'ont interceptée.

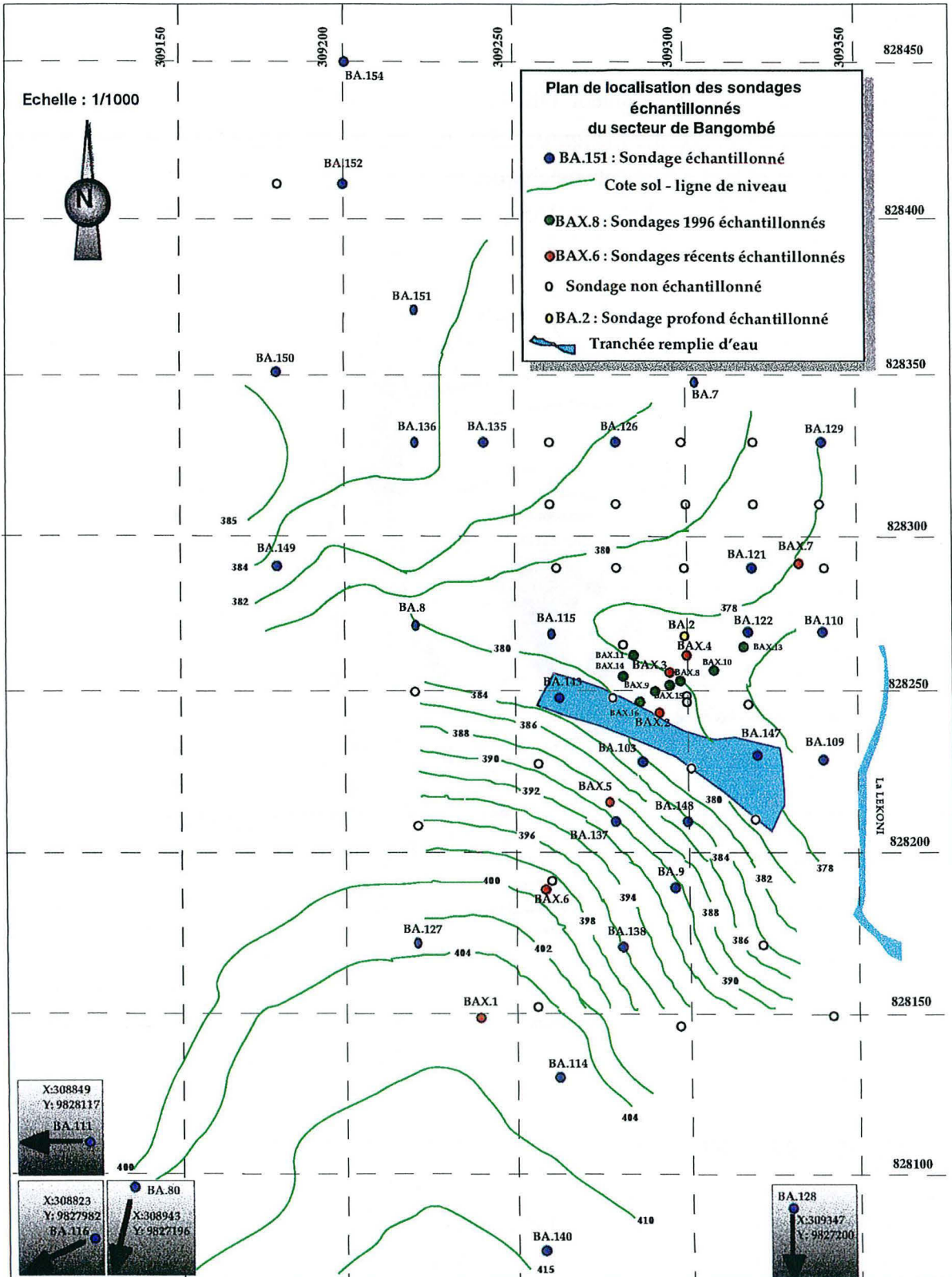


Figure II-30 : Carte de localisation des échantillons prélevés dans les sondages de la carrière de Bangombé (d'après document COMUF).

III:5. Echantillons provenant de la carrière d'exploitation CARMO des grès FB₂

Plusieurs échantillons notamment OBD.96-47 et 48 ont été prélevés dans la carrière CARMO d'exploitation des grès FB₂ (Figure II-31). Il s'agit de fractures avec un remplissage de quartz, parfois saccharoïde et d'éléments bréchiques de grès. Les fractures affectent les grès dans des directions assez variables (de N92° à N165°).

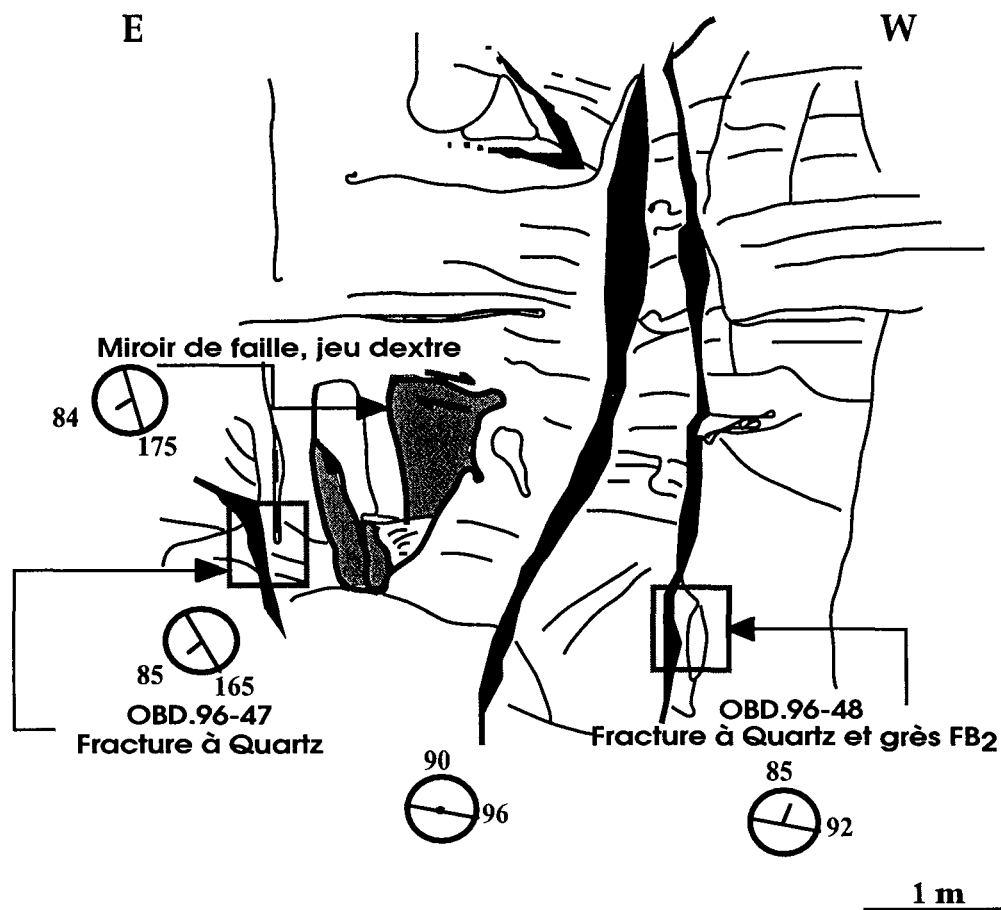


Figure II-31 : Coupe E-W dans les grès FB₂. Prélèvement d'échantillons (OBD.96-47 et 48) de fractures à quartz dans les grès.

IV. Stratégie opératoire

Avant de débiter les travaux analytiques, une grosse partie du travail a consisté à scier les échantillons suivant un protocole rigoureux (Figure II-32), notamment pour les échantillons orientés, en gardant toujours un témoin. Toutes les sections ont été photographiées, et les images obtenues stockées sur CD-ROM. Les positionnements des lames minces et épaisses ont été dessinés manuellement. Les sections sciées ont ensuite suivi un schéma de répartition des

analyses présenté en *Figure II-32*. Les principes ainsi que les modalités d'application (calibrage, étalonnage, reproductibilité, ...) sont détaillés dans la partie Annexes analytiques en fin de manuscrit.

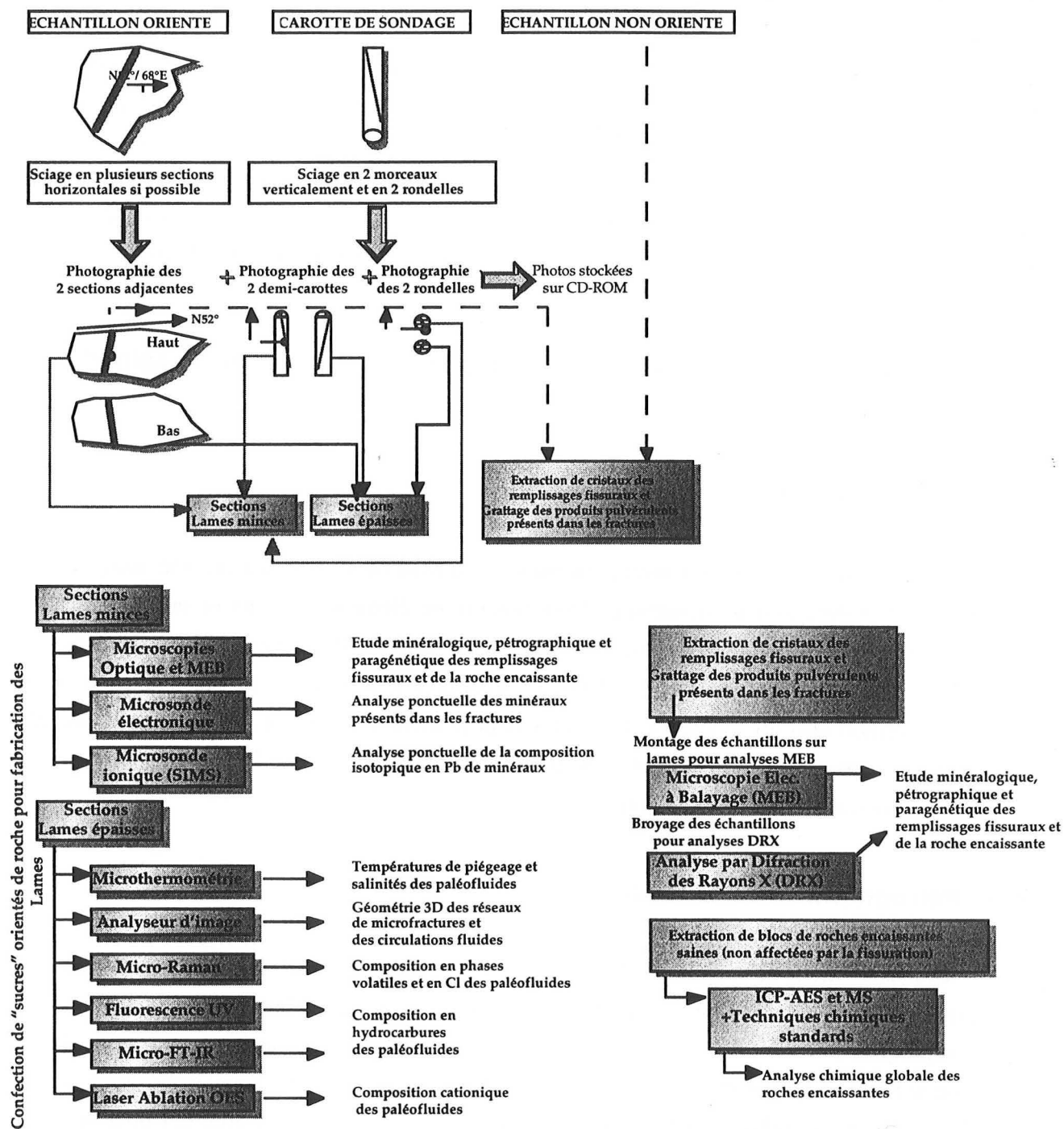


Figure II-32 : Protocole d'analyses mises en œuvre à Oklo (sciage des échantillons, répartition des sections obtenues pour la fabrication de lames minces et épaisses, archivage photographique, utilisation des différentes parties).

En couplant toutes les observations microscopiques concernant les phases solides, nous proposons un schéma représentant la chronologie des phases néoformées pour chaque remplissage fissural (soit chaque échantillon). Ce travail d'étude pétrographique des remplissages de fracture et des grès encaissants sur les 272 échantillons a permis de déterminer autant de successions paragenétiques « provisoires » dans le bassin. Les séquences peuvent être incomplètes, mais les recoupements entre séquences, fracture par fracture ont à leur tour permis d'établir plusieurs successions paragenétiques pour chaque niveau stratigraphique. Grâce à l'orientation de l'échantillon, des corrélations entre les directions macrostructurales relevées sur le terrain et les directions microstructurales (plans d'inclusions fluides) ont pu être obtenues. Elles ont permis un calage chronologique entre paragenèses minérales et typologie des fluides.

V: Caractérisation des roches et des altérations du socle du bassin de Franceville

V:1. Localisation des échantillons

Cinq échantillons de roches issues du socle du bassin de Franceville ont été analysés en ICP-AES et ICP-MS afin de déterminer leurs teneurs en éléments majeurs et en éléments en traces. Il s'agit d'un échantillon du socle atteint par le sondage BA.2 vers 955 m, de 3 autres échantillons issus des sondages GR.21 et GR.22 atteignant le socle entre 524 et 571 m et d'un dernier échantillon issu du sondage GR.20 atteignant le socle aux environs de 834 m (*Figure II-21*). D'autres échantillons provenant des sondages GR.1, GR.5, GR.29 et GR.31 ont été uniquement étudiés en microscopie optique.

V:2. Pétrographie des cristallisations

Les échantillons de socle cristallin présentent une texture grenue, une teinte rougeâtre (lie de vin), bien que certains soient très altérés et présentent des teintes verdâtres (Planches photographiques IV et V). Il s'agit de roches plutoniques. Elles sont souvent composées d'une partie noire riche en biotite et d'une partie rose - blanche à quartz et feldspaths. La partie noire peut être intimement mélangée à la partie rose claire. En microscopie, elle contient plus de 50% de quartz, environ 40% de plagioclases calciques et 10% de feldspaths alcalins roses. Les micas brun rouges définissent une foliation.

V:3. Typologie géochimique

Les teneurs en éléments majeurs, en traces et en terres rares des roches sont présentées dans le *Tableau R-37* du chapitre Résultats. La caractérisation chimico-minéralogique et typologique des roches plutoniques du socle du bassin de Franceville a été effectuée à l'aide des diagrammes chimico-minéralogiques de LA ROCHE (1964) et de DEBON et LE FORT (1983 ; 1988), par comparaison avec les compositions moyennes de roches plutoniques. Trois types de diagrammes décrits et explicités dans le chapitre Annexes Analytiques ont été utilisés (*cf. I:10:2.*). Les plutonites du socle du bassin de Franceville sont peralumineuses principalement du fait de l'altération (P.F. = 1,5-3,1 %), excepté dans le sondage GR.21-524,5 dans lequel elles sont légèrement méta-alumineuse. L'échantillon BA.2-955 est très peralumineux car il a subi une altération importante (P.F. = 3,45 %) ayant entraîné le départ des alcalins. L'indice de peraluminosité A des autres échantillons résulte également d'une altération plus modérée de roches initialement méta-alumineuses (*Figure II-33*). Cette altération sera précisée ultérieurement. Les plutonites du socle archéen à Bangombé montrent un paramètre B identique aux plutonites du socle archéen des sondages GR localisés au nord de Mikouloungou. Les échantillons GR.20-833,93 et GR.22-568,1 montrent un paramètre B élevé, car seule la partie noire a été analysée.

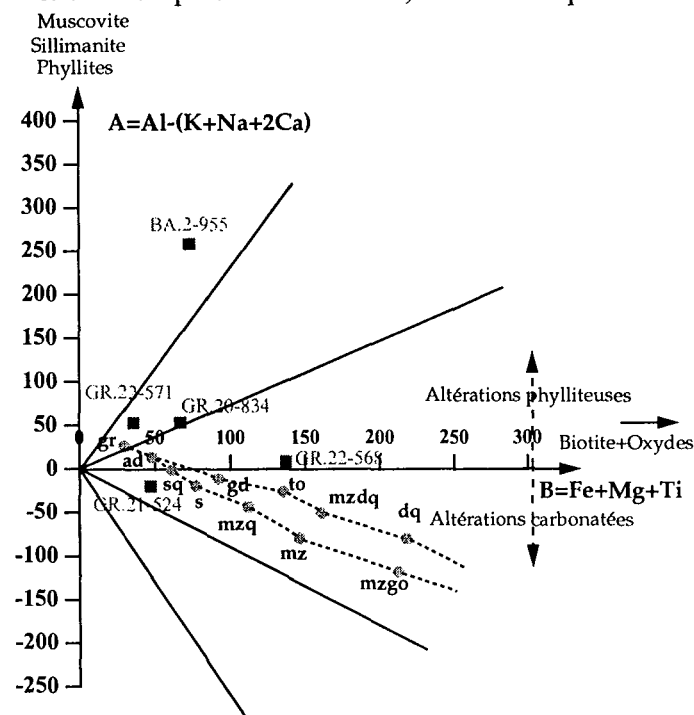


Figure II-33 : Positionnement des plutonites du socle du bassin de Franceville dans le diagramme de typologie magmatique A vs. B de DEBON et LE FORT (1983) avec la grille de référence basée sur les compositions moyennes des différents types de roches plutoniques.

D'une manière générale, ces granodiorites et tonalites sont riches en quartz (*Figure II-34*). Elles présentent une plus forte proportion en minéraux clairs (quartz, feldspaths et plagioclases) qu'en minéraux colorés (micas, pyroxènes, amphiboles, ...). Le diagramme de la *Figure II-35* montre que les feldspaths sont essentiellement des plagioclases. Il faut noter que les rapports K_2O/Na_2O obtenus sont typiques des séries TTG (tonalite-trondhjemite-granodiorite) archéennes, c'est-à-dire inférieures à 0,5 pour les parties noires de GR.20-833,93 et de GR.22-568,1 et inférieures à 0,9 pour GR.21-524,5 et GR.22-571 d'autant que ce rapport est minoré du fait de l'altération du plagioclase conduisant à un lessivage du sodium. Des rapports voisins de 1 sont caractéristiques des granodiorites. Les parties noires des plutonites GR.20-833,93 et GR.22-568,1 sont comparables aux tonalites-trondhjemites strictes de la classification de O' CONNOR (1965). D'après les *Figures II:34 et II-35*, les plutonites GR.21-524,5 et GR.22-571, étant plus potassiques, correspondent à des leucogranodiorites. Du fait du lessivage en sodium, les paramètres Q et P sont très fortement accrus pour BA.2-955 d'où sa localisation en dehors du champ des plutonites indiqués par la grille de référence.

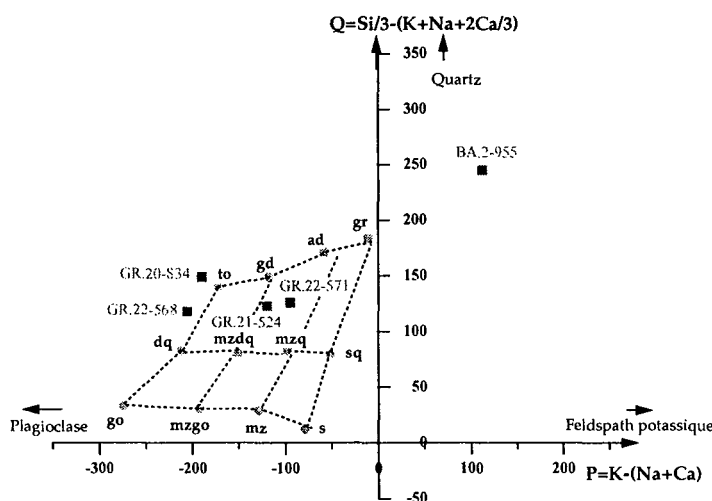


Figure II-34 : Positionnement des plutonites du socle du bassin de Franceville dans le diagramme de classification chimique Q vs. P de DEBON et LE FORT (1983) avec la grille de référence basée sur les compositions moyennes des différents types de roches plutoniques.

Les spectres de terres rares des cinq échantillons présentent tous un fractionnement régulier et important des terres rares légères aux terres rares lourdes (*Figure II-36*) car $20 < (La/Yb)_{C1} = (La_{ech}/La_{C1}) / (Yb_{ech}/Yb_{C1}) < 60$. L'anomalie en Eu est peu marquée ou faiblement positive, indiquant des effets cumulatifs de plagioclase. Dans le diagramme de la *Figure II-37*, les plutonites montrent des rapports La/Yb en fonction de Yb caractéristiques des séries TTG archéennes.

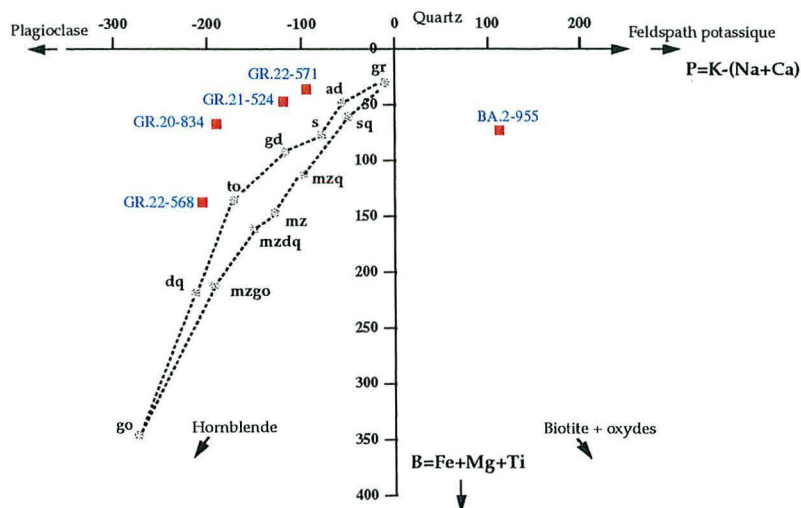


Figure II-35 : Positionnement des plutonites du socle du bassin de Franceville dans le diagramme de classification chimique P vs. B de DEBON et LE FORT (1983) avec la grille de référence basée sur les compositions moyennes des différents types de roches plutoniques.

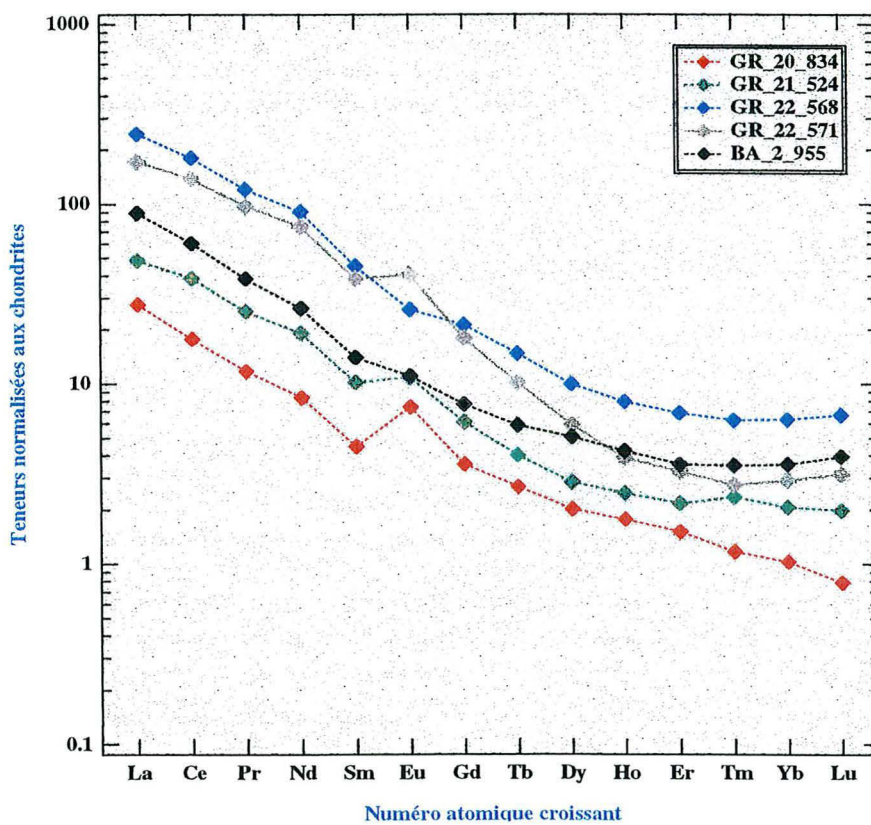


Figure II-36 : Spectres de terres rares normalisés aux chondrites selon EVENSEN et al. (1978) des roches plutoniques du socle archéen du bassin de Franceville.

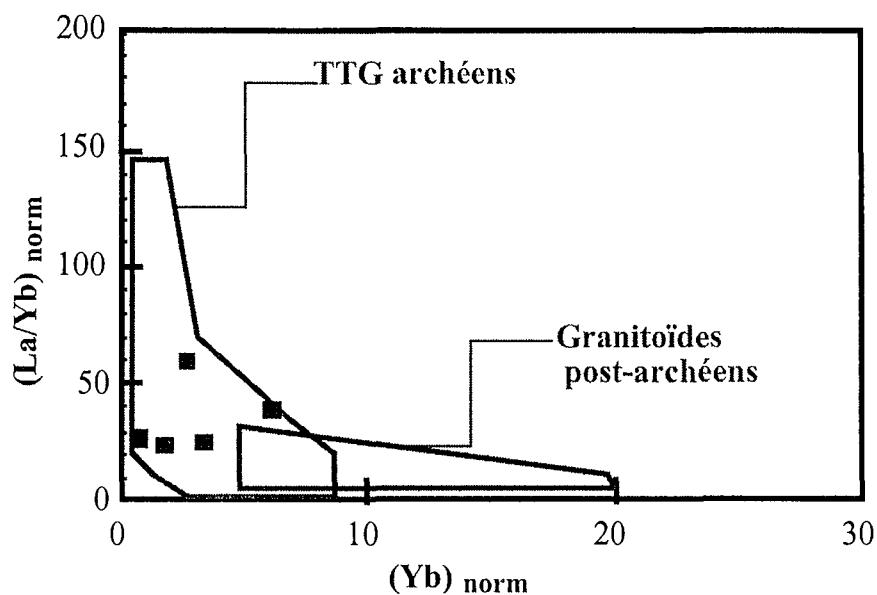


Figure II-37 : Diagramme (La/Yb) normalisé aux chondrites en fonction de (Yb) normalisé aux chondrites (d'après O'CONNOR, 1965). Les plutonites du socle du bassin de Franceville se placent dans le champ des TTG archéens.

La teneur en terres rares lourdes des plutonites ($(Yb)_{C1} < 7$) est très faible, ce qui implique le fractionnement du grenat dans la source. Ces caractéristiques sont typiques des séries TTG (tonalite-trondhjemite-granodiorite) archéennes, ce qui correspond bien aux âges obtenus sur le socle du massif du Chaillu.

V:4. Caractérisation des altérations et des remplissages fissuraux

Macroscopiquement, les nuances verdâtres, très localisées de certains échantillons, sont attribuées à la présence de chlorite secondaire (altération de la biotite) (Planches photographiques IV et V). Une légère déformation des minéraux de la roche est à souligner. Macroscopiquement, les fentes sont subverticales, à remplissage de produits verts, rouges et noirs.

Un phénomène d'altération affecte l'ensemble de la roche. Les cristaux de quartz sont fissurés. Les micas et les feldspaths sont presque entièrement séricitisés. Les hornblendes de couleur vert foncé ainsi que les biotites sont altérées. Les biotites montrent des bordures altérées, avec la cristallisation d'allanite (épidote riche en terres rares) déjà décrites par SERE (1996). Des cristallisations de pyrite sont observables dans les biotites altérées. Les rares minéraux accessoires résiduels présentent de nombreux golfes de corrosion, démontrant que ceux-ci ont été soumis à un épisode de dissolution. SERE (1996) décrit plusieurs associations minérales dans des fissures : fente à chlorite - albite - quartz - calcite - minéraux opaques (GR.23-630), fente à chlorite - quartz - calcite - anhydrite (GR.29-704) et fente à chlorite - anhydrite (BA.2-955). Elle décrit également des anhydrites à inclusions d'apatites, zircons et thorites dans le socle

granodioritique. Sur la base de ces observations pétrographiques mais sans analyse microthermométrique, cet auteur suggère que ces fluides, à l'origine de ces cristallisations, sont riches en eau, CO₂, soufre, lanthanides et uranium. SERE (1996) conclue à la présence d'un métamorphisme de faible degré (schiste vert). Cependant, ces assemblages à épidote - chlorite - albite - quartz peuvent également cristalliser lors du refroidissement des plutonites, après leur mise en place, comme cela est observé très souvent. Ce fluide pourrait donc être très ancien, tardi-magmatique ou métamorphique. Cependant, les carbonates interstitiels (calcite) et fissuraux (calcite et ankerite, Planche photographique V) présents à la fois dans la granodiorite et dans le conglomérat sus-jacent du FA montre qu'un épisode d'altération carbonatée a affecté conjointement le sommet du socle et les niveaux conglomératiques de base du FA. Cet épisode est postérieur à un épisode oxydant de grande ampleur, car les carbonates englobent et corrodent de grandes aiguilles d'hématite dans la phase interstitielle du conglomérat (Planche photographique VI). L'association quasi-systématique des carbonates avec l'anhydrite, après un remplissage précoce des fissures par une succession de quartz et chlorite, a été reliée à ce stade paragénétique I (Figure II-38) (cf. VI:2.).

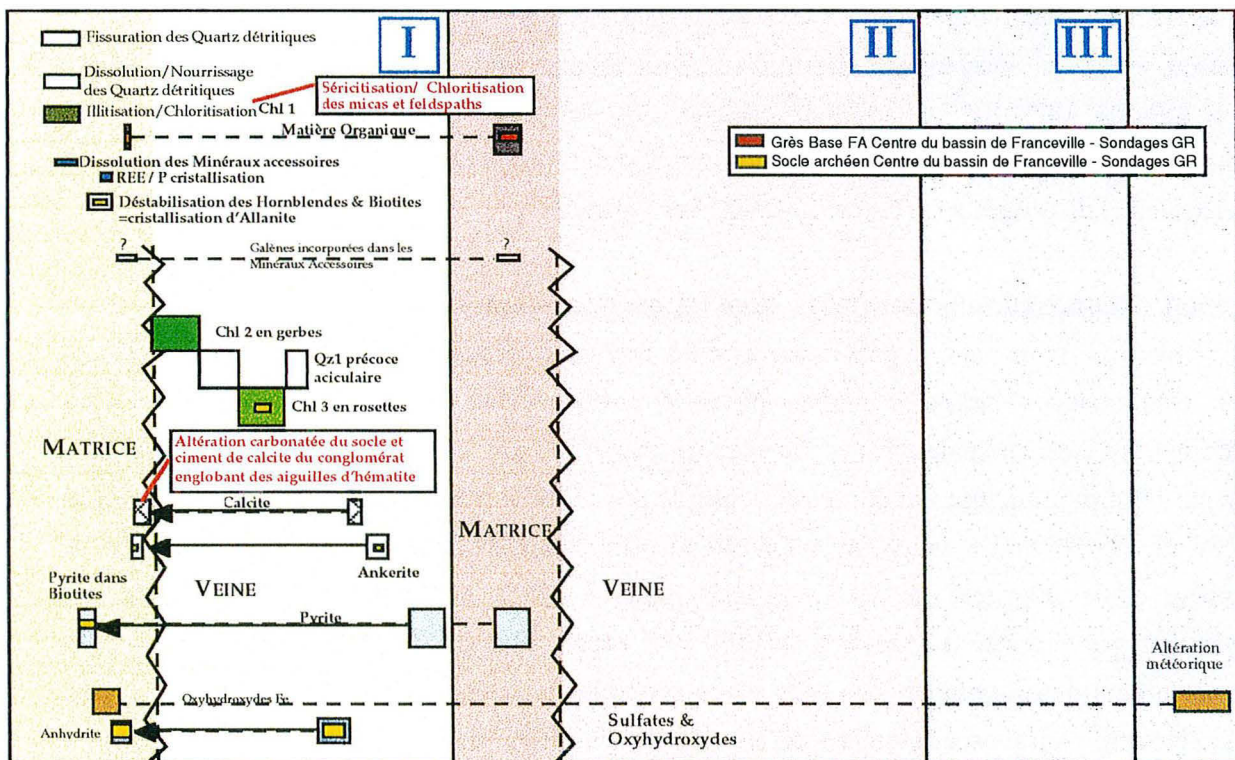


Figure II-38: Schéma paragénétique dans les fractures affectant, au centre du bassin de Franceville, les grès de base du FA et le sommet du socle archéen. Ce schéma est recalé dans l'évolution structurale régionale (Figure II-6).

Les phénomènes de dissolution/néoformation de quartz (dissolution/nourrissage) ou de minéraux argileux (chloritisation) pourraient être reliés aux circulations de fluides diagénétiques au fond du bassin de Franceville. Dès lors, les trois stades de remplissages fissuraux dans le socle et les

niveaux gréseux grossiers conglomératiques de base du FA correspondent aux trois stades observés par ailleurs dans la couverture sédimentaire (*cf. VI:1:4.*). Les carbonates du socle et du conglomérat montrent une composition géochimique similaire (*Figure II-48*). Ils diffèrent des autres carbonates analysés dans les grès du bassin de Franceville, c'est pourquoi leur caractérisation géochimique sera abordée conjointement avec celle des carbonates de la couverture sédimentaire (*cf. VI:4.*).

VI: Caractérisation géochimique et isotopique des phases solides dans la couverture sédimentaire (grès encaissants et remplissages fissuraux)

VI:1. Pétrographie des cristallisations dans les grès encaissants et dans les remplissages fissuraux

Les 257 échantillons prélevés dans la couverture sédimentaire ont été étudiés suivant le protocole présenté sur la *Figure II-32*. Le détail des techniques utilisées est exposé dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:1-2-3-4-8.*). La plupart des échantillons est composée de grès encaissant et d'un remplissage fissural essentiellement quartzeux et carbonaté (Planche photographique VII). Les échantillons orientés ont été prélevés sur les parements de mine, notamment à Okélobondo (Planche photographique VII). Les veines sont très souvent subverticales et disposées en échelon dans les bancs gréseux.

VI:1:1. Néoformations minérales dans les grès encaissants

Macroscopiquement, le grès encaissant les fractures présente souvent des teintes grises à noires. Des nuances beiges à rouges peuvent masquer ces dernières. Ils présentent une granulométrie assez variée depuis des niveaux grossiers (600 μm à 5 mm), voire conglomératiques (galets de 10 mm à quelques centimètres), jusqu'à des niveaux très fins (<500 μm). Les nuances rosâtres et verdâtres de la phase interstitielle sont respectivement dues à la présence de carbonates et de chlorites, qui seront étudiés plus en détail, notamment sur le plan de leur composition géochimique. Les tâches rosâtres sont cependant plus rares, alors que les nuances vertes dominant dans la plupart des grès. Microscopiquement, la phase interstitielle des grès est essentiellement, voire exclusivement constituée de chlorites et d'illites toujours néoformées, comblant alors la porosité primaire entre les grains de quartz, détritiques pour la plupart (Planche photographique X).

Les chlorites sont incolores à vert-clair en lumière naturelle et possèdent des teintes de polarisation variables, de gris-bleu à brun-jaune. Ces variations de coloration en lumière polarisée et analysée résultent souvent de plusieurs phases de cristallisation de la chlorite. Elles se

présentent en rosettes (10 μm). Des inclusions ferrugineuses plus ou moins opaques et disposées le long des clivages, déjà signalées par GAUTHIER-LAFAYE (1986), ont été observées dans les chlorites. De rares biotites détritiques très brunes et des biotites chloritisées sont présentes. Elles ont un aspect lamellaire. Cette chlorite lamellaire (TCHIBENA-MAKOSSO, 1982) est jaune foncé à jaune brunâtre (teintes de polarisation jaune du 1^{er} ordre), très pléochroïque et à faible biréfringence, en lumière naturelle.

Les illites sont généralement bien cristallisées et se présentent en lamelles trappues et associées parallèlement entre elles pour former un assemblage ressemblant à un accordéon. Elles se caractérisent par un pléochroïsme faible, parfois incolore en lumière naturelle et une biréfringence élevée. L'illite qui colmate les pores des grès, se présente en très petites lamelles dans les auréoles de nourrissage des grains de quartz détritique ou au contact grain détritique - auréole.

L'association chlorite - illite pseudomorphose parfois le minéral originel, en formant des liserés autour des grains détritiques de quartz, elle remplit les microfissures, affectant ainsi certains cristaux jusqu'à les remplacer complètement. Les feldspaths, pour la plupart, des microclines, sont altérés (Planche photographique X). Ils sont aussi presque entièrement remplacés par une association chlorite-illite. Cette association peut également remplir les vides créés par la corrosion et la fissuration des grains détritiques de quartz (Planche photographique X). Ces deux phases argileuses sont donc associées dans la corrosion des grains de quartz. La matière organique peut être associée en fin de remplacement, et forme un liseré en bordure des reliques de grains de quartz. La matière organique rencontrée dans la porosité primaire est presque toujours stérile (CORTIAL, 1985 ; GAUTHIER-LAFAYE, 1986) et apparaît synchrone des épisodes de silicification. En effet, elle est présente non seulement en remplacement des reliques de quartz (ceux-ci pouvant être initialement nourris ou avoir subi antérieurement des dissolutions) mais aussi autour des grains de quartz détritique, dans les auréoles de nourrissage. Il s'agit d'une matière organique ayant migré. Par contre, la matière organique située dans la porosité secondaire contient presque toujours des particules uranifères (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). Cette matière organique appartient donc au stade minéralisateur. Les grès minéralisés apparaissent rougeâtres (Planche photographique XIV) avec des taches noires parsemées de microfilonnets blancs.

Les minéraux accessoires qui seront plus amplement étudiés dans le chapitre VI:6. sont très altérés.

Les cristaux de quartz présentent très souvent une extinction roulante (onduleuse) et des bandes de pliage. Des recristallisations en damier témoignent de déformations importantes à l'échelle des grains de quartz (intracristallines). Des bandes de déformation affectent aussi bien les grains détritiques que leur auréole de nourrissage. Des lattes micrométriques de quartz néoformé peuvent cristalliser à partir des limites des bandes de déformation présentant des extinctions

différentes. Les déformations intercrystallines se manifestent sous la forme de plans d'inclusions fluides prolongés par des microfissures ou des recristallisations orientées.

VI:1:2. Les phénomènes de dissolution - nourrissage dans les grès encaissants

La classification des types de silicifications/désilicifications établie par GAUTHIER-LAFAYE (1982 ; 1986) (Nourrissages types I, II et III et Dissolutions types I, II et III) (Figure II-39) a été utilisée pour la description des échantillons.



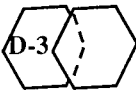

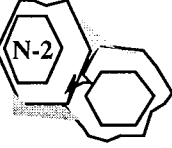

Dissolution I	Dissolution II	Dissolution III
		
Nourrissage I	Nourrissage II	Nourrissage III
		
Ciment important	Ciment faible	

Figure II-39: Schéma représentant les divers types de silicifications et de désilicifications rencontrés dans les grès.

Macroscopiquement, les grès grossiers du FA et les niveaux gréseux grossiers du FB₁ présentent des zones blanchies (Planche photographique VII). Ces zones correspondent soit à une silicification soit à une désilicification du matériel détritique. Les zones blanchies ont perdu leur ciment verdâtre et les grains de quartz fortement nourris ou très dissous (contacts crénelés) sont jointifs. Les grès fins apparaissent non affectés par ces phénomènes.

Les cristallisations de quartz secondaire se présentent microscopiquement sous forme de zones de nourrissage (silicifications), soit au contraire sous forme de corrosions souvent orientées (désilicifications). La silicification correspond à un colmatage des pores par de la silice secondaire tandis que la désilicification s'opère par destruction de la structure de la roche par "pressure-solution" (GRATIER *et al.*, 1993).

En ce qui concerne les silicifications, les grains de quartz détritique et les zones de nourrissage sont en continuité optique. Le contour des quartz détritiques est très souvent reconnaissable par la présence d'impuretés qui le souligne (argiles, oxydes de fer, inclusions fluides) (Planche photographique XI). Les auréoles sont bien développées quand le ciment illitique est peu abondant (Nourrissage II) ou peu développé avec des bordures diffuses, corrodées quand le ciment illitique est abondant (Nourrissage I). De nombreux contacts de dissolution entre grains détritiques sont observés dans les deux cas. Le nourrissage III diffère par la présence d'un large

liseré brun argileux au contact entre le grain détritique et l'auréole de nourrissage qui est, dans ce cas, bien développée mais très corrodée.

Trois types de désilicifications ont été observés : (1) grains de quartz montrant des formes crénelées résultant de leur corrosion dans un ciment abondant d'illites (Dissolution I), (2) grains de quartz avec de minces auréoles de nourrissage crénelées, dans un ciment peu abondant d'illites (Dissolution II) et (3) tous les grains de quartz en contact concavo-convexe, voire stylolithique (parallèlement à la stratification S_0) sans ciment argileux et montrant en leur sein leur bordure détritique originelle (dissolutions III).

Selon GAUTHIER-LAFAYE (1986), les nourrissages I, II et la dissolution III sont le plus souvent associés à une granulométrie moyenne à grossière, alors que les dissolutions I et II sont plutôt associées à une granulométrie fine. Ces grès fins forment souvent de petites passées centimétriques dans des zones généralement plus grossières. Tous ces transferts de silice ne sont pas contemporains, mais une chronologie peut difficilement être dégagée. Il faudra toujours prendre en compte le fait que les formes de départ ou d'apport de SiO_2 sont fonction de la nature des sédiments (richesse en argiles, et granulométrie : grès fins, grès isogranulaires, grès resilicifiés et grès à matrice argileuse). Il faut aussi considérer que non seulement les grains de quartz détritique mais aussi des argiles ont pu libérer de la silice lors de leur altération. GAUTHIER-LAFAYE (1986) considère un seul processus de mobilisation de la silice sous l'effet de la compaction, guidée par la porosité du grès et le contexte structural pour ces différents types de nourrissage et corrosion.

Compte-tenu de l'importance de ces phénomènes, il m'a semblé intéressant de tenter de modéliser les transferts de silice dans l'environnement de deux zones de réaction : (1) autour de OK84bis et (2) autour de la zone de Bangombé. Effectivement, des résultats récents de la modélisation thermique de la zone de réaction 10 à Okélobondo (GERARD, 1997) montrent que le flux thermique généré par le fonctionnement des réacteurs a conduit à un transfert important de silicé en aval des réacteurs. A Okélobondo, les indices et le type de nourrissages (symboles N-1 ou N-2) et de dissolution (symboles D-1 ou D2) ont été reportés sur la carte d'échantillonnage autour de OK84bis (*Figure II-40*). A Bangombé, les indices de nourrissages (points verts), de dissolution (points rouges) des grains détritiques de quartz et de veines à quartz et carbonates (2 plans de failles numérotés 1 et 2) ont été reportés sur les cartes, coupes et sondages réalisés, puis traités en 3 dimensions avec le logiciel GOCAD au CRPG, avec l'aide de Ch. LE CARLIER (*Figure II-41 ; Figure II-42*).

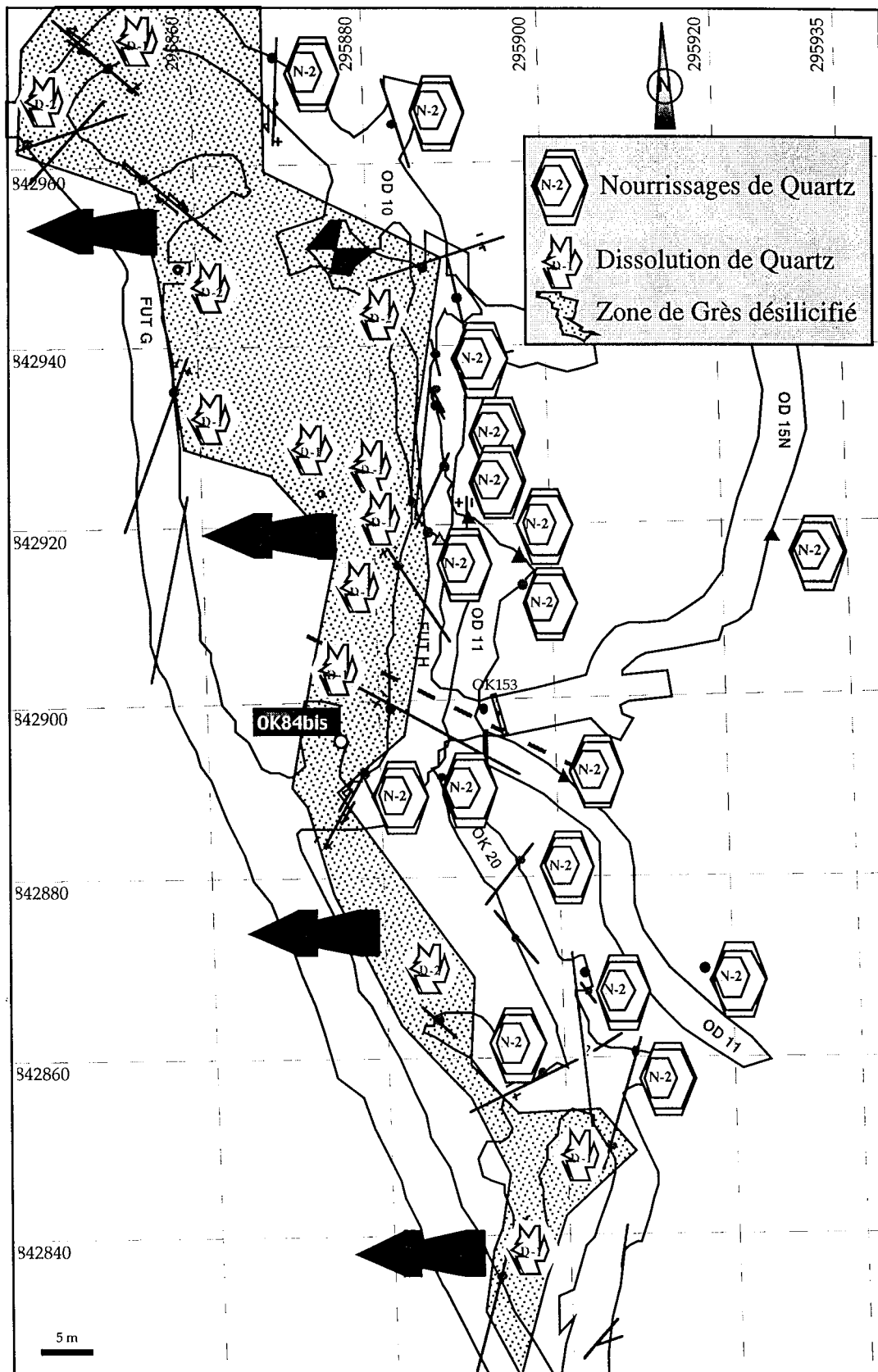


Figure II-40: Distribution des silicifications et des désilicifications dans les grès autour de OK84bis. Les flèches signifient que l'étendue de la zone désilicifiée à l'ouest n'est pas connue.

Malgré l'importance de notre échantillonnage, le problème reste la densité d'échantillons disponibles, pour estimer l'étendue de la zone en nourrissage. Est-elle liée à un phénomène se déroulant : (1) sur tout un niveau stratigraphique et sur de grandes distances ou (2) de façon très localisée autour du réacteur ou encore est-elle provoquée par l'incursion de fluides chauds expulsés du fond du bassin et remontant par l'intermédiaire des ouvertures des systèmes faillés? A Okélobondo (*Figure II-40*), sur un même niveau stratigraphique de grès grossier, de part et d'autre d'un système de failles N-S (en bleu), on trouve le grès en dissolution et de l'autre côté, il est en nourrissage. Donc, dans ce cas, la faille joue un rôle certain dans le processus de silicification.

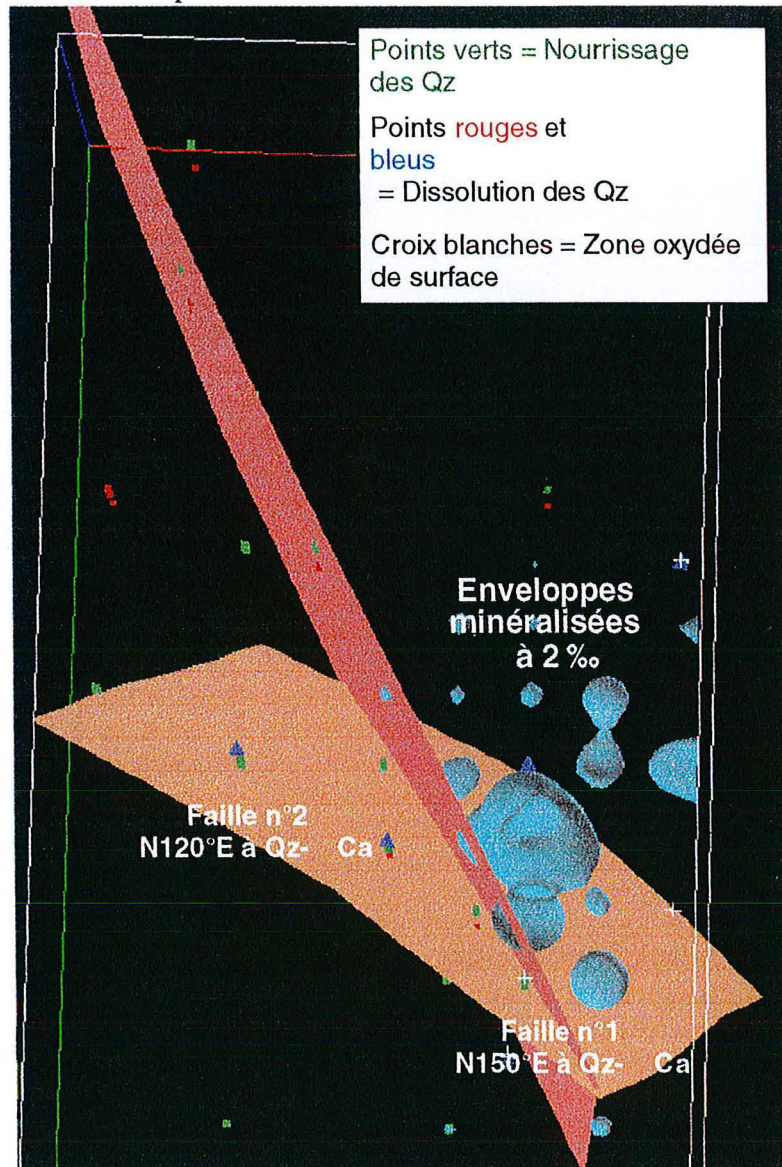


Figure II-41: Image GOCAD de la distribution des silicifications (points verts) et des désilicifications (points rouges et bleus) dans les grès autour de la zone de réaction de Bangombé. Il faut noter que (1) l'enveloppe minéralisée semble être limitée à l'ouest par la faille n°1 et (2) des nourrissages des grès sont visibles au voisinage des failles. Le Nord est orienté vers le haut de la carte.

A Bangombé (*Figure II-42*), la silicification affecte les grès grossiers du FA unité a. L'épaisseur de la zone en nourrissage est plus importante au voisinage des failles (*Figure II-42*). La minéralisation se développe dans les zones incomplètement nourries, au moment où front redox imposé par les grès à copeaux de pélites sus-jacents est atteint par les fluides minéralisateurs. De plus, les minéralisations se pincent au niveau des failles (*Figure II-42*) et en même temps, les grès stériles en dissolution D1 (points rouges) les remplacent. Ceci se déroule au dessus de la zone en nourrissage N (points verts). On constate sur la *Figure II-41* que la minéralisation (isoteneur de coupure à 2‰) est limitée au nord-ouest par la faille n°1. Ce modèle marche assez bien si la zone de faille fonctionne comme un vecteur pour la silicification dans un premier temps et pour la minéralisation dans un second temps. Cependant, le contrôle sédimentologique reste réel, car les grès silicifiés correspondent à l'unité a du FA.

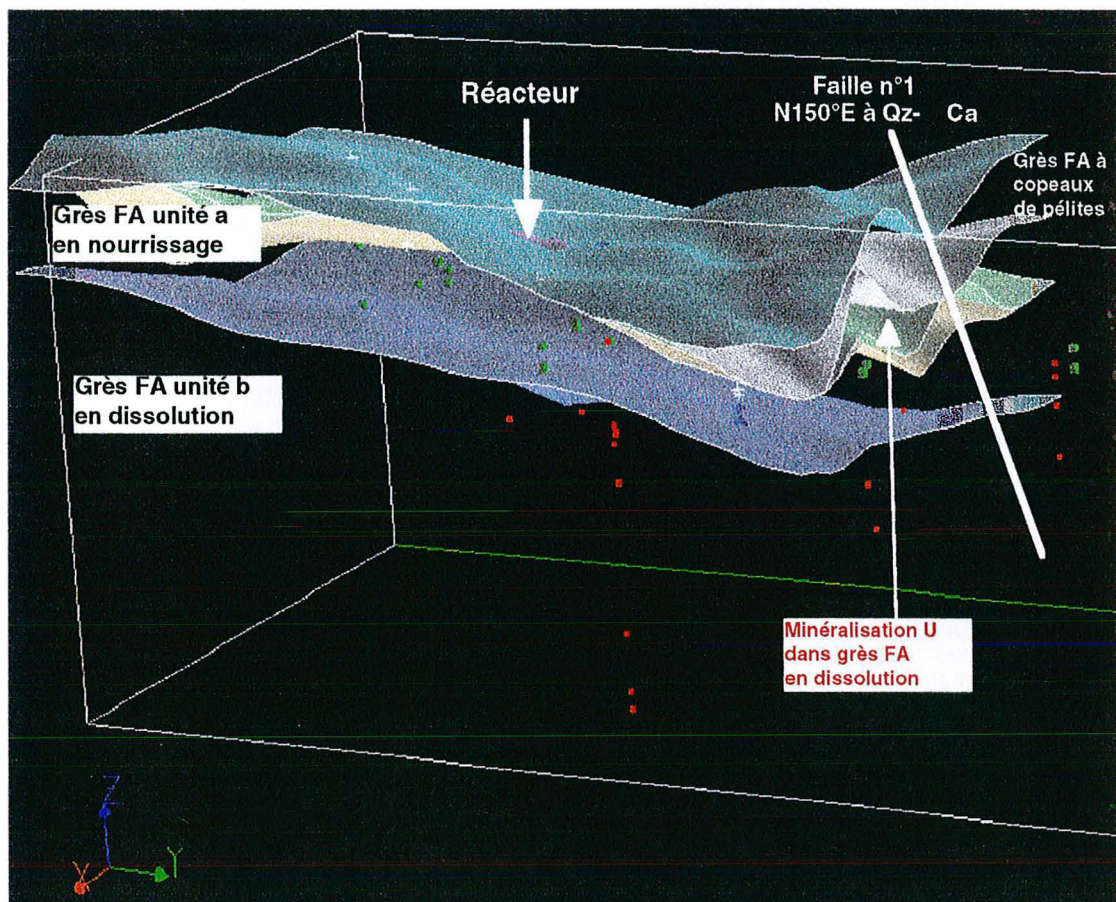
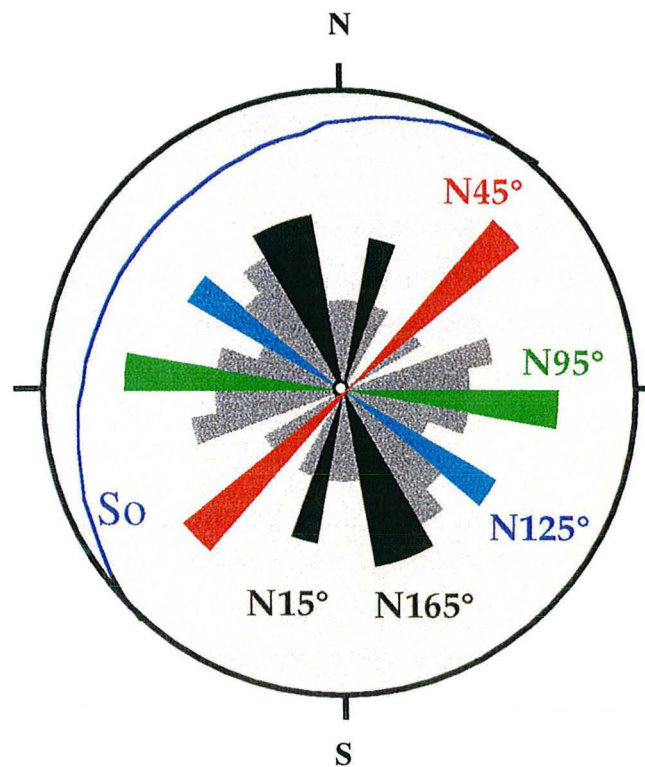


Figure II-42: Image GOCAD de la distribution des silicifications (points verts) et des désilicifications (points rouges) dans les grès autour de la zone de réaction de Bangombé. La répartition des points verts exprimant l'existence de grès en nourrissage (silicifiés) démontre un contrôle sédimentologique de l'unité a pour le processus de silicification. L'unité b ne comporte que des occurrences de grès en dissolution (désilicifiés) (points rouges). Il faut noter l'épaississement de la zone en nourrissage au niveau de la faille, ainsi que le pincement de la zone minéralisée, démontrant que la faille est un paramètre contrôlant le processus minéralisateur. Le Nord est orienté vers le haut de la carte.

VI:1:3. Chronologie relative et intégration dans l'évolution structurale régionale

Chaque remplissage fissural a fait l'objet d'une mesure de direction et pendage. Ces mesures sont regroupées sur une projection stéréographique équiangle (canevas de Wulff, hémisphère supérieur) grâce à une représentation en rosace (*Figure II-43*). Les quatre directions majeures N45°, N95°, N125° et N165-15° des remplissages correspondent aux principales directions connues et corrélées à des événements tectoniques précisés par HASSENFORDER *et al.* (1994) (*Figure II-6*). Les filons à quartz orientés N95° appartiennent au système de fracture E-W à faible rejet vertical créé par une tectonique distensive anté-flexuration régionale. Les remplissages à quartz orientés N125° et N45° sont associés à une tectonique distensive anté- ou syn-flexuration régionale définie par HASSENFORDER *et al.* (1994). Les ouvertures à remplissage quartzeux, orientées respectivement N165° et N15° correspondent à une réactivation des fractures préexistantes par le jeu d'une tectonique distensive syn-flexuration régionale puis par une tectonique décrochante (tardive) impliquant deux directions de raccourcissement, respectivement N15° (jeu dextre inverse) et N165° (jeu senestre inverse). Ces remplissages recoupent toutes les structures préexistantes.



38 mesures ; intervalles de 10° ; rayon de 30%

Figure II-43: Diagramme en rosace des remplissages fissuraux à la mine d'Okélobondo. Le plan noté So (en bleu) correspond à la stratification. Quatre directions majeures apparaissent d'ores et déjà très marquées : N15° - N165°, N95°, N125° et N45°.

Ces relations entre les trois phases structurales régionales et la réactivation des quatre systèmes de failles principaux n'ont été remarquées qu'après l'interprétation des successions paragéométriques.

Or, ces dernières semblaient se diviser essentiellement en trois stades. Afin de savoir si les relations entre les trois phases structurales et les trois stades de remplissages fissuraux étaient bien réelles, à chaque occurrence minérale (chlorite, quartz, calcite, ...), une couleur, correspondant à l'orientation de la veine porteuse, a été attribuée. Quatre systèmes ont été attribués : (1) rouge pour les directions comprises entre N20 et N75°E, (2) vert entre N80 et N115°E, (3) bleu entre N120 et N145°E et (4) noir entre N150 et N15°E.

Il est apparu alors que la plupart des remplissages "verts" globalement E-W étaient associés au premier stade paragénetique. Or, ces directions sont mineures mais actives lors de la phase I. Les remplissages "noir et rouge", respectivement N-S et NE-SW sont majoritaires dans le stade II. Or, ces directions sont effectivement les plus fortement réactivées lors de la phase II. Il s'agit là des deux relations les plus convaincantes (*Figure II-44*). De plus, les sens des cisaillements (dextre ou senestre) des failles repérés sur les parements de galeries de mine correspondent aux sens de réactivation lors de la phase III. Ces observations et recoupements n'ont été possibles que grâce à l'échantillonnage orienté réalisé lors de la mission. C'est dans les zones minéralisées près du contact FA/FB à Okélobondo que cette association entre les trois phases structurales et les trois stades paragénetiques a pu être faite car c'est à cet endroit que nous avons la plus grande densité d'échantillons. Les observations pétrographiques réalisées dans d'autres niveaux stratigraphiques ont été, dans la mesure du possible, recalées par rapport à ce schéma à trois stades.

VI:1:4. Paragenèses minérales dans les fractures

Aucune étude sur la succession des remplissages minéraux dans les fractures n'avait été entreprise auparavant dans l'environnement des réacteurs nucléaires d'Oklo, ni dans le bassin de Franceville. Les minéraux observés par les auteurs précédents sont principalement du quartz, de la calcite, des sulfures (pyrite, galène, chalcopirite), et des oxydes (hématite, uraninite) et oxyhydroxydes de Fe et Mn.

Il existe essentiellement trois types morphologiques de cristaux de quartz : (1) du quartz microcristallin μ Qz toujours aux épontes des fractures, souvent intimement mélangé avec des chlorites vertes (Chl 1), (2) du quartz "précoce", aciculaire Qz1 ; il est généralement laiteux, de forme géométrique allongée, soulignée par des joints très nets souvent empreintés par des microfissures, (3) du quartz "en lattes" Qz1' correspondant à des recristallisations orientées de Qz1, (4) du quartz "tardif" Qz2, géodique et souvent zoné ; il présente généralement des cristaux automorphes de faciès limpide, mais très fracturés ; il est souvent scellé par des cristallisations de calcite. Un dernier type de cristallisation de quartz Qz3 n'a été rencontré qu'une seule fois dans une géode d'un filon à Qz1-Qz2. Il s'agit d'un cristal automorphe présentant de nombreuses zones de croissance et contenant des inclusions fluides remarquables avec une grosse bulle de

vapeur (Planche photographique XVIII). Ce quartz a été différencié car il contient des inclusions ayant piégé un fluide très chaud pouvant être relié au fonctionnement du réacteur OK84bis.

Il existe plusieurs types de minéraux argileux dans les fractures. Ils seront caractérisés géochimiquement dans le chapitre VI:4.. Trois principaux types sont distingués: (1) la kaolinite en cristaux très fins, (2) la chlorite (Chl 2) en gerbes ((1) et (2) cristallisant souvent en bordure des veines) et (3) la chlorite fibroradiée (Chl 3) cristallisant après les quartz précoces Qz1 (Planches photographiques XI et XII).

La succession fissurale chlorite/quartz puis carbonate est présente dans tous les niveaux stratigraphiques depuis la base des grès du FA et latéralement dans le bassin de Franceville (BA.2-779,1 m, Planche photographique V ; BA.80-445.3 m, Planche photographique IX), au sommet des grès du FA (OK.157-303.4 m, Planche photographique VII) jusque dans les grès du FB (OBD.96-43, grès du FB₁ et OBD.96-48, grès du FB₂).

Les sulfures sont essentiellement représentés par la galène, la pyrite et la chalcopryrite. Ils sont toujours postérieurs aux quartz Qz1 ou Qz2 du même stade (OK167-325 m, Planche photographique XIII). Leurs relations chronologiques avec la calcite sont difficiles à établir. Le plus souvent, ils sont postérieurs aux cristallisations de calcite (OBD.96-22 et OBD.96-13b, Planche photographique XIII), cependant dans certains échantillons, la calcite peut être postérieure à la galène (OK167-325 m, Planche photographique XIII). Dans ce cas, il est nécessaire d'envisager un second stade à quartz et calcite, par exemple le quartz Qz2 automorphe et la calcite de la géode appartiendraient au stade II, alors que le quartz Qz1, le petit quartz limpide Qz2 et la galène appartiendraient au stade I.

La minéralisation est avant tout disséminée dans le grès encaissant sous forme de bitumes minéralisés contenant des oxydes d'uranium. Il est toutefois possible de rencontrer quelques "boulettes" de matière organique noire minéralisée (détectée au MEB par la présence de U, Pb et S) à l'intérieur des veines, souvent entre des cristaux de calcite ou de quartz géodique tardif Qz2 (Planche photographique XI). Lorsque le grès est minéralisé (Planche photographique XIV), de nombreux microfilonnets contenant des matières organiques à U-S-Pb forment un réseau très dense donnant un aspect bréchifié au grès. Ce mécanisme de minéralisation par fracturation hydraulique décrit par GAUTHIER-LAFAYE (1986) permet également le remplissage de la porosité interstitielle (primaire) et de la porosité secondaire créée par corrosion des grains détritiques de quartz. La matière organique minéralisée se trouve souvent en intime association avec la calcite microcristalline (Planche photographique XIV) ou la calcite fibreuse (Planche photographique XV). Plusieurs minéraux secondaires (Planches photographiques XV à XVII) ont été observés à la surface des plans de fracture ou en position médiane. Il s'agit le plus souvent de minéraux issus de l'oxydation des sulfures (sulfates de type gypse, barytine ou de type plus complexe jarosite ou zippéite). Des oxyhydroxydes de fer (hématite, goéthite) sont aussi présents.

En couplant toutes les observations, nous proposons un schéma présentant la chronologie des phases néoformées pour chaque remplissage fissural (soit chaque échantillon) en fonction de trois stades. Quand les orientations ne sont pas connues, les occurrences minérales sont représentées dans la succession, uniquement par une barre blanche pour les quartz ou colorée en vert pour les minéraux argileux, en rouge pour la pechblende, en noir pour la matière organique, ... Lorsque les orientations des remplissages sont connues, le codage couleur est indiqué à l'intérieur des barres, c'est le cas sur la *Figure II-44* et la *Figure II-46*. Les flèches noires relient des occurrences minérales synchrones dans la matrice et dans un remplissage. L'étude minéralogique des remplissages de fracture et des grès encaissants sur les 272 échantillons a permis de déterminer autant de successions paragénetiques « provisoires » dans le bassin. Les séquences peuvent être incomplètes, mais les recoupements entre séquences, fracture par fracture, permettent d'établir une succession générale à trois stades pour chaque niveau stratigraphique étudié. La succession a été établie dans trois niveaux stratigraphiques des grès du FA et du FB : (1) les grès minéralisés du FA proche du contact avec les pélites du FB, en bordure de bassin, à Okélobondo et Oklo (*Figure II-44*), (2) l'ensemble de la série (1000 m) de grès stériles du FA en bordure (Mabinga) et au centre du bassin (Bangombé) de Franceville (*Figure II-45*) et (3) les grès stériles du FB_{1a} et du FB₂ en bordure de bassin à Oklo et Carmo (*Figure II-46*).

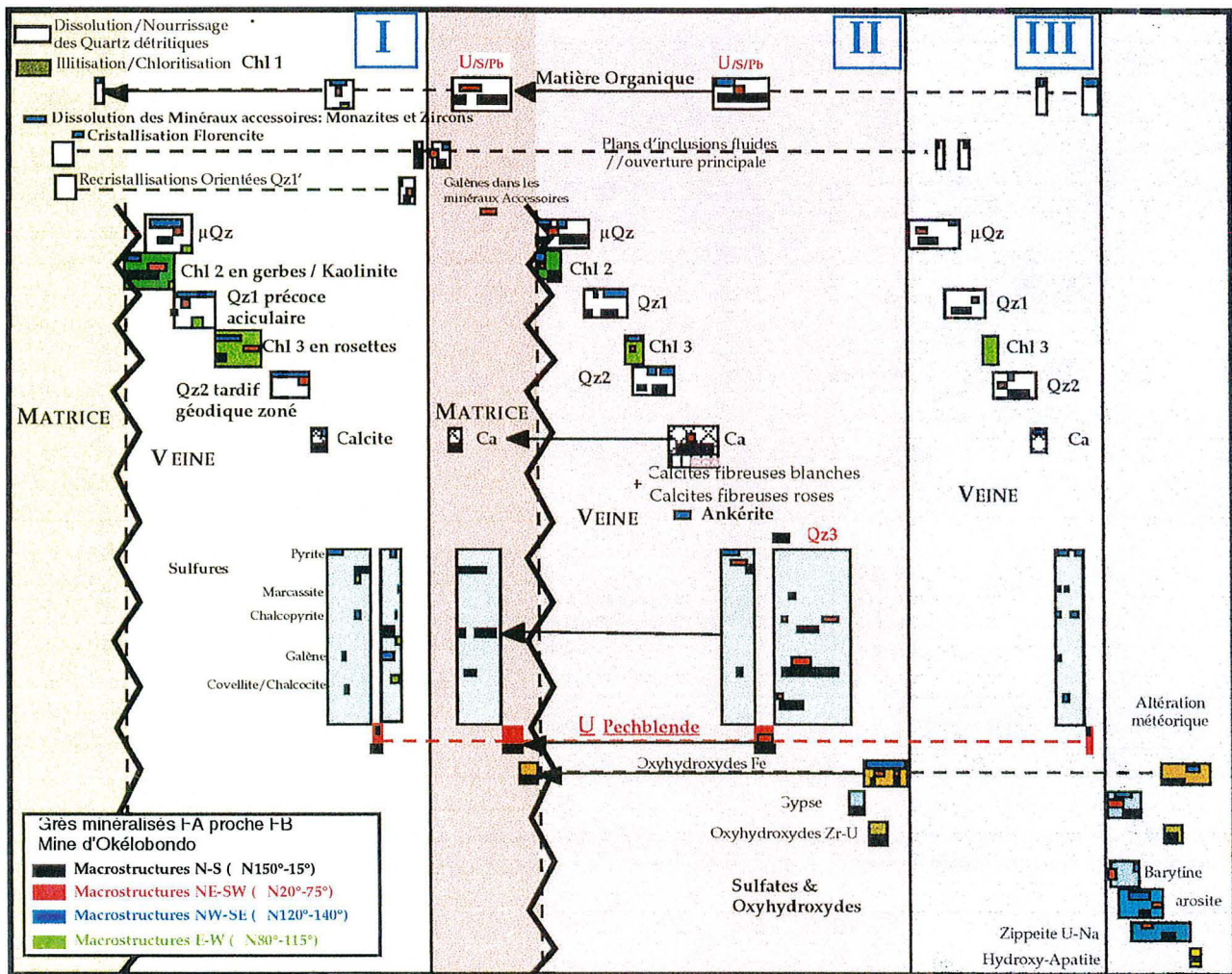


Figure II-44: Schéma paragenétique dans les fractures affectant, au centre du bassin de Franceville, les grès minéralisés du FA proche du FB dans la mine d'Okélobondo. Les quatre couleurs utilisées permettent de discriminer les orientations des veines hôtes des néoformations minérales. Lorsque aucune indication de couleur n'apparaît, cela signifie que l'orientation n'est pas connue.

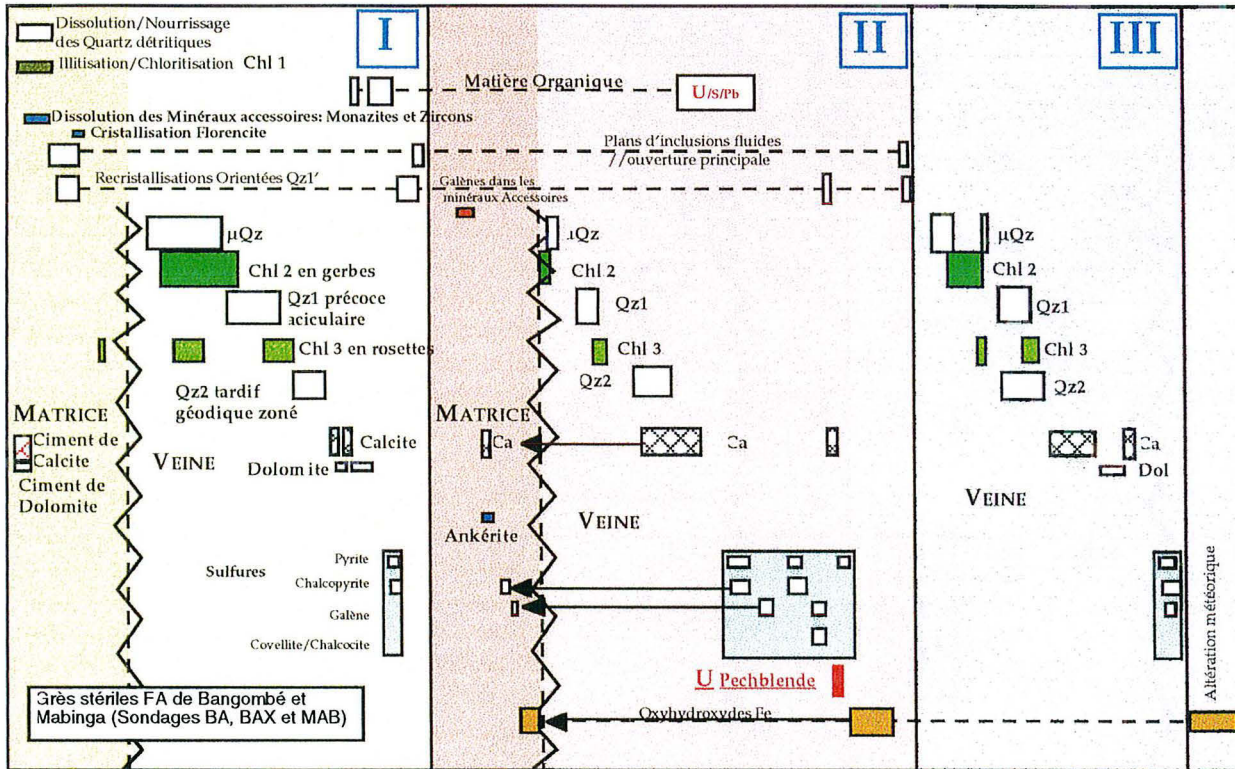


Figure II-45: Schéma paragenétique dans les fractures affectant au centre du bassin de Franceville, les grès stériles du FA en bordure (Mabinga) et au centre (Bangombé) du bassin de Franceville.

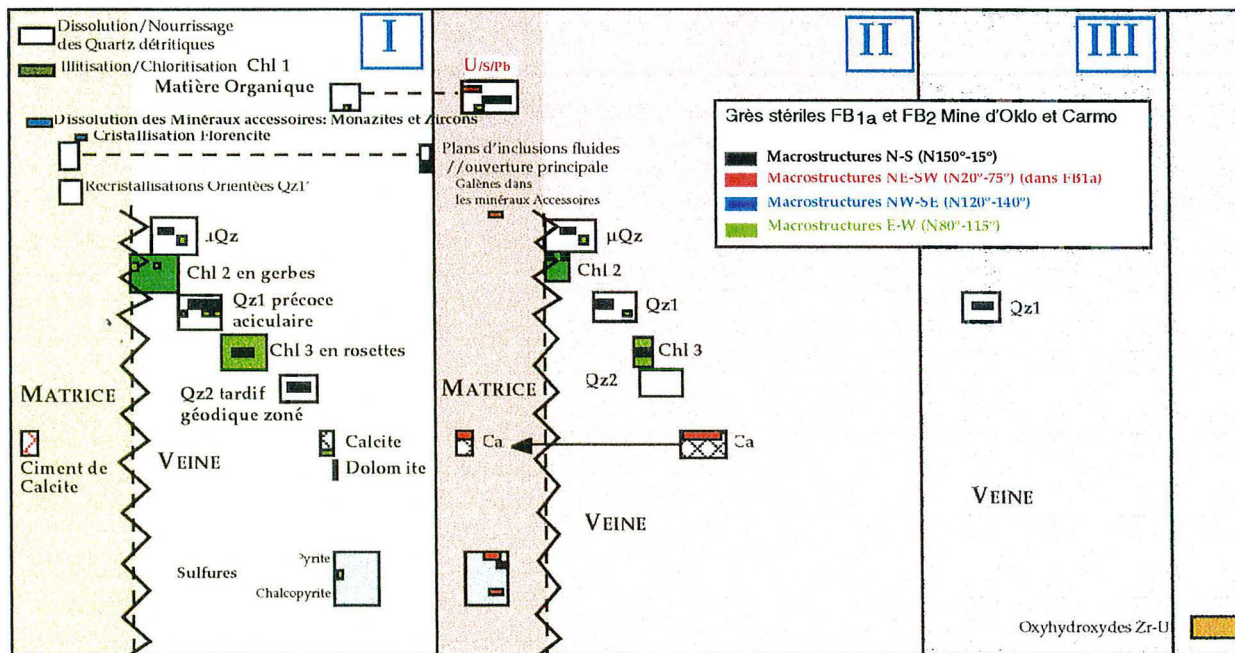


Figure II-46: Schéma paragenétique dans les fractures affectant en bordure du bassin de Franceville, les grès stériles du FB_{1a} et FB₂ dans la mine d'Oklo et la carrière Carmo. Les quatre couleurs utilisées permettent de discriminer les orientations des veines hôtes des néoformations minérales. Lorsque aucune indication de couleur n'apparaît, cela signifie que l'orientation n'est pas connue.

Le codage couleur montre bien que les remplissages fissuraux orientés E-W ("verts") sont présents, voire dominants lors du premier stade paragénetique. Ils sont peu présents, voire absents lors des deux stades suivants. Les remplissages N-S ("noirs") et NE-SW ("rouges") sont dominants lors du stade II. Ils sont liés à la minéralisation uranifère. Il existe donc un lien génétique fort entre la réactivation d'anciennes failles N-S dites de "socle" (HASSENFORDER *et al.*, 1994) et le processus minéralisateur.

VI:2. Succession paragénetique globale

Considérant les trois successions paragénetiques précédentes (*Figures II-44 à II-46*) ainsi que la succession obtenue pour le socle et le conglomérat de base du FA (*Figure II-38*), une chronologie globale a été dégagée (*Figure II-47*). Les phénomènes principaux observés dans les fractures dites "à quartz" sont les suivants :

- concernant le stade I, correspondant à la diagenèse siliceuse : **(1)** phénomènes de pression-solution responsables des nourrissages et des dissolutions des grains de quartz détritique ; la distribution des cas de nourrissages et de dissolutions dans les grès autour de la zone de réaction OK84bis faisant apparaître un front de dissolution-précipitation globalement orienté N170°, séparant un groupe de grès désilicifié à l'ouest et un groupe de grès resilicifié à l'est (*Figure II-40*), **(2)** illitisation et chloritisation des grains de quartz, **(3)** dissolution des minéraux accessoires et recristallisation des phases telles que la florencite, des zirconsilicates au sein des chlorites diagenétiques (*cf. VI:6.*), **(4)** recristallisation orientée dans le prolongement de plans d'inclusions fluides parallèles à la fracturation principale, **(5)** formation d'une succession de chlorites (Chl 2 et Chl 3), kaolinite et quartz (Qz microcristallin, Qz1 et Qz2) et calcite avec quelques rares sulfures de Fe et Cu associés à des granules de matière organique parfois riches en U et / ou S, **(6)** recristallisation orientée de quartz Qz1'.

- concernant le stade II, correspondant à l'épisode minéralisateur principal : **(1)** formation de peu de chlorites et de quartz, **(2)** cristallisation de nombreuses calcites différentes (microcristallines, fibreuses roses ou blanches) dans la veine ou dans le grès encaissant ainsi que de nombreux sulfures associés à la matière organique fortement minéralisée, **(3)** des sphérolites de pechblende et **(4)** cristallisation d'un quartz automorphe Qz3 correspondant à la silicification causée par le fonctionnement des réacteurs nucléaires et donc, contenant des inclusions primaires ayant piégé un fluide chaud (*cf. VII:1.*).

- le stade III correspond à peu près à la même succession minérale que celle du stade I, mais elle est suivie par un épisode important d'oxydation permettant la formation des minéraux secondaires tels que la zippéite, le gypse, l'hydroxyapatite (*cf. VI:6.*), la jarosite, ...

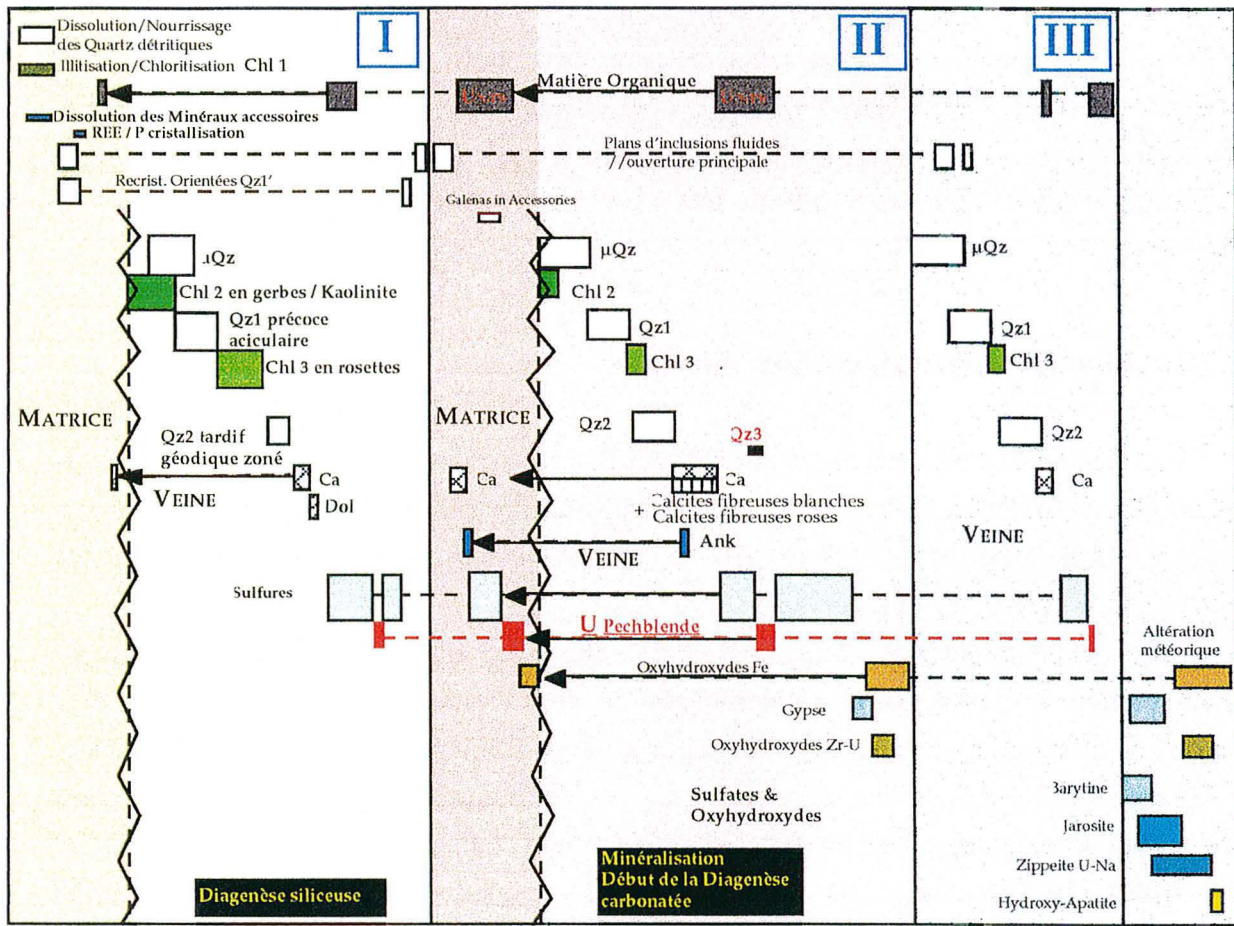


Figure II-47: Schéma paragenétique global dans les fractures affectant les grès du FA et du FB₁ du bassin de Franceville et le sommet du socle archéen. Ce schéma est recalé dans l'évolution structurale régionale (Figure II-6).

VI.3. Géochimie des carbonates

Les occurrences de calcite sont nombreuses, et il y a quasiment autant d'indices pétrographiques qui permettent d'affirmer qu'elles sont soit tardives, soit précoces dans l'histoire du bassin. Certains filonnets à calcite recoupent le faciès pile et les argiles de pile. Elles sont donc postérieures aux réactions nucléaires et à la minéralisation. D'autres filonnets à calcite plus tardifs recoupent la dolérite. Il semble qu'il y ait de nombreuses générations de calcites (GAUTHIER-LAFAYE, comm. pers.) :

- (1) pendant la sédimentation : carbonates FB et FC,
- (2) pendant les premiers stades de la diagenèse : grès carbonatés de la base du FA,
- (3) pendant la structuration du bassin : calcites dans les fractures et filons,
- (4) pendant la mise en place des minéralisations uranifères : calcites associés à UO₂ et aux matières organiques à Oklo, Boyindzi et Bangombé (GAUTHIER-LAFAYE, 1986),

(5) pendant et après le fonctionnement des réactions nucléaires, l'ensemble des argiles de pile et du faciès-pile est recoupé par une fine fracturation généralement parallèle à la stratification et colmatée de calcite. Des microfissures (quelques micromètres à quelques millimètres d'épaisseur, pour quelques centimètres à quelques mètres de long) à calcite sont rencontrées dans le champ proche des réacteurs. Leurs bordures, relativement symétriques, traduisent une fracturation dans un contexte extensif, sans dissolution apparente des épontes. Dans le faciès pile, les microfissures sont souvent proches de, et parallèles à l'interface avec l'argile de pile. Dans les faciès argileux (pas uniquement argile de pile et faciès pile), relativement ductiles, les microfissures sont colmatées par de la calcite fibreuse. Cette microfissuration se prolonge dans les grès encaissants. Les microfissures y sont souvent orientées radialement par rapport à la limite du réacteur.

(6) pendant et après la mise en place des filons de dolérite.

Si on peut admettre que les calcites 2 à 4 appartiennent toutes à l'épisode diagenèse-minéralisation, le lien entre les autres types de calcite et les différents événements reste difficile à établir clairement. Certaines fissures recoupent l'interface entre le réacteur et le grès, il n'y a donc pas eu de jeu tectonique postérieur à cet épisode fissural probablement contemporain du fonctionnement des réacteurs. D'autres, au contraire, auraient subi un jeu tectonique ultérieur pouvant être lié à l'intrusion du filon de dolérite. La fracturation hydraulique à laquelle sont associées les calcites des faciès minéralisés correspond à une déformation précoce, contemporaine des minéralisations uranifères, et qui a été reprise par des déformations ultérieures. Ces microfissures sont uniquement situées dans les grès, parallèlement à la stratification à la limite entre un niveau de grès fin et un niveau de grès à granulométrie plus grossière. Dans ce cas, les microfissures recoupent indifféremment la matrice argileuse du grès et les grains de quartz, mais adoptent un aspect très contourné. Dans ces grès à comportement plutôt cassant, les microfissures sont colmatées par de la calcite saccharoïde (MENET-DRESSAYRE, 1992).

Toutes les microfissures à calcite contiennent des inclusions minérales primaires ou secondaires de tailles variables (quelques millimètres à plusieurs centaines de millimètres) (MENET-DRESSAYRE, 1992).

Les inclusions solides primaires contiennent des phases minérales initiales du grès, de l'argile de pile ou du faciès pile, qui ont été piégées dans les microfissures à l'époque des circulations de fluides carbonatés. Elles sont constituées de grains détritiques de quartz, de phases argileuses (chlorite magnésienne et illite dans le réacteur, chlorite ferrifère dans le grès), de matière organique ou de phases accessoires telles que des oxydes d'uranium aux bordures coffinitisées, des zircons en partie métamictisés et des sphènes altérés.

Les inclusions solides secondaires correspondent à des phases minérales contemporaines du, ou postérieures au remplissage carbonaté. Il s'agit principalement de sulfures (galènes et pyrites)

(Réacteur 13) ou de quelques oxyhydroxydes de fer (Réacteur 10). Les galènes sont peu fréquentes dans les fissures. Le soufre (au moins pour le Réacteur 13) pourrait avoir été véhiculé par les fluides hydrothermaux associés à la mise en place du filon de dolérite, mais on trouve aussi des sulfures dans la plupart des fissures ailleurs et dans les trois stades paragénetiques, donc cette hypothèse est à nuancer. Les pyrites sont localisées entre les lits à inclusions argileuses dans la calcite ou aux épontes. D'autres pyrites ont précipité entre les fibres de la calcite en présentant des lacunes de croissance remplies de calcite et parfois de kaolinite (MENET-DRESSAYRE, 1992). De petits grains d'oxydes d'U interfibres ont précipité lors de la cristallisation de la calcite à partir d'un fluide carbonaté très uranifère. Les teneurs en U de ces calcites avoisinent alors 10 ppm. De nombreuses traces de fission associées à ces fissures et aux joints de grains témoignent de la circulation d'un fluide enrichi en U.

MENET-DRESSAYRE (1992) a distingué au moins une génération de calcite présentant des faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (entre -10 et -20 ‰ vs. PDB) suggérant une origine organique du carbone constituant la calcite. Du carbone organique aurait pu être libéré des plages de matière organique, dans les zones de réaction, à l'époque du fonctionnement des réacteurs nucléaires et de l'intense désilicification des grès. Ce carbone, après oxydation, aurait précipité dans les microfissures sous forme de calcite. Cette calcite est contemporaine du fonctionnement des réacteurs.

Ces carbonates étant encore très mal connus, j'ai entrepris leur caractérisation géochimique dans les roches encaissantes et dans les remplissages fissuraux. Le principe, les standards utilisés ainsi que les limites de détection de la microsonde électronique, sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:5:1.*). Les analyses en Ca, Mg, Fe, Mn sont présentées dans les *Tableaux R-21* à *R-25* du chapitre Résultats (*cf. I.*).

Sur la *Figure II-48*, une nette différence apparaît entre les calcites du socle (Planche photographique V), du conglomérat sus-jacent (Planche photographique VI) (points bleus) et les calcites des grès minéralisés (Planches photographiques XIII et XIV) (points rouges), anomaliques (points verts) ou encore stériles (points jaunes). Les calcites étudiées dans les fissures ou dans la granodiorite encaissante proviennent d'un processus d'altération carbonatée qui a affecté au moins le sommet du socle archéen du bassin de Franceville, car nous ne disposons pas d'autres échantillons situés plus profondément. Ces calcites ne contiennent pas ou très peu de Fe, Mn et Mg.

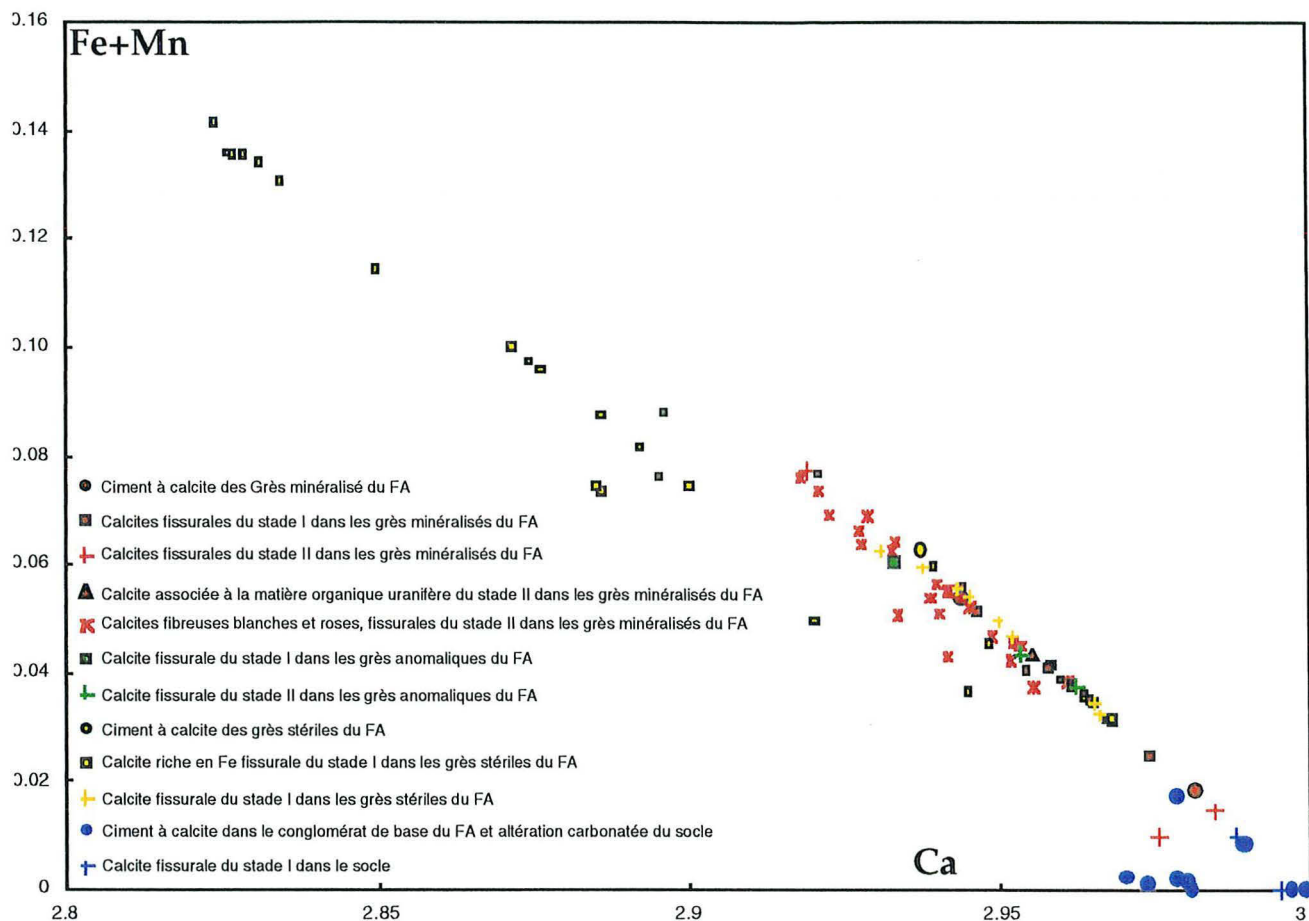


Figure II-48: Diagramme Fe+Mn/Ca appliqué aux calcites des différents stades paragénetiques fissuraux et dans différentes roches encaissantes du bassin de Franceville.

Les calcites fissurales du stade II (croix) dans les grès sont légèrement enrichies en Fe et Mn. Les calcites des grès stériles, anormaux et minéralisés du FA ont la même composition avec des concentrations en Fe et Mn, en moyenne, très peu inférieures à celles des calcites fibreuses. Les calcites fissurales du stade I dans les grès minéralisés ou anormaux (carrés rouges et verts) présentent quasiment les mêmes caractéristiques géochimiques que les calcites fissurales du stade II. La plupart des calcites fissurales du stade I dans les grès stériles uniquement, et généralement situées en profondeur, présentent des teneurs plus élevées en Fe, Mg, Sr et Mn. La calcite du stade II, associée aux microfilonnets anastomosés est toujours fibreuse. Deux générations sont distinguées : (1) calcite fibreuse blanche et (2) une calcite fibreuse rosée, couleur due à la présence d'oxyde de fer (Planche photographique XV). Le plus souvent, ces microfilonnets à calcite contiennent de petits granules de pechblende mais, surtout, sont localisés dans les zones les plus fortement minéralisées où la porosité des grès « bréchifiés » est essentiellement remplie de bitumes à UO_2 et de calcite microcristalline. Les fluides à l'origine de ces calcites liées à la minéralisation appartiennent au stade II.

Sur la *Figure II-49*, le ciment des grès du FA au centre du bassin entre 20, 57 et 273 m (sondage BA.2) et en bordure du bassin entre 198, 313 et 400 m (sondage MAB) apparaît essentiellement dolomitique (ronds jaunes). Le ciment des niveaux gréseux du FB₁ est aussi dolomitique, mais présentent des teneurs non négligeables en Fe et Mn (ronds rouges).

Une altération ankéritique secondaire semble affecter l'ensemble de ces grès dolomitiques du FA et du FB₁. En effet, des cristallisations de dolomites riches en Fe et Mn sont observables dans le grès encaissant en bordure et au centre du bassin. Ces dolomites riches en Fe et Mn corrodant les grains de quartz détritiques des grès possèdent des teneurs en Fe et Mn supérieures dans les grès au centre du bassin qu'en bordure.

De plus, les dolomites fissurales sont toujours plus riches en Fe et Mn que les dolomites de la phase interstitielle. La dolomite fissurale du stade I est plus riche en Fe et Mn au centre et au fond du bassin de Franceville (dans les grès de base du FA, triangle jaune) qu'en bordure. L'ankérite de la Planche photographique V dans une fissure affectant le socle contient uniquement Ca et Fe, Mn. Elle diffère des dolomites riches en Fe et Mn (ou ankérites magnésiennes) rencontrées précédemment. L'altération carbonatée affectant le socle et le conglomérat sus-jacent (généralisant des calcites "pures" et des ankérites) a été reliée aux carbonates du stade I dans les grès au centre et en bordure du bassin (généralisant des ankérites magnésiennes ou des dolomites riches en Fe et Mn). Les fluides diagénétiques responsables des néoformations de carbonates du stade I dans les grès du FA ont été capables d'affecter aussi le sommet du socle et les grès du FB₁.

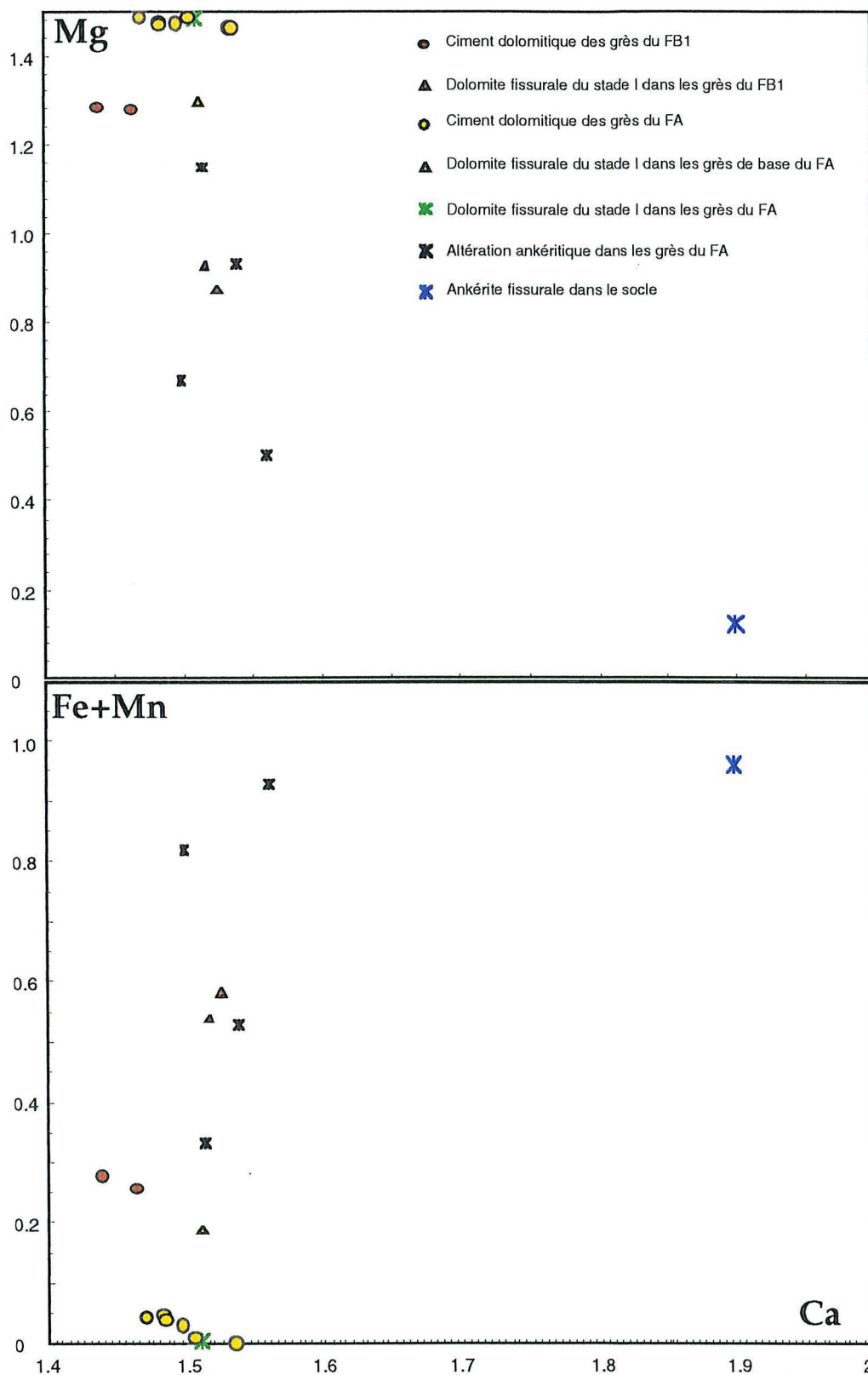


Figure II-49: Diagrammes Mg/Ca et Fe+Mn/Ca appliqués aux dolomites et ankerites magnésiennes des différents stades paragénetiques fissuraux et dans différentes roches encaissantes du bassin de Franceville.

VI:4. Géochimie des minéraux argileux

De nombreux auteurs ont étudiés les minéraux argileux dans les zones de réaction (faciès pile et argile de pile) (TCHIBENA-MAKOSSO (1982), GAUTHIER-LAFAYE (1986), GAUTHIER-LAFAYE & WEBER (1989a) et SAVARY (1995)). Une zonéographie des minéraux argileux est proposée depuis la périphérie vers le centre des réacteurs : (1) sédiments normaux à chlorite Fe-Mg et illite 1M, (2) zone intermédiaire à illite 2M dominante et kaolinite, (3) zone à chlorite Mg dominante et à illite 1Md et (4) zone du faciès pile à chlorite alumineuse. Tous ces auteurs concluent à de fortes températures de cristallisation des chlorites (250°C) dans les zones de réaction. Les chlorites purement diagénétiques dans les grès et dans les fissures loin de toute perturbation thermique due au fonctionnement des réacteurs ont été peu étudiées (TCHIBENA-MAKOSSO (1982), GAUTHIER-LAFAYE (1986)).

Afin de discriminer différentes générations, ce travail s'est focalisé sur la caractérisation géochimique des minéraux argileux présents dans les roches encaissantes et dans les remplissages fissuraux. Le principe, les standards utilisés ainsi que les limites de détection de la microsonde électronique, sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:5:5*). Les analyses géochimiques élémentaires sont reportées dans les *Tableaux R-33 à R-34* du chapitre Résultats (*cf. I*).

VI:4:1. Typologie des minéraux argileux

A partir d'échantillons pulvérulents prélevés dans les fractures, les minéraux argileux suivants ont été identifiés à partir des diffractogrammes de lames non orientées, de lames orientées naturelles et d'essais glycolés : de la chlorite le plus souvent, de la kaolinite, de l'illite (correspondant plutôt à des pollutions du ciment du grès et aux phénomènes d'illitisation) et quelques rares smectites. La vermiculite est également présente en quantité non négligeable. On distingue une faible quantité d'un interstratifié illite-smectite ou chlorite-smectite localisé au niveau des épontes chloriteuses. Les smectites pourraient être des reliques d'une réaction diagénétique telle que $\text{Smectite} = \text{Illite} + \text{SiO}_2$ qui participerait aux silicifications rencontrées dans les grès du FA.

Dans les diagrammes de la *Figure II-50*, les analyses des minéraux argileux nous permettent de distinguer dans les fractures : la kaolinite (Planche photographique XII) issue de l'altération des illites détritiques ainsi que les trois types de chlorites Chl 1 dans les grès encaissants et Chl 2 et 3.

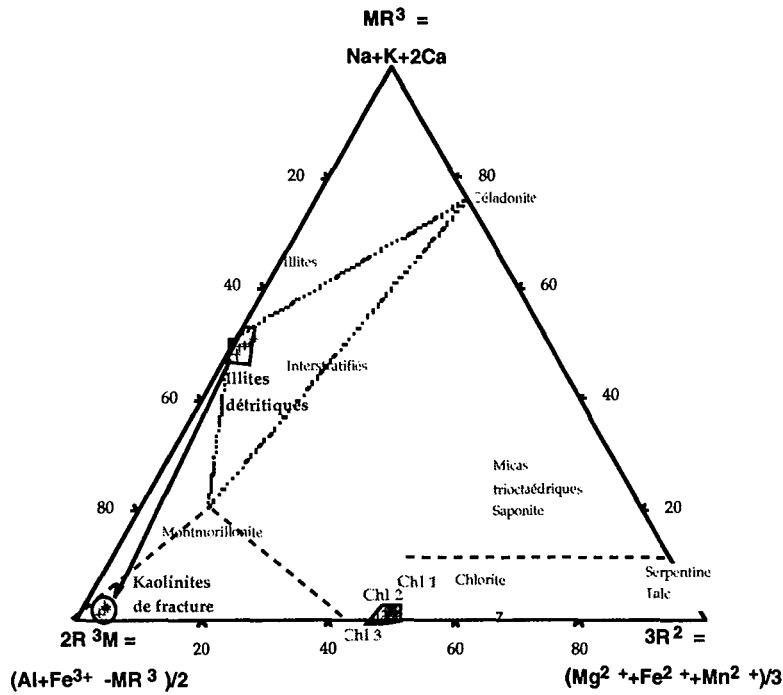


Figure II-50: Diagrammes de caractérisation cristallochimique de VELDE (1984) appliqué aux phyllites étudiées dans les échantillons de grès et de remplissages fissuraux du bassin de Franceville. Echantillons OBD.96-3 et OBD.96-13.

VI:4:2. Les chlorites

La chlorite présente tous les aspects déjà décrits par TCHIBENA-MAKOSSO (1982). Les chlorites de la matrice des grès grossiers-conglomératiques est cryptocristalline, de couleur verte, homogène, pléochroïque et à biréfringence faible. Les chlorites néoformées dans les veines à quartz du stade I ou II présentent une texture en treillis, en "éventail", en "accordéon", en "amas" ou en "rosettes". Elles sont de couleur vert-clair ou vert-jaunâtre et à biréfringence faible (teintes de polarisation gris-clair du 1^{er} ordre, en LN).

Trois épisodes de chloritisation se sont succédés dans le stade paragénétique I.

Le premier épisode de chloritisation, le plus précoce correspond à un remplacement total ou partiel de certains minéraux (quartz et microcline). On obtient une chlorite cryptocristalline, avec une composition de daphnite, riche en fer ($Fe/(Fe+Mg)=0,92$). Dans les faciès proches des bordures des veines des grès, la chlorite remplace les anciens quartz détritiques dont les formes sont conservées. Il s'agit d'une chlorite diagénétique des grès notée Chl 1 dans la succession paragénétique globale (Figure II-47) (Planche photographique XII).

Le second épisode semble en relation avec la (les) phase(s) de dissolution, les chlorites remplissant l'ensemble des cavités. Ces chlorites en gerbes ou en rosettes, à texture en treillis, brunâtres en LN, jaunes à bleutées en LPA, présentent toujours des compositions de daphnite, exclusivement ($Fe/(Fe+Mg)=0,8$ à $0,87$). Il s'agit des chlorites néoformées aux épontes des veines

à quartz et des chlorites fibroradiées dans les veines à quartz post Qz1 respectivement notées Chl 2 et Chl 3 dans la succession paragenétique globale (*Figure II-47*) (Planche photographique XII). La chlorite Chl 2 est toujours très précoce dans le remplissage des veines, très souvent disposée en gerbes aux épontes ou massive dans les zones de recristallisations orientées des grès. Les compositions des chlorites indiquent une évolution de leur chimisme, depuis un pôle riche en Fe vers un pôle sensiblement moins riche en Fe et qui se traduit par des diminutions peu sensibles en Si.

Dans le diagramme $Fe/(Fe+Mg)=Si$ (*Figure II-51*), les chlorites types 1, 2 et 3 du stade paragenétique I appartiennent toutes au domaine daphnite. CATHELINÉAU (1988) a montré que la chlorite pouvait être utilisée comme géothermomètre et que la température est liée au degré de substitution de l'aluminium dans le site tétraédrique (Al^{IV}) par la formule : $T (^{\circ}C) = -61,92 + 321,98 \times Al^{IV}$. Si l'on applique cette formule aux chlorites analysées, les chlorites situées dans les veines indiquent des températures de cristallisations comprises entre 102 et 129°C, alors que les chlorites situées dans les grès encaissants présentent des températures plus faibles entre 87 et 114°C (*Figure II-52*).

Ces paragenèses phylliteuses sont à rattacher entièrement aux phénomènes induits par la diagenèse d'enfouissement des grès. Les températures de cristallisation de ces chlorites sont compatibles avec les températures maximales atteintes par les grès du FA estimées à 4 km (SAVARY, 1995).

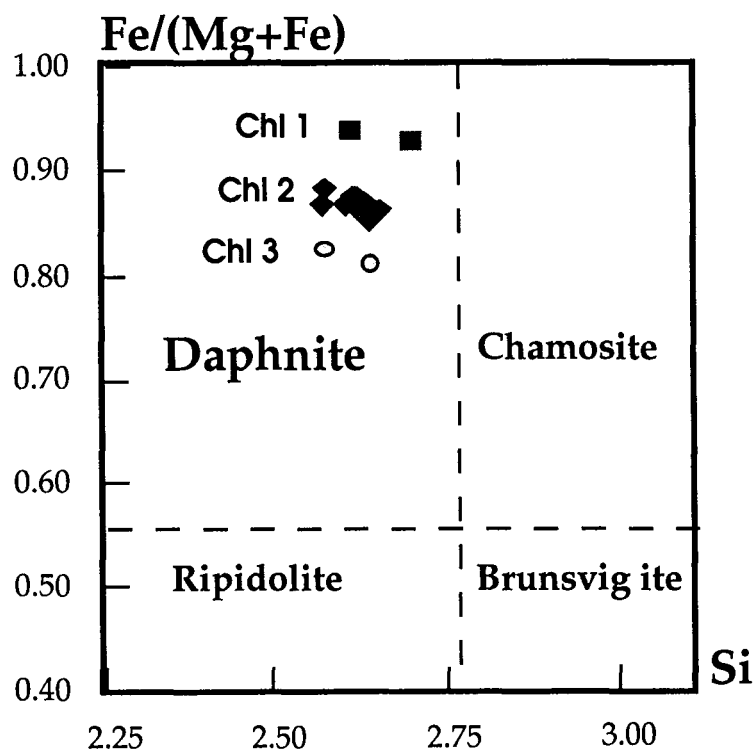


Figure II-51: Diagramme de classification chimique des chlorites ferro-magnésiennes montrant la variation du rapport $Fe/(Fe+Mg)$ en fonction du Si. Echantillons OBD.96-3 et OBD.96-13a.

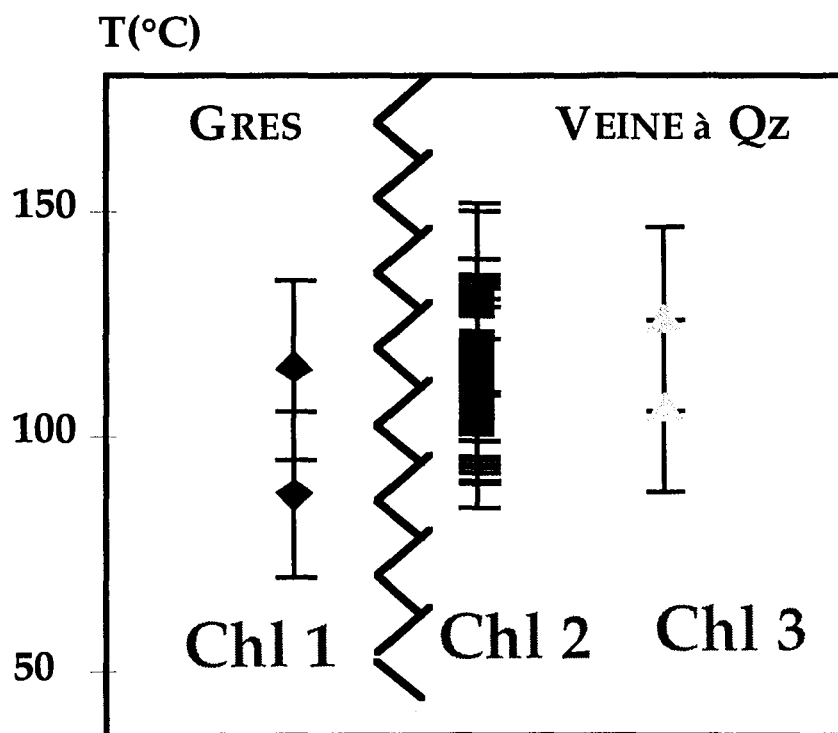


Figure II-52: Schéma illustrant la variation des températures de cristallisation entre les différentes chlorites dans les grès et dans le remplissage à chlorite et quartz d'après le géothermomètre de CATHELIN (1988). Echantillons OBD.96-3 et OBD.96-13a.

VI:5. Géochimie des minéraux accessoires et des roches sédimentaires du bassin de Franceville

Les conditions d'analyse à la microsonde électronique utilisée pour les analyses ponctuelles des minéraux accessoires, pour les analyses géochimiques "roche totale" en spectrométrie ICP-MS, ainsi que celles des micro-analyses ioniques de la composition isotopique du plomb des galènes sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:5-10-11.*). Les analyses géochimiques élémentaires des minéraux (monazite, zircon et hydroxyapatite) sont reportées dans les *Tableaux R-1 à R-20* du chapitre Résultats (*cf. I.*). Les teneurs en éléments majeurs, en traces et en terres rares des roches sédimentaires sont présentées dans les *Tableaux R-35 à R-37* du chapitre Résultats (*cf. II.*).

Introduction

La présence de niveaux riches en minéraux lourds, notamment des monazites et des zircons, régulièrement répartis dans les 1000 m de grès du FA a attiré notre attention pour plusieurs raisons : (1) les monazites présentent dans 90% des cas des figures de corrosion, où recristallise

des silicates à U-Th englobés par des nodules de matière organique et (2) les zircons présentent également des bordures altérées et fissurées.

En nous appuyant sur ces observations pétrographiques et les données géochimiques, nous avons tenté d'établir un bilan (qualitatif et semi-quantitatif) géochimique des migrations de U, Pb, Zr, P et des Terres Rares au niveau du bassin sédimentaire. La suite de ce travail a donc consisté à démontrer, en comparant les phénomènes à l'échelle du minéral et à l'échelle de la roche, que (1) les migrations élémentaires sont engendrées par des paléocirculations fluides dont on tentera de préciser la nature et (2) les âges de début et de fin de ces migrations peuvent être modélisés à partir des isotopes du Pb. L'ensemble de ces résultats est présenté sous forme d'un article intitulé « *Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo-Okélobondo and Bangombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon)* », soumis dans la revue *Chemical Geology*.

Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo-Okélobondo and Bangombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon)

Régis MATHIEU⁽¹⁾, Lena ZETTERSTRÖM⁽²⁾, Michel CUNEY⁽¹⁾
and François GAUTHIER-LAFAYE⁽³⁾

1/ CREGU-UMR G2R-7566, BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

2/ Laboratory for Isotope Geology, Swedish Museum of Natural History, S-10405 Stockholm, Sweden.

3/ Centre de Géochimie de la Surface (CNRS-ULP), 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex, France.

Accepted with revisions to Chemical Geology

Correspondence should be addressed to :

Régis Mathieu, CREGU-UMR G2R-7566, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

fax : 33 3 83 91 38 01

e-mail : Regis.Mathieu@g2r.u-nancy.fr

Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around Oklo-Okélobondo and Bangombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon)

Régis MATHIEU⁽¹⁾, Lena ZETTERSTRÖM⁽²⁾, Michel CUNEY⁽¹⁾
and François GAUTHIER-LAFAYE⁽³⁾

1/ CREGU-UMR G2R-7566, BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

2/ Laboratory for Isotope Geology, Swedish Museum of Natural History, S-10405 Stockholm, Sweden.

3/ Centre de Géochimie de la Surface (CNRS-ULP), 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex, France.

Abstract : Extented geochemical and mineralogical studies of the Oklo reaction zones (Franceville basin, Gabon) have shown that the functioning of the natural nuclear reactors have induced hydrothermal circulations in host sandstones. To better assess the migration related specifically to the functioning of the reactors zones, the behaviour of accessory minerals was studied near and far from reaction zones.

Extreme light rare earth element migration has been discovered in the Lower Proterozoic silicified sandstones of the Franceville basin (Gabon) hosting Oklo natural nuclear reaction zones. The silicified sandstones of the basal FA formation present anomalously high Th/La ratio (Th/La~1.13) compared to Archean and Proterozoic metasedimentary rocks (Th/La~0.25). The Th/La ratio increase in silicified sandstones results from monazite dissolution by diagenetic brines at about 135-155°C.

Three steps of monazite alteration were observed. Step 1 corresponds to detrital monazite with rare dissolution patches. Step 2 represents corroded monazite crystals mixed with fine Th-OH silicate aggregates. Step 3 corresponds to a Th-OH silicate microcrystalline phase with very small concentrations of U and LREEs. The Th/U ratio increase from monazite (Th/U=45) to the Th-silicate phase (Th/U=53) is interpreted as an alteration by oxidising fluids with leaching of U together with LREEs and P. Galena was observed in cracks and as inclusions mainly in altered zones of monazite crystals but always close to reactor zones.

In zircon crystals, the cores are generally weakly fractured, without galena inclusions. Their composition correspond to the pure end-member (Zr,Hf)(SiO₄), poor in Th and U (Th/U~1), whereas the rims, with several growth zones, and cracks fillings are enriched in REEs, P, Si Th and U with higher Th/U ratios (5-10). Galena inclusions are also common in such external growth zones or cracks fillings of zircon crystals. These geochemical evidence point out the basin-scale mobility LREEs, U, Zr, Si and Pb by uranyl-fluoride-phosphate-chlorine complexes in oxidising, highly saline diagenetic brines.

The volume of newly formed galena (2 to 14 vol.%) largely exceed the amount of lead (<0.1 wt.%) which was produced by radioactive decay of U and Th in the accessories. All lead has been introduced into altered zones of accessories and has an external origin. Lead isotopic compositions show wide variations, with two groups : (1) the most radiogenic samples, with ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ranging from about 1122-6988, being those located very near RZ and (2) the least radiogenic samples, with ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ranging from about 18.3-21.6, being those located far RZ. Lead with radiogenic signature displays young remobilization ages (250 to 1175 M.y.) from U-ores, which are not related to known events. Lead isotopic data for the least radiogenic samples are consistent with a dominantly old source at ca 2.8 b.y. (in agreement with the chemical age, 2.51 b.y., of detrital monazite) corresponding to the U-Pb system closing in the basement. Dissolution of accessory minerals occurred at 2.104 b.y. producing a porous and distorted crystal structure which has allowed a later incorporation of Pb. In the sediments, new U-Pb sub-systems were formed and at ca 1.7 b.y. the Pb from these systems were extracted, and was incorporated in galena. The mobility of REEs-U-P-Zr-Si and Pb isotopic characteristics suggests that leaching occurred during early diagenesis at 2.104 b.y.. The lead system freezing in galena at 1.7 b.y. corresponds to the latest diagenetic event.

Keywords : monazite, zircon, apatite, alteration, diagenesis, migration, lead, Oklo, Franceville.

1 - Introduction

Unique natural fission reactions in the world occurred in the U deposits at Oklo, Gabon, 1,97 Ga ago (Ruffenach, 1979) and lasted for 10^5 - 10^6 years, producing a substantial amount of fission products (Gauthier-Lafaye et al., 1996 ; Naudet, 1991). Sixteen natural fission reactor zones (henceforth called RZ) have been discovered at Oklo since 1972 (Peycelon, 1995). Two more reactors are known at Okélobondo (RZ OK84bis) and Bangombé (Fig. 1 and Fig. 2), 0.5 km and some 20 km south of the Oklo mine, respectively (Chapuis et Blanc, 1993). The usefulness of the Oklo deposit as a natural analogue for a geological repository of nuclear waste was recognized early (Walton and Cowan, 1975) and extended at Okélobondo and Bangombé reactors zones in the eighties (Gauthier-Lafaye et al., 1996). In this respect, the knowledge of the mineralogical location of fission products is very important for a better understanding of their conditions of migration or retention in a geological environment (Gauthier-Lafaye et al., 1996). Thus, all indications of radionuclide migration are of prime importance. U, Th and REEs are considered to be good chemical analogues of some radiotoxic nuclides (Krauskopf, 1986 ; Cathelineau et Vergneaud, 1988), and the migrations of these elements have therefore been particularly examined. Moreover, possibilities of Pb migration has been observed due to the similarities between the behaviour of Pb and fissiogenic metals (Ru, Rh, Pd, Mo) during geochemical alteration of uranium ores. Several studies have already demonstrated at Oklo the transfer of fissiogenic products and their retention in some well defined mineral phases (apatite with fissiogenic Nd and Cs: Sère, 1996 ; La-Ce-Sr-Ca aluminous hydroxy phosphate with fissiogenic REEs and Zr: Dymkov et al., 1997 ; chlorite with Pu: Bros, 1993 ; or Pb release from uraninite: Janeczek and Ewing, 1995). But some problems remain debated. For example, according to Janeczek and Ewing (1995), reducing conditions prevent long distance migration of Pb whereas Raimbault et al. (1996) argues that an excess of lead in FA sandstones must be attributed to large-scale migration in the sedimentary basin. Most of previous studies have been focussed on the near field behaviour of the fissiogenic elements and their natural analogues.

The aim of this paper is to better assess the element migration at the scale of the Franceville basin with respect to those specifically related to the functioning of the natural nuclear reaction zones from Oklo-Okélobondo, Bangombé and Mikouloungou U deposits. In recent years, new data have been obtained on the stability of accessory

minerals from granitoids during hydrothermal processes (Cathelineau, 1987 ; Poitrasson et al., 1996). Such work has demonstrated that under specific conditions, accessory minerals may be altered and U, Th and REEs leached. The behaviour of these elements during diagenesis, considering both small scale mobility associated with mineral reactions as well as larger scale transport, is not well known.

Thus, the alteration of monazite, apatite and zircon during diagenesis and the role of fluid circulation on the REEs, U, Th, P, Zr geochemistry of the host rocks is discussed. A geochronological lead model based on chemical and isotopic data is proposed for the timing of these events.

2 - Geological setting

The Francevillian sedimentary series unconformably overlies the Archean crystalline basement represented by the North Gabon massif to the North and the Chaillu massif to the South (Fig. 1). U/Pb, Rb/Sr and K/Ar age determinations of the granitoids, K-rich plutonites and diorites from the Chaillu massif yielded ages ranging from 2.88 to 2.4 b.y. (Bonhomme et al., 1982). The Francevillian series is a 1,000 to 4,000 m thick, unmetamorphosed sequence of clastic and volcanoclastic sediments. The lithostratigraphic succession consists, from the bottom to top, of five major formations indexed FA to FE (Weber, 1969). The FA formation (100-1,000 m thick), which lies unconformably upon the Archean metamorphic basement, is mainly composed of conglomerates and fine to coarse sandstones deposited in a fluvial to deltaic environment (Weber, 1969 ; Bonhomme et al., 1982). This formation has undergone diagenesis resulting in a silicification of detrital quartz grains, new formation of illite and chlorite in the matrix (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989). The burial reached about 4,000 m and temperatures 180-200°C (Openshaw et al., 1978 ; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989). Sm-Nd isochrone on authigenic illite gave ages around 2.036 ± 0.079 b.y. (Bros, 1993). The FB formation is characterized by fine-grained marine sediments, mainly pelites and black shales, which are more or less calcareous at the base, changing to pure sandstones at the top of the formation. The FC formation is composed of massive dolomite and cherts interbedded with black shales, whereas the FD and FE formations are mainly composed of ignimbrites and epiclastic sandstones with interbedded shales.

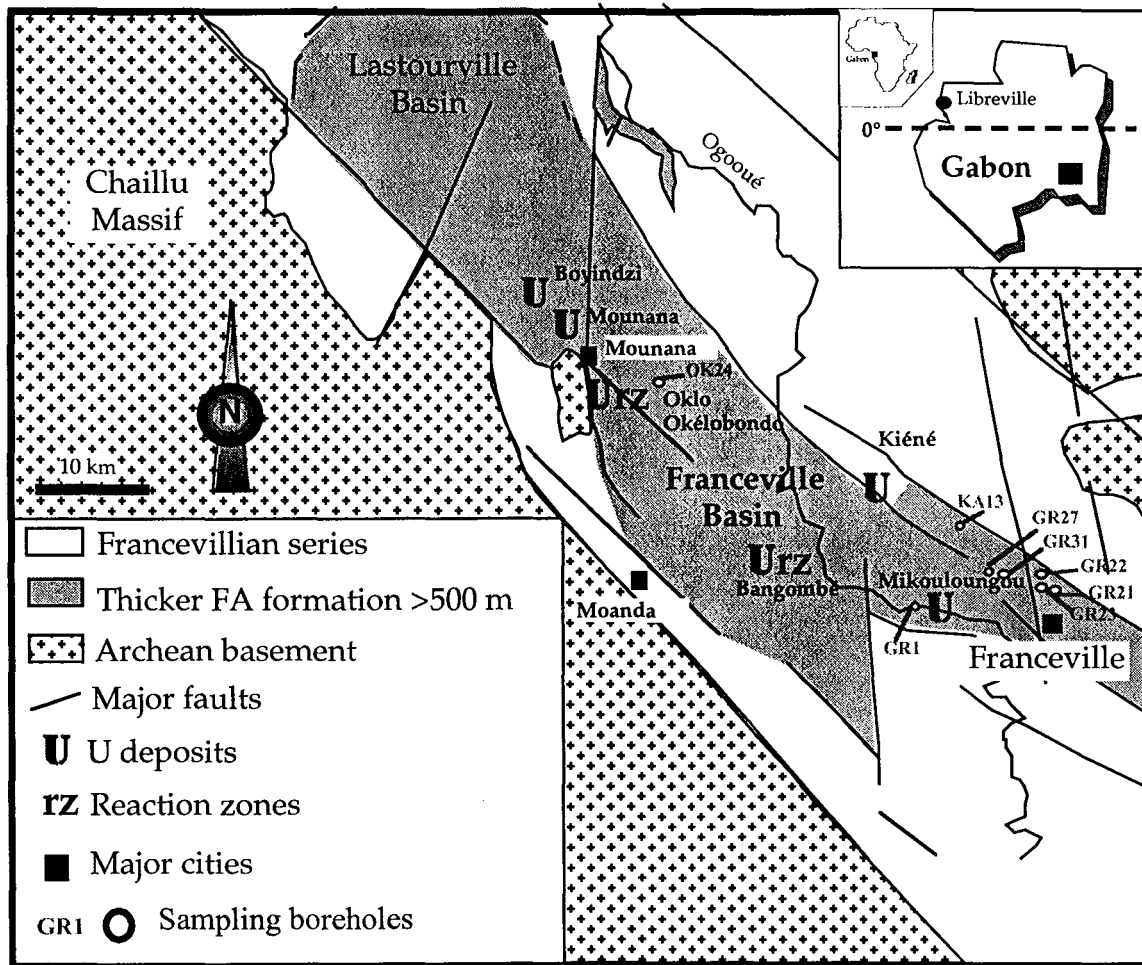


Fig. 1.- Locations of U deposits with normal uranium isotopic ratio (U) and U deposits with natural fission reactors (rZ) of Franceville basin with inset maps showing the location in Gabon. Simplified geological maps adapted from Bros (1993).

The FA formation contains all the uranium ore deposits of the Francevillian series, including the Oklo-Okélobondo and Bangombé deposits which contain the natural fission reactors (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989). The uranium concentration process has a complex history (Gauthier-Lafaye, 1986). Uranium is presumed to derive from the basal FA radioactive Th-U rich conglomerates. The uranium deposits, located at the top of the FA formation, were formed at 2.05 ± 0.03 b.y. (Gancarz, 1978). The high grade uranium mineralization reached criticality at 1.97 ± 0.06 b.y. (Ruffenach, 1979), soon after the uranium mineralization. Several episodes of Pb mobilization have been related to Late Proterozoic thermal events caused by regional extension in the Franceville basin. This extension was accompanied by the intrusion of numerous dolerite dikes, one of which crosscut the Oklo deposit.

According to Holliger (1992), the thermal effect of the dolerite dike intrusion caused Pb loss and is dated at 900-700 M.y. (Devillers et Menes, 1978). Nagy et al. (1991) and Gancarz (1978) have found, respectively, 330 and 375 M.y. corresponding to another episode of Pb mobilization.

3 - Samples description

Table 1 presents the location and a synthetic petrographic description of the samples. They have been selected according to their distance with the RZ to decipher the eventual influence of the nuclear reactions. Near field samples (20 m maximum from RZ ; Gerard (1997)) have been taken in the vicinity of several reactor zones: (1) sample OBD.96-51 is a conglomerate from the Oklo open-pit at 3 meters of RZ 7, 8 and 9 (Fig. 2(A)), (2) sample BA.2-14.25 m from the Bangombé open-pit is a silicified sandstones located at 8 meters from RZ BA.145-10.5 m (Fig. 2(B)) and (3) sample OBD.96-8 corresponds to a brecciated sandstone located near calcite veinlets between pelitic layers and mineralized sandstones layers, at 20 meters from RZ OK84bis in the Okélobondo mine.

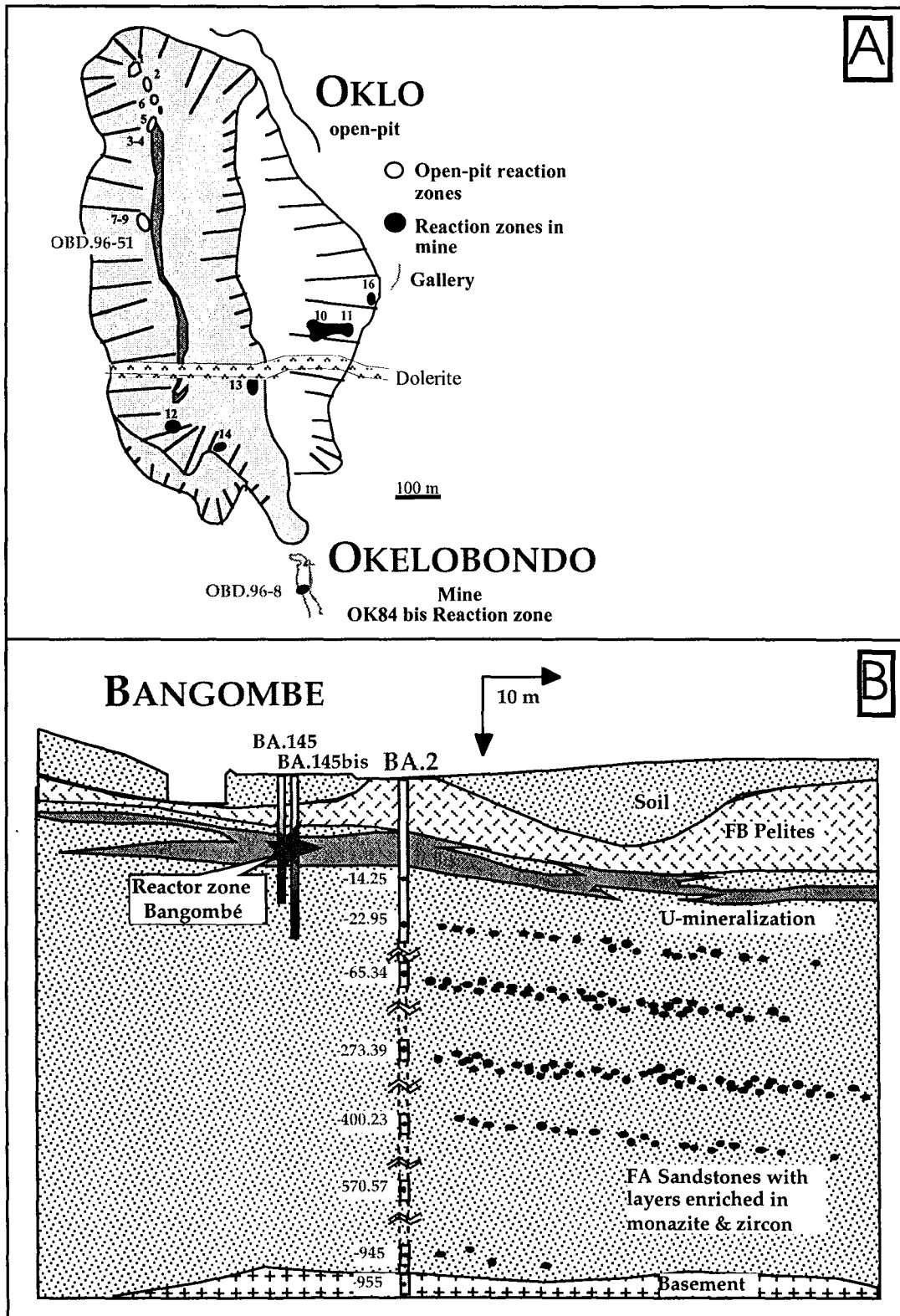


Fig. 2.- Schematic location of samples containing zircons and monazites with galena inclusions : (A) OBD.96-8 in Okélobondo mine (near RZ OK84bis) and OBD.96-51 in Oklo open-pit (near RZ 7-8-9) and (B) in BA.2 drill-core (Bangombé) : BA.2-14.25 m, BA.2-22.95 m, BA.2-65.34 m, BA.2-273.39 m, BA.2-400.23 m, BA.2-570.57 m, BA.2-945 m and BA.2-955 m.

Far field samples have been taken essentially in the FA silicified sandstones and microconglomerates enriched in monazite and zircon from the BA.2 drill core, selected at 20 m to 945 m from the Bangombé RZ (Fig. 2(B)) and from GR drill cores located deeper in the center of the Franceville basin and from mineralized FA sandstones in Okélobondo mine (OBD.96-3, OBD.96-32b and OBD.96-38a). Two samples from Oklo open-pit, OBD.96-43 and OBD.96-48, were taken from FB₁ and FB₂ sandstones respectively. Four samples from BA.2 and GR drill cores were also collected in the Archean basement (Fig. 1).

Monazite and the associated monazite alteration phase occur as ~100-200 µm grains dispersed throughout the conglomerate matrix but may concentrate in heavy mineral bands of 300 µm thickness which extend laterally over some tens of meters. Most monazite crystals are dissolved to variable extent. Zircon occurs as ~100-300 µm grains, often associated with monazite in the same heavy mineral bands. Apatite occurs as acicular secondary crystals (~0,3 mm) located in a geode of quartz-iron hydroxide vein. Small microcrystalline apatite veinlets join two geodes.

In order to estimate migration processes at the whole rock scale, major and trace element geochemistry was performed on the sandstones showing accessory mineral alteration. The result is compared to data of the Francevillian series at Okélobondo obtained by Raimbault (1998) and numerous Archean and Proterozoic metasediments in the world.

Monazite and zircon contain large amounts of galena crystals as veinlets and inclusions. Pb isotopic analyses have been performed on samples with galena or native lead in differing relations to accessory minerals. Epigenetic galena in replacement of pyrite (BA.2-570.57m), galena inclusions in zircon (BA.2-65.34m), native Pb in interstitial position (BA.2-14.25m) just below the Bangombé RZ come from the FA sandstones in the BA.2 borehole. Galena inclusions and veinlets in monazite and zircon (OBD.96-51), galena crystals within zircon in the brecciated sandstone and galena crystal in a fibrous calcite veinlet (OBD.96-8) come from mineralized FA sandstones in near-field of OK84bis RZ.

U-deposits	Stratigraphic position	Near / Far Reactor zone	Samples	Phosphates	Zircons	Others
CARMO open-pit	FB ₂ sandstones	FRZ	OBD.96-48***	-	-	-
OKLO open-pit	FB ₁ sandstones	FRZ	OBD.96-43***	monazites*	-	-
	FA conglomerate "Mur"	NRZ RZ 7-8-9	OBD.96-51***	monazites* with Ga inclusions** and veinlets** Th-U silicate alteration phase* with Ga inclusions** and veinlets**	dark zircon core* with Ga veinlets** bright nearly idiomorphic Zr/LREEs-Si/P phase* with Ga inclusions** and veinlets**	-
OKELOBONDO mine	mineralized & brecciated FA sandstones	NRZ RZ OK84bis	OBD.96-8***	-	dark zircon core*	- euhedral galena** in fibrous (Fe,Mn,Pb) rich calcite veinlets
				-	bright nearly idiomorphic Zr/LREEs-Si/P phase* with Ga inclusions** and veinlets**	- euhedral galena** in brecciated sandstones
	mineralized FA sandstones	NRZ RZ OK84bis	OBD.96-1****	florencite	dark zircon core	-
					bright nearly idiomorphic Zr/LREEs-Si/P phase	
	mineralized FA sandstones	FRZ RZ OK84bis	OBD.96-3****	florencite	dark zircon core	-
					bright nearly idiomorphic Zr/LREEs-Si/P phase with Ga inclusions	
	mineralized FA sandstones	NRZ RZ OK84bis	OBD.96-13b	hydroxylated non-aluminous apatite*	-	-
mineralized FA sandstones	FRZ	OBD.96-32b****	-	(Fe,Ti,Al,Mg) rich (U,Zr) silicate phase trapped in chlorite	-	
mineralized FA sandstones	FRZ	OBD.96-38a****	hydroxylated non-aluminous apatite	-	-	
BANGOMBE open-pit	mineralized FA sandstones	NRZ RZ Bangombé	BA.2-14.25	-	-	native Pb** in interstitial position between quartz overgrowths
	anomalous FA sandstones	FRZ	BA.2-22.95***	monazite*	-	-
				Th-U silicate alteration phase*	-	-

NRZ : Near of Reactor Zone
FRZ : Far of Reactor Zone

Ga : Galena

RZ clay : "argile de pile"
RZ : reactor zone "facies pile"

* : electron microprobe data
** : ion probe data

*** : whole rock data
**** : SEM/EDS data

TABLE 1. - Samples description, location and mineralogic occurrences (to be continued).

anomalous FA sandstones	FRZ	BA.2-65.34***	monazite*	dark metamictized zircon growth zones* with Ga inclusions**	-
			Th-U-REEs silicate alteration phase* (interstitial position between quartz overgrowths)	bright nearly idiomorphic Zr/(Th,U,LREEs)-Si/P phase*	-
anomalous FA sandstones	FRZ	BA.2-273.39***	monazite*	dark metamictized zircon growth zones* with Ga inclusions**	-
			Th-U silicate alteration phase*	bright nearly idiomorphic Zr/(Th,U,LREEs)-Si/P phase*	-
anomalous FA sandstones	FRZ	BA.2-278.2	monazite*	-	-
			Th-U silicate alteration phase*	-	-
anomalous FA sandstones	FRZ	BA.2-400.23***	monazite*	-	Organic matter with inclusions of (Th,LREEs,Ca,Pb)-Si/P phase*
			Th-U silicate alteration phase*	-	-
anomalous FA sandstones	FRZ	BA.2-570.57***	-	-	epigenetic galena** in replacment of pyrite
radioactive FA conglomerate	FRZ	BA.2-945***	-	dark zircon core*	-
			(Th,Y) silicate	bright nearly idiomorphic Zr/LREEs-Si/P phase* with Ga inclusions** and veinlets**	-
Archean basement	FRZ	BA.2-955***			
GR drill-holes	Archean basement	FRZ	GR.21-524.5***		
		FRZ	GR.22-568.1***		
		FRZ	GR.22-571***		
FA sandstones	FRZ	GR.1-589.1***	Th-U silicate alteration phase*		
FA sandstones	FRZ	GR.21-510***	Th-U silicate alteration phase*		
FA sandstones	FRZ	GR.27-733.6***	Th-U silicate alteration phase*		galena inclusions

NRZ : Near of Reactor Zone
FRZ : Far of Reactor Zone

Ga : Galena

RZ clay : "argile de pile"
RZ : reactor zone "facies pile"

* : electron microprobe data
** : ion probe data

*** : whole rock data
**** : SEM/EDS data

TABLE 1 (suite). - Samples description, location and mineralogic occurrences.

4 - Analytical procedures

The mineralogical and petrographical features of accessory minerals, the associated alteration phases and the relationships with galena crystals were determined from study of about twenty-four thin polished sections through careful optical observation in transmitted and reflected light and using Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with a Backscattered Electron (BSE) imaging, Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and X-rays mapping.

In situ quantitative elemental analyses were done with an automated Cameca SX50 Electron Microprobe (EMP) analyser (Joint Analytical Service, Nancy I University, France), for determination of the chemical composition. An electron beam focused to approximately $6 \mu\text{m}^2$ was used. Analytical conditions for monazite analysis are the following : 20 nA, 20 kV for major elements 100nA, 30 kV for trace elements. Analytical conditions for zircon analysis are the following: 10 nA, 20 kV for major elements 100nA, 30 kV for trace elements. Analytical conditions for apatite analysis are the following : 10 nA, 20 kV. The analyzed elements, the standards used for the calibration of the microprobe, the detection limits and the counting times are reported in Tables 2, 3 and 4. Data processing was carried out using the PAP program (Pouchou and Pichoir, 1984). To detect eventual contamination by galena, S was always measured. Only analyses for which S was not detected (the detection limits was 0,043 wt% S) were used for this study. The chemical composition of the Archean basement, FA conglomerates and sandstones and FB pelites and sandstones was conducted using ICP-AES for major elements and ICP-MS for trace elements, following a procedure described by Govindaraju and Mevelle (1987).

To determine the origin of lead in galena inclusions in accessories and as veinlets and in native lead, *in situ* Pb isotope analyses were made using a Cameca IMS1270 ion microprobe located at the Swedish Museum of Natural History, Stockholm (the NORDSIM facility). Thin sections were selected and prepared (cleaned and coated with ca 25 nm of gold). For ca. 5 μm large galena crystals and inclusions, as well as the native Pb sample, a 4-5 μm (ca. 20 pA) large beam of primary O_2^- ions was used to sputter the secondary ions off the sample. A single electron multiplier was used in ion counting mode to measure the secondary ion beam intensities in the mass switching sequence : 204(Pb), 206(Pb), 207(Pb), 208(Pb). The counting rate of $^{206}\text{Pb}^+$ ions from galena, with a 20

pA primary beam, was ca. $5 * 10^5$ cps. The mass resolution was set to 5600 and the errors given on the measured ratios were 1σ standard errors (68% confidence). For relatively low precision on a measured isotope ratio, there is a negligible mass fractionation associated with the sputtering process (Compston *et al.*, 1984 ; Belshaw *et al.*, 1994; Harrison *et al.*, 1995), and no such correction has been made.

Elements	Standards for calibration	Counting times (in secondes)	Detection limits (in ppm)
Si	Orthose	60	20
P	KTiPO ₄	10	130
Ca	Wollastonite	20	40
Y	Garnet	60	40
La	LaRu ₂ Ge ₂	10	400
Ce	CeRu ₂ Ge ₂	10	200
Pr	PrRu ₂ Ge ₂	5	400
Nd	NdRu ₂ Ge ₂	5	400
Sm	LaRu ₂ Ge ₂	10	80
Eu	EuRu ₂ Ge ₂	20	70
Gd	GdRu ₂ Ge ₂	10	100
Tb	TbRu ₂ Ge ₂	30	40
Dy	DyRu ₂ Ge ₂	30	50
Ho	HoRu ₂ Ge ₂	30	50
Er		30	50
Tm		30	
Yb		30	50
Lu		30	50
Pb	Galena	80	100
Th	Thorianite	80	50
U	Uraninite	80	50

TABLE 2. - Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50 for monazite analyses.

Elements	Standards for calibration	Counting times (in secondes)	Detection limits (in ppm)
Na	Albite	60	50
Mg	Olivine	30	50
Al	Albite	20	50
Si	Zircon	10	60
P	RbTiPO ₄	20	50
S	SrSO ₄	10	430
Ca	Wollastonite	10	50
Ti	MnTiO ₃	20	700
Mn	MnTiO ₃	20	200
Fe	Hematite	10	200
Rb	RbTiPO ₄	60	50
Sr	SrSO ₄	60	
Y	Garnet	60	50
Zr	Zircon	10	300
Ba	Hyalophane	10	140
Nd	NdRu ₂ Ge ₂	60	100
Sm	SmRu ₂ Ge ₂	80	100
Gd	GdRu ₂ Ge ₂	80	250
Yb		80	100
Hf		30	100
Pb	Galena	50	170
Th	Thorianite	50	50
U	Uraninite	50	50

TABLE 3. - Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50 for zircon analyses.

Elements	Standards for calibration	Counting times (in secondes)	Detection limits (in ppm)
F	Apatite F	10	9000
Na	Albite	30	500
Al	Albite	5	400
Si	Orthose	30	250
P	Apatite Cl	5	500
Cl	Apatite Cl	15	400
Ca	Apatite Cl	5	700
Ti	MnTiO ₃	30	300
Mn	MnTiO ₃	30	800
Fe	Hematite	30	800
Sr	SrSO ₄	30	800
Y	Garnet	30	400
Ba	Hyalophane	5	1000
La	LaPO ₄	30	500
Ce	CePO ₄	30	500
Pr	PrRu ₂ Ge ₂	30	1300
Nd	NdRu ₂ Ge ₂	30	700
Sm	SmRu ₂ Ge ₂	30	700
Eu	EuRu ₂ Ge ₂	30	700
Gd	GdRu ₂ Ge ₂	30	700
Pb	PbCrO ₄	5	2000
Th	Thorianite	30	600
U	Uraninite	30	800

TABLE 4. - Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50 for apatite analyses.

5 - Results

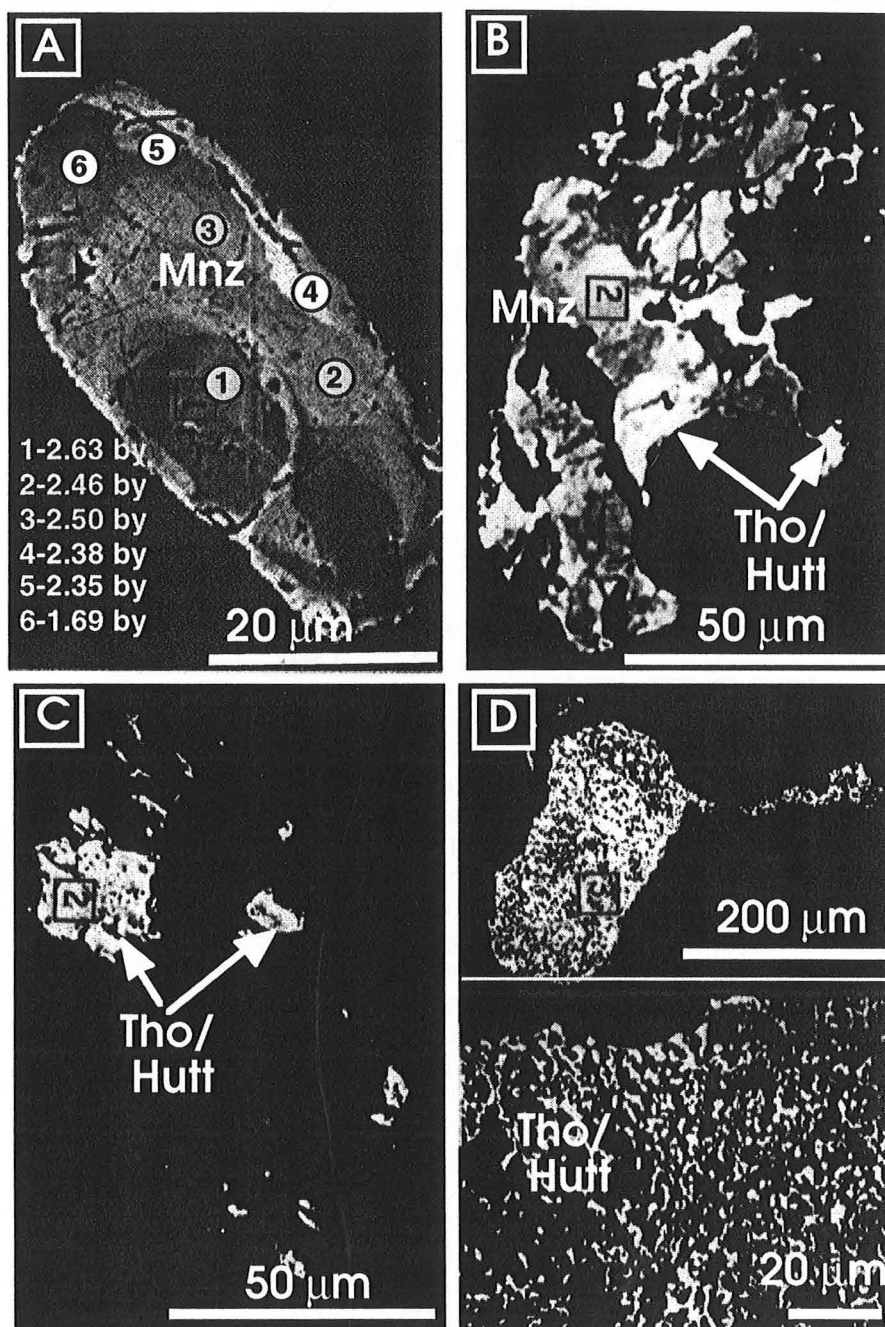
5.1 - Monazite

Rounded, discrete grains of monazite in sandstones are generally accepted as detrital (Roscoe, 1969). More than 90% of the monazite crystals are altered to variable extent in the studied samples of the Oklo open pit conglomerate, Okélonbondo mine and the Bangombé BA2 1,000m deep drill hole. As shown in backscattered electron images in Fig. 3, the least modified grains contain isolated, partially euhedral particles identified by energy dispersive microprobe analysis as Th-silicate hydroxylated phase which appear to be primary inclusions. Table 5 presents geochemical data obtained on monazite by electron microprobe.

Step 1 corresponds to non-altered monazite with rare dissolution patches (Fig. 3). It corresponds to the composition of detrital monazites with up to 20% huttonite substitution and very limited cheralitic substitution for most of them (Fig. 4A). Non altered monazite (Step 1) have Th/U of about 45 and Th/La of about 0.31.

Step 2 represents corroded monazite crystals intimately mixed with fine Th-silicate aggregates (Fig. 3). It corresponds to a mixture of monazite and 40% to 60% of a Th-silicate phase (Fig. 4B).

Step 3 corresponds to a totally metamict Th-silicate phase with very low concentrations of P and REEs. This phase was observed either associated with completely dissolved monazite crystals or as independant porous aggregates in intergranular location (Fig. 3). The Th-silicate phase corresponds to more than 90% of huttonite component. The low total of oxides obtained for the Th-silicate phase correspond to the hydroxylation of the metamict mineral (Fig. 4B). Th-silicate phase presents Th/U ratios close to 53 and Th/La up to 10 (Fig. 6).



- ① Analytical points in non-altered zone
④ Analytical points in non-altered zone near dissolution voids

Fig. 3.- BSE images of the 3 petrographical types of monazite and associated alteration phases : (A) a non-altered monazite (Mnz) from the BA.2 drill core (-273.39 m), (B) highly corroded monazite crystals from the BA.2 drill core (-273.39 m), (C) strongly corroded monazite crystals mixed with a fine Th-silicate phase (Tho/Hutt) from BA.2 drill core (-22.95 m) and (D) Th-silicate xenomorphic phase with a composition close to thorite (or huttonite) (Th/Hutt) from BA.2 drill core (-65.34 m), with a very porous structure, located in intergranular spaces between the quartz grains of the sandstones.

Sample	BA.2- 400,23-1	BA.2- 400,23-2	BA.2- 400,23-3
SiO ₂	0.436	18.658	15.185
P ₂ O ₅	29.570	16.872	3.914
CaO	0.121	0.050	2.023
Y ₂ O ₃	0.389	1.180	1.236
La ₂ O ₃	13.839	8.948	0.179
Ce ₂ O ₃	36.399	6.018	1.095
Pr ₂ O ₃	2.750	0.492	n.d.
Nd ₂ O ₃	10.172	4.827	0.794
Sm ₂ O ₃	1.478	0.519	0.320
Eu ₂ O ₃	0.116	0.096	0.082
Gd ₂ O ₃	0.633	0.972	0.445
Tb ₂ O ₃	0.061	n.d.	n.d.
Dy ₂ O ₃	0.209	0.501	0.468
Ho ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.111
Er ₂ O ₃	0.040	0.171	0.124
Yb ₂ O ₃	0.014	n.d.	0.079
Lu ₂ O ₃	0.023	0.273	0.023
PbO	0.063	1.332	0.082
ThO ₂	0.359	33.553	61.701
UO ₂	n.d.	0.967	1.349
<i>Total</i>	<i>96.67</i>	<i>95.43</i>	<i>89.21</i>
Si	0.292	10.423	13.750
P	16.737	7.965	2.995
Ca	0.087	0.030	1.963
Y	0.138	0.350	0.595
La	3.412	1.840	0.060
Ce	8.919	1.230	0.363
Pr	0.670	0.100	n.d.
Nd	2.433	0.963	0.257
Sm	0.341	0.100	0.100
Eu	0.026	0.018	0.025
Gd	0.141	0.180	0.134
Tb	0.013	n.d.	n.d.
Dy	0.045	0.090	0.136
Ho	n.d.	n.d.	0.032
Er	0.009	0.030	0.035
Yb	0.003	n.d.	0.022
Lu	0.005	0.046	0.006
Pb	0.011	0.200	0.020
Th	0.055	4.260	12.698
U	n.d.	0.120	0.272
LREE	15.94	4.43	0.94
HREE	0.07	0.17	0.23
LREE (PO ₄) (U+Th) (SiO ₄)	97.94	29.80	5.98
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	1.80	70.10	87.75
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	0.27	0.10	6.26
STEP	1	2	3

TABLE 5. - Representative electron microprobe data of monazite. n.d. : not detected, data in atomic %.

Uraniferous organic matter which generally occurs in dissolution voids of detrital quartz grains may also fill of altered monazite ghost structure containing the Th-U-Si-OH alteration phase (Fig. 7). These petrographic relations suggest that monazite alteration is contemporaneous with silicification, hence with siliceous diagenesis, and consequently occurred before organic matter migration. Principal multicomponent analysis performed on major and trace elements of altered monazite aggregates show that a leaching of P and LREEs during monazite alteration leads to a simultaneous enrichment in Si, U, Th, Pb, Ca and HREEs. The lead increase is related to the new formation of galena inclusions in dissolution voids of monazite. HREEs enrichment may correspond to a xenotime substitution in the Th-silicate phase. Ca enrichment appear to be more correlated with Pb and Th-silicate phase. However, this enrichment may be secondary relative to the monazite alteration episode, because the structure of the newly formed Th-silicate phase is very porous. Numerous altered monazite crystals present galena inclusions either disseminated in the altered zones or along cracks (Fig. 7 and Fig. 8). This phenomenon is observed relatively near a RZ (sample OBD96-51 from Oklo open pit) but not far from any reactor zone. Galena inclusions (white spots in BSE images, Fig. 8) present a distribution which can be correlated with the Si distribution (huttonite) and reversly correlated with the Ce (monazite) distribution obtained with X-rays imaging.

The following histogram (Fig. 5) presents the distribution of U-Th-Pb chemical ages of unaltered monazite (Step 1) calculated with the method of Montel *et al.* (1996). The mode which is obtained for pure monazite is 2.51 b.y.. Ages of 2.7 up to 2.9 b.y. are only preserved in a few monazite crystals. A serie of ages are comprised between 1.6 and 2.4 b.y..

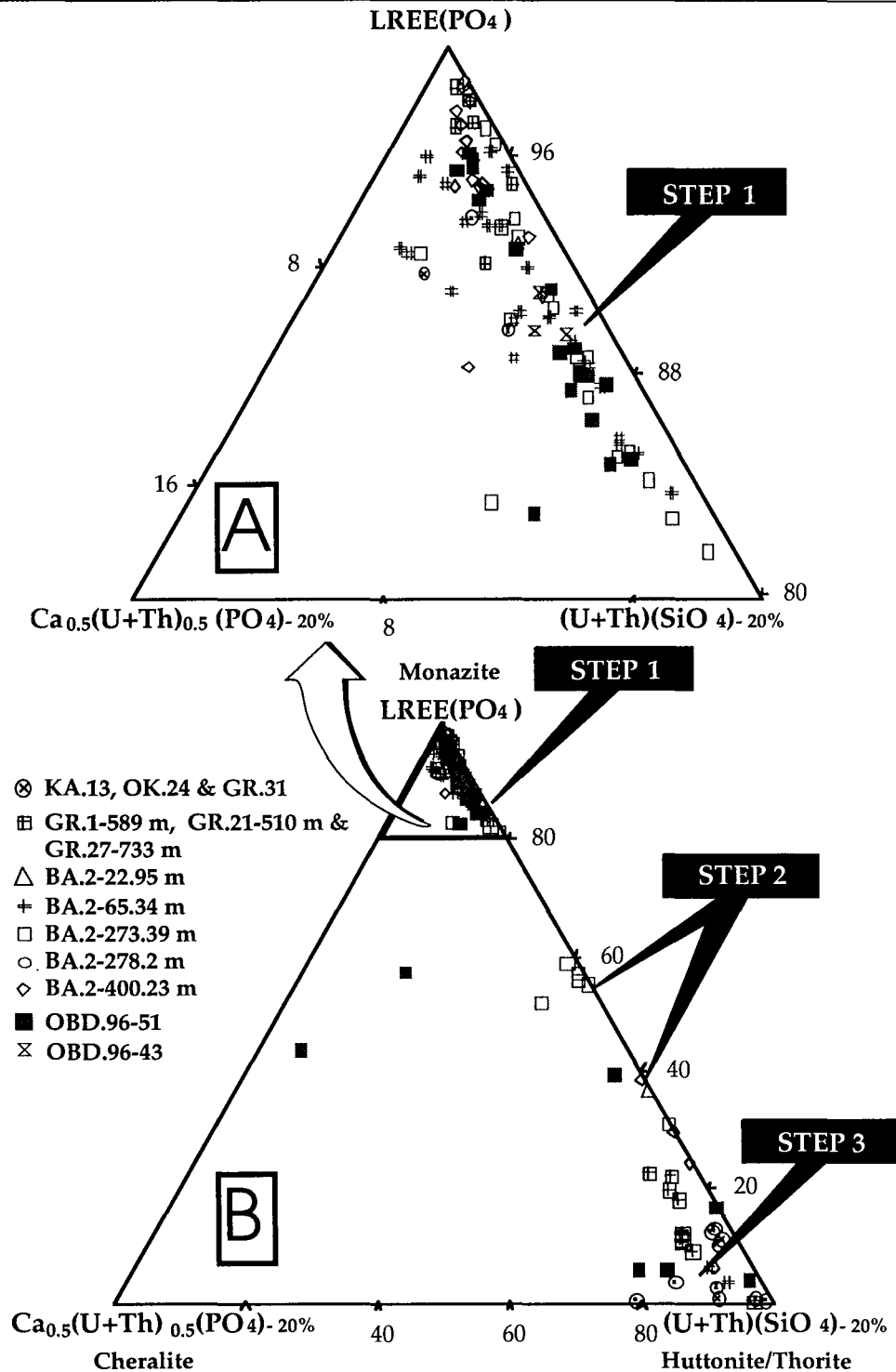


Fig. 4.- Composition of monazite and alteration phases (3 steps) in the monazite-cheralite-huttonite diagram: (1) non-altered detrital monazite, (2) highly corroded monazite crystals mixed with a Th-silicate phase and (3) Th-silicate residual phase after complete corrosion of monazite crystals. KA.13, OK.24, GR.31, GR.1, GR.21 and GR.27 samples come from the bottom of the Franceville basin (Gauthier-Lafaye, 1986).

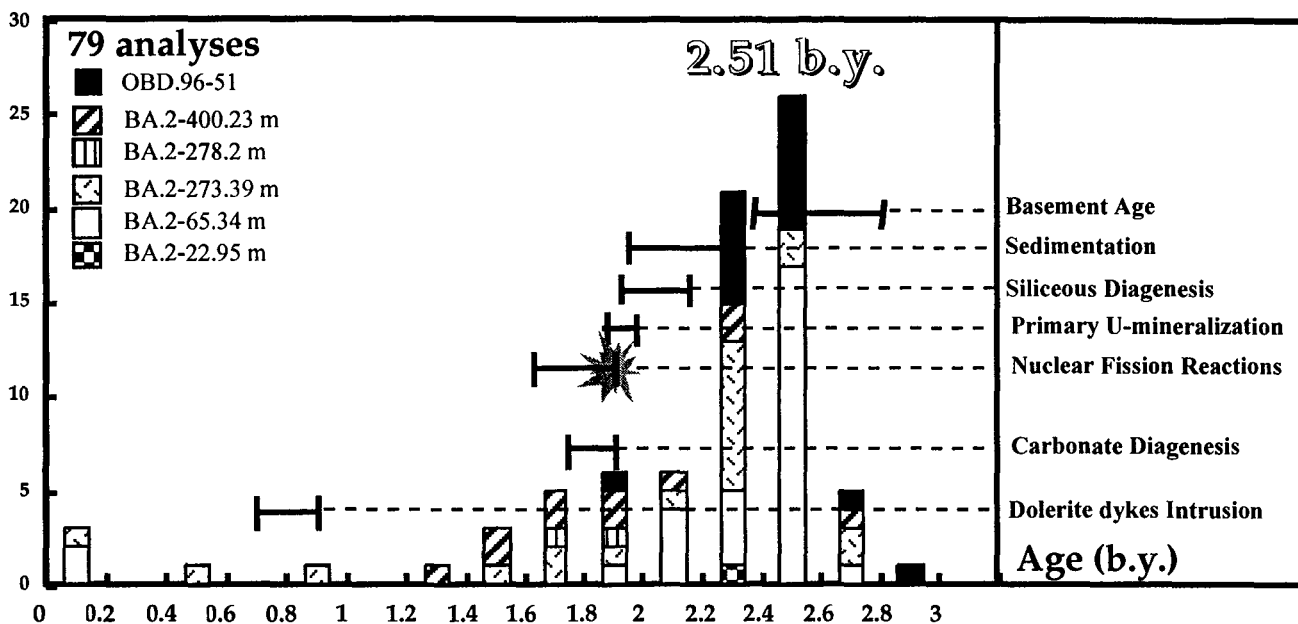


Fig. 5.- Histogram of U/Th/Pb chemical ages of monazite (Step 1) from the FA sandstones and conglomerates using the MONTEL *et al.* (1996) equation. Bars represent the ages of important geological events occurring in the area for comparison (from literature data synthesized in Mathieu et Cuney, 1997).

Th (%)

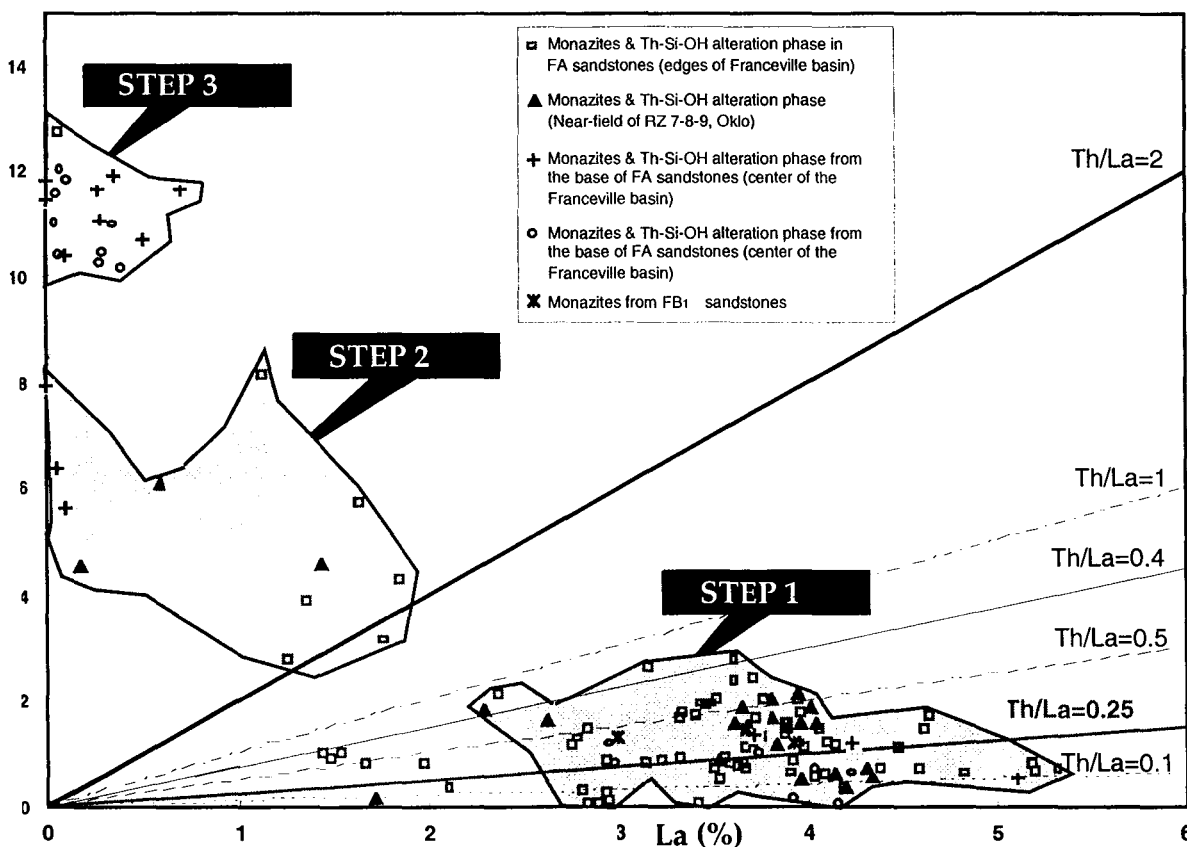


Fig. 6.- Variations of La and Th contents in monazites and alteration phases (Steps 1, 2 and 3) from the FA formation compared to the thorites and monazites from radioactive conglomerates (KA-13, OK-24 and GR-31 data from Gauthier-Lafaye (1986)).

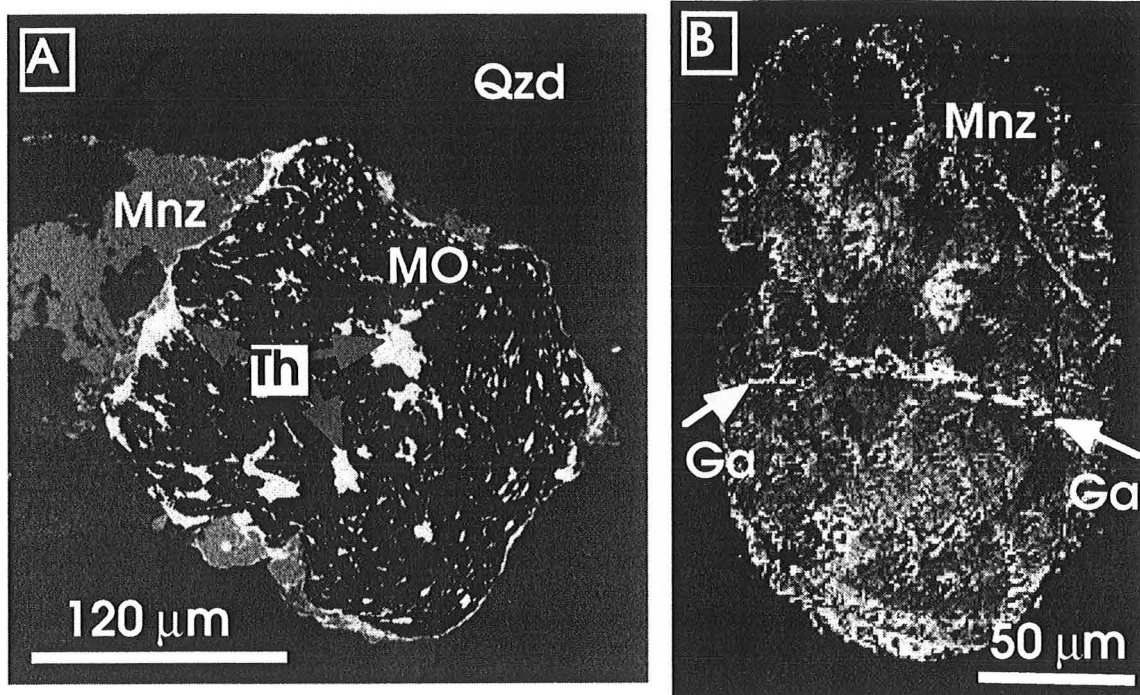


Fig. 7.- BSE images showing : (A) organic matter (MO) surrounding Th-silicate phase (Th) issued from monazite (Mnz) alteration in FA sandstones (Qzd : detrital quartz) (BA.2-400.23 m sample) and (B) galena (Ga) veinlets as white domains in monazite (Mnz) (OBD.96-51 sample).

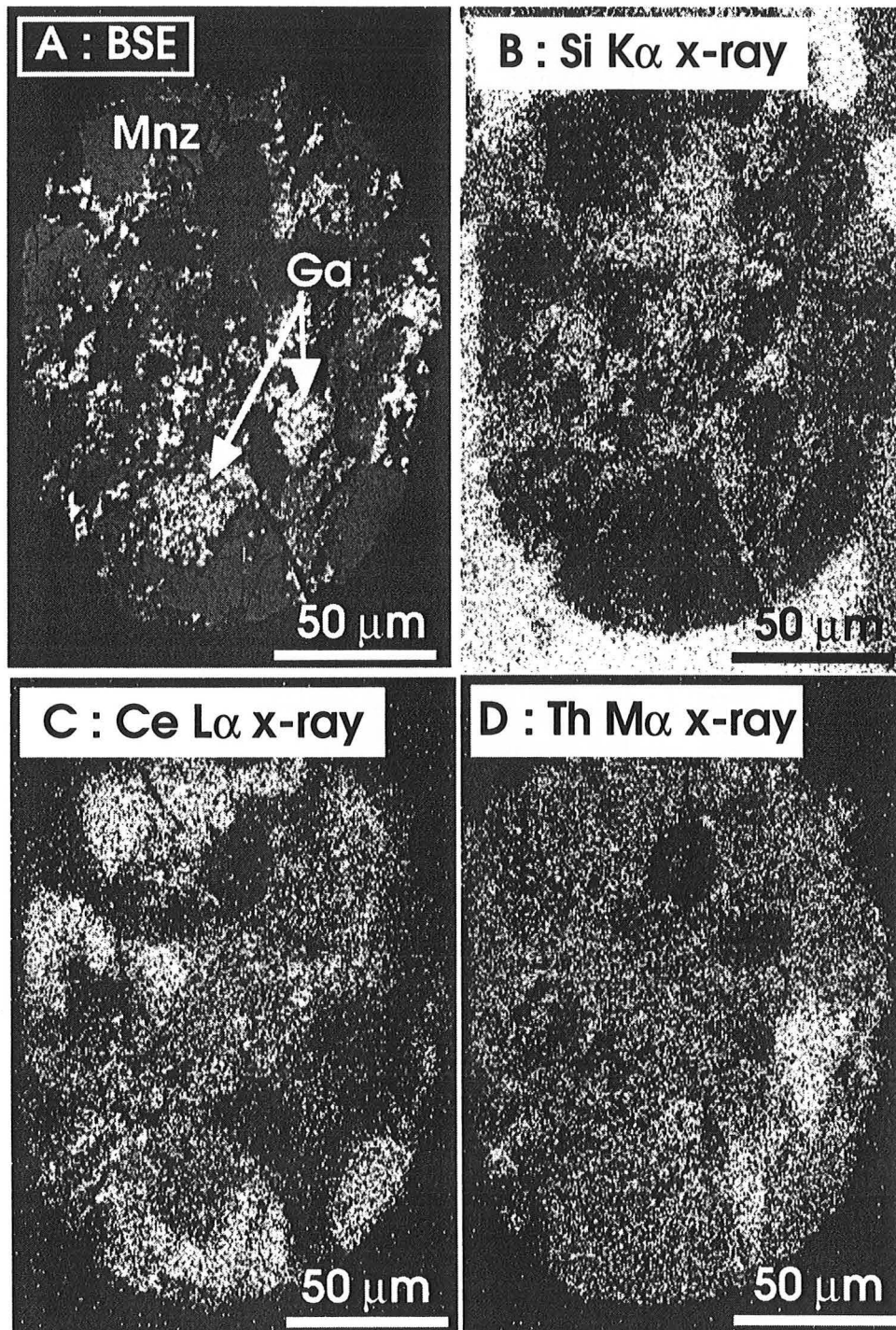


Fig. 8.- Monazite (Mnz) with galena inclusions (Ga) from OBD.96-51 sample: (A) BSE image, the white spots represent galena inclusions, (B) X-ray image showing Si distribution, (C) X-ray image showing Ce distribution and (D) X-ray image showing Th distribution. In the Th-rich areas (Th-silicate phase of thorite or huttonite type), the REEs have been leached.

Sample	OBD.96-51-1b-C1	OBD.96-51-2-C1
Na ₂ O	n.d.	0.026
MgO	0.012	0.024
Al ₂ O ₃	0.379	1.611
SiO ₂	31.355	25.658
P ₂ O ₅	0.226	1.437
SO ₃	n.d.	0.379
CaO	0.273	0.777
TiO ₂	n.d.	n.d.
MnO	0.064	0.333
FeO	0.402	0.664
Rb ₂ O	0.098	0.101
Y ₂ O ₃	1.077	1.234
ZrO ₂	62.670	53.374
BaO	n.d.	0.121
Nd ₂ O ₃	0.156	0.327
Sm ₂ O ₃	0.060	0.253
Gd ₂ O ₃	0.149	0.418
Yb ₂ O ₃	0.126	0.125
HfO ₂	1.290	1.249
PbO	n.d.	0.366
ThO ₂	0.282	4.135
UO ₂	0.123	0.220
<i>Total</i>	<i>98.35</i>	<i>91.17</i>
Na	n.d.	0.03
Mg	0.01	0.02
Al	0.23	1.08
Si	16.29	14.59
P	0.10	0.69
S	n.d.	0.16
Ca	0.15	0.47
Ti	n.d.	n.d.
Mn	0.03	0.16
Fe	0.17	0.31
Rb	0.03	0.04
Y	0.30	0.37
Zr	15.88	14.80
Ba	n.d.	0.03
Nd	0.03	0.07
Sm	0.01	0.05
Gd	0.03	0.08
Yb	0.02	0.02
Hf	0.19	0.20
Pb	n.d.	0.0559
Th	0.0333	0.5343
U	0.0142	0.0278
STEP	Non-altered Core	Altered Rim

TABLE 6. - Representative electron microprobe data of zircon. n.d. : not detected,
data in atomic %.

This alteration is characterized by leaching of LREEs, P and U. Th remains essentially *in situ* with a small amount of LREEs and both are combined with Si brought by the alteration fluid together with a small amount of HREEs. Pb and Ca enrichments, also observed, are not necessarily related to this alteration. The alteration fluid seems to have altered the accessory minerals in the FA sandstones at the scale of the Franceville basin (agrees with literature data from Naudet (1991)).

5.2 - Zircons

Zircon crystals generally occur in same monazite and Th-silicate rich layers. They commonly present a weakly fractured core without galena inclusions and a rim with several growth zones presenting large variations of average atomic number and containing numerous galena inclusions (Fig. 9). The chemical composition of the core corresponds to pure zircon. The rims are enriched in REEs and P, U, Th and Pb (Table 6). This phenomenon is also observed within cracks through zircon crystals. The chemical composition of this zone is interpreted as resulting from an alteration episode with $P \rightleftharpoons Si$ tetrahedral substitution and $REEs \rightleftharpoons Zr, Hf$ octahedral substitution (Fig. 10).

The decrease of Zr + Hf in the alteration rims also correspond to a decrease the total of oxides, probably caused by hydroxyl groups incorporation (Fig. 11A), and to an increase of U and Th contents (Fig. 11B).

Zircon cores are generally poor in Th and U (Th/U~0.6 to 1) and generally below the analytical detection limit (Table 3), whereas zircon rims are enriched in Th and U with higher Th/U ratios (5-10) (Fig. 12). No differences appear between zircons from near RZ or far from them.

About ten zircon U-Th-Pb chemical ages, calculated using the method of Rhede et al. (1996), correspond surprisingly approximately to the age of nuclear fission reactions. These zircons come from the conglomerate near RZ7-8-9 (OBD.96-51 sample). Only some calculated chemical U-Th-Pb ages are similar to those of the basement (2.5 to 3.2 b.y. from literature data).

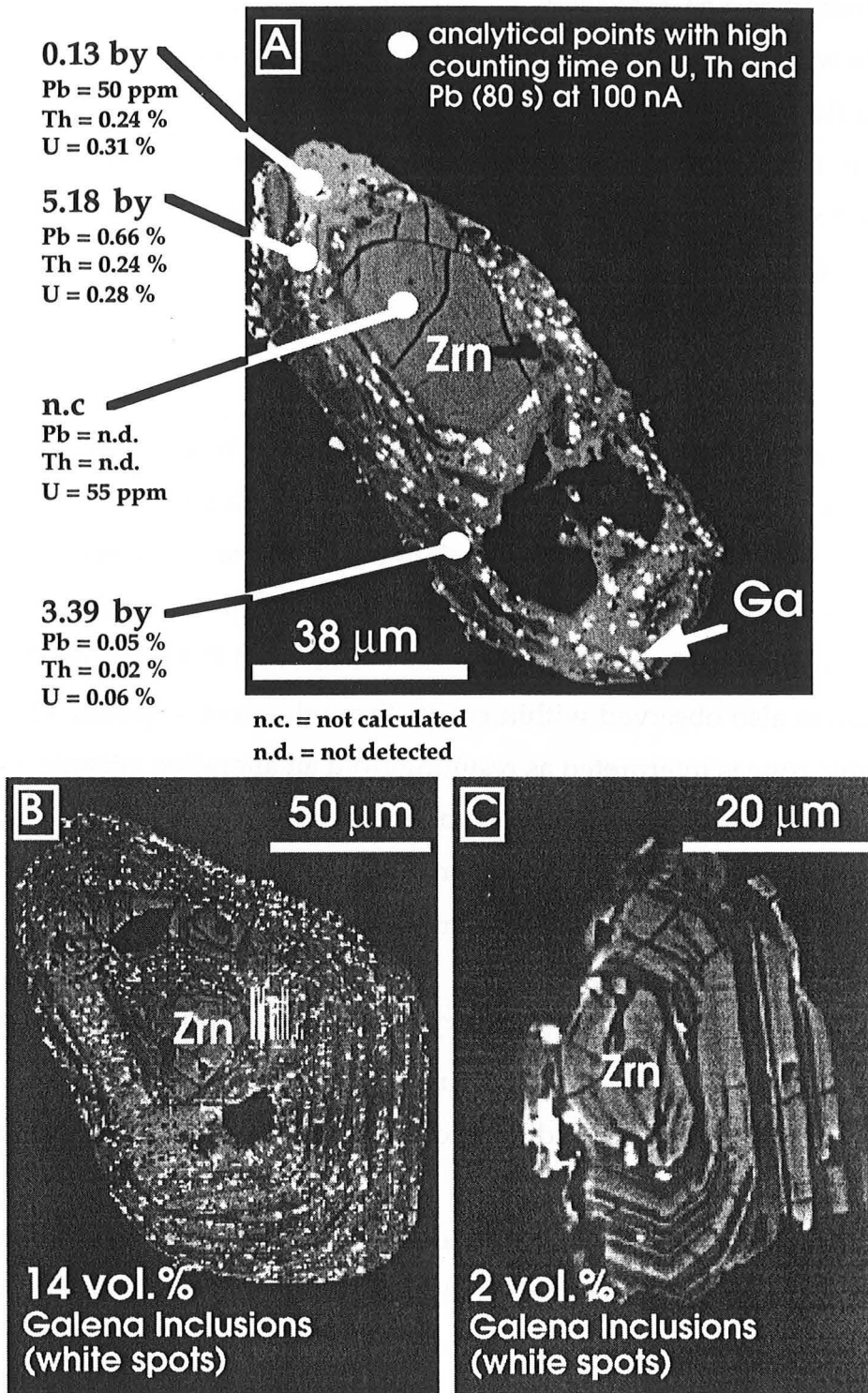


Fig. 9.- BSE images of : (A) a zircon (Zrn) located in a conglomerate rich in accessory minerals, close to the unconformity with the basement (BA.2-945m sample). The core is dark, weakly fractured and devoid of galena inclusions (Ga). The rim, with several growth zones, is brighter nearly idiomorphic Zr/REEs-Si/P phase containing galena inclusions. Galena inclusions correspond to the brightest spots. Pb-Th-U contents measured by electron microprobe give anomalous chemical ages, (B) and (C) the two extreme cases of galena inclusions content (2 to 14 vol. %) in zircon crystals (Zrn) respectively from OBD.96-51 and BA.2-945 m samples.

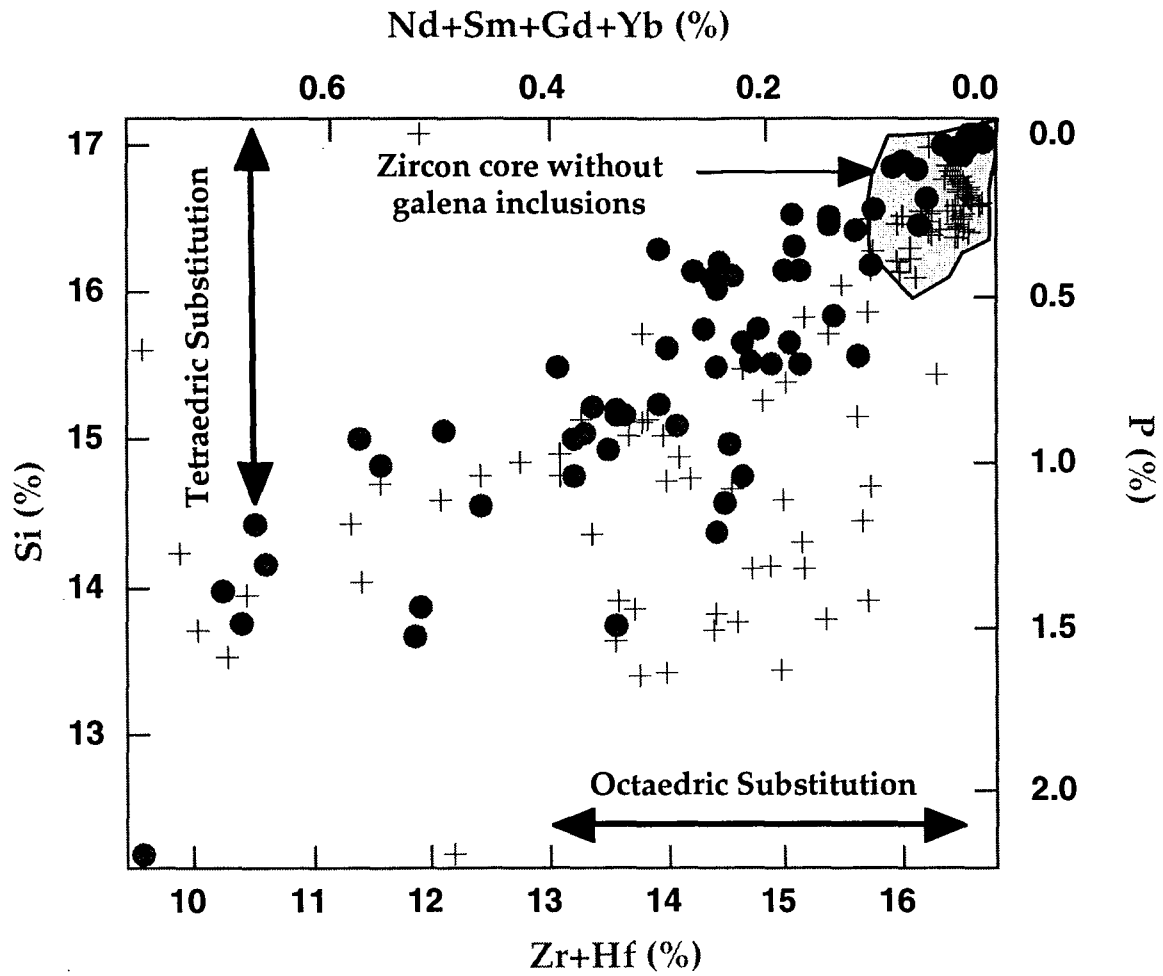


Fig. 10.- Diagram showing : (1) the variation of Si vs. the sum of Zr and Hf (black circles) and (2) the variation of P vs. the sum of four major REEs analyzed in zircon : Nd, Sm, Gd and Yb (grey crosses). A Si-P octaedric substitution and a Zr/Hf-REEs tetraedric substitution in the external growth zones of studied zircons is observed.

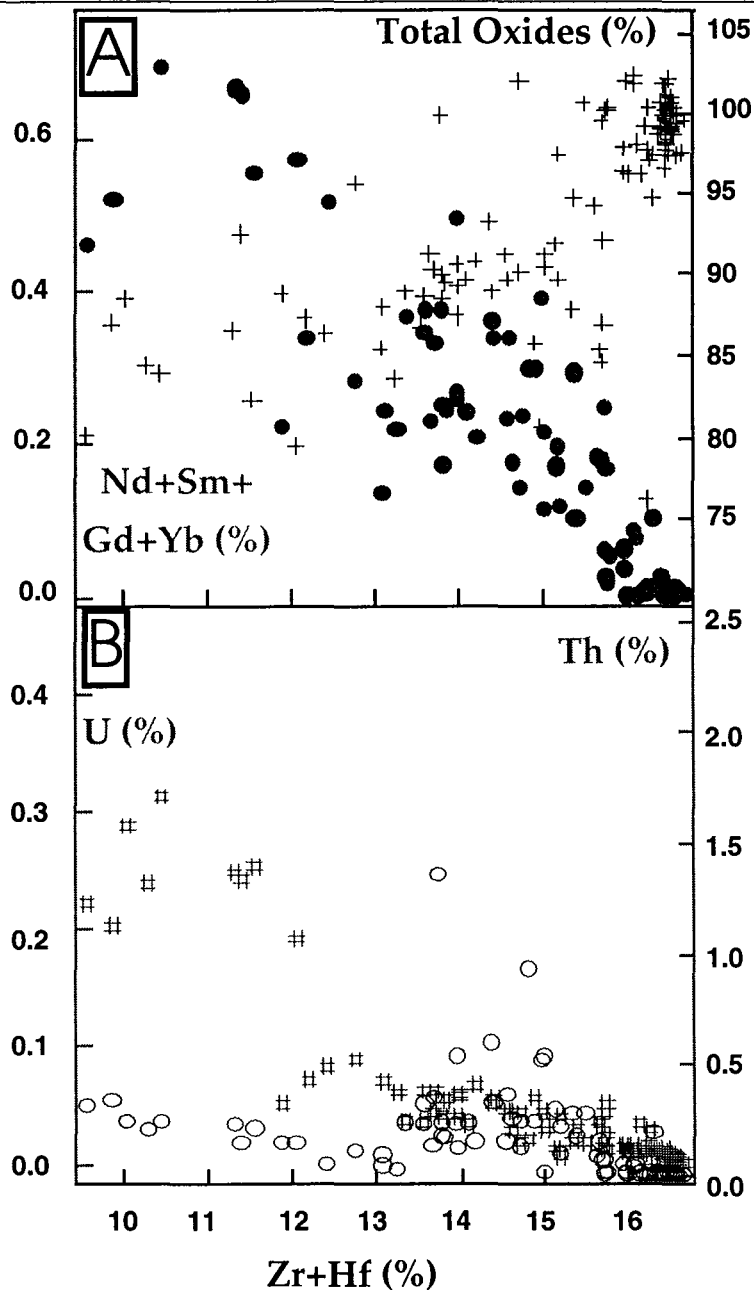


Fig. 11.- Diagram showing : (A) the variation of the sum of main REEs present in zircon (Nd, Sm, Gd and Yb) (black circles) and the total of oxides (black crosses) vs. Zr+Hf and (B) the variation of U (double crosses) and Th (black circles) vs. the sum of Zr and Hf. Zr and Hf are replaced by (Nd-Sm-Gd-Yb) and (U-Th) with increasing hydroxylation (OH) in the external growth zones of zircon.

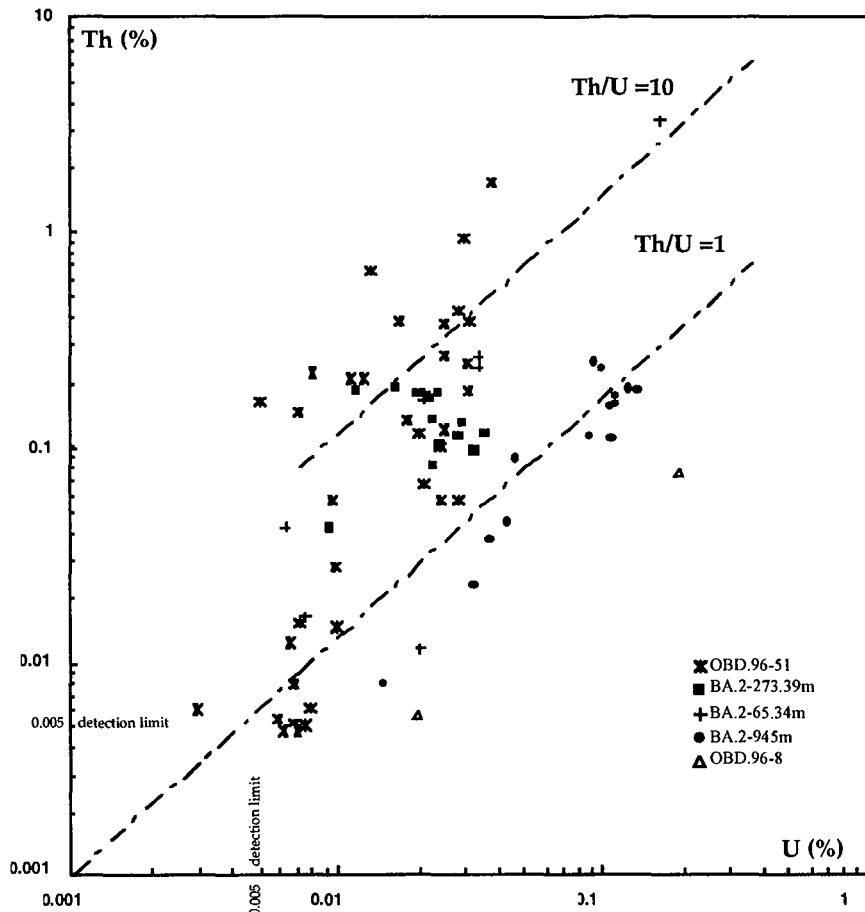


Fig. 12.- Th/U diagram of zircon with or without galena (inclusions and/or veinlets) in the near- and far-field of RZ.

5.3 - Phosphates

Florencite crystals located between detrital quartz grains in mineralized FA sandstones near RZ OK84bis have been observed in two samples (Fig. 13). The OBD.96-13b sample presents a drusy quartz vein. A geode is composed of iron hydroxide and acicular crystals of apatite (Fig. 14). This geode is linked with another by an iron hydroxide-apatite veinlets. Two electron microprobe analyses of apatite have been made in acicular crystals and one in microcrystals from veinlets. Table 7 presents geochemical data obtained on apatite by electron microprobe and compared with data from SERE (1996). Ca, P, and at lesser extent REEs and Pb contents from studied apatite are higher than those from clays of RZ 10 or the granodioritic basement (Fig. 15). Al and Si contents are lower. The studied apatite contain neither Zr nor Cl. It is strongly hydroxylated (up to 15%). F and OH are the dominant anions. Apatite microcrystals in the veinlet contain less F than the acicular crystals. These descriptions argue once more in favour of phosphorus and fluoride mobility.

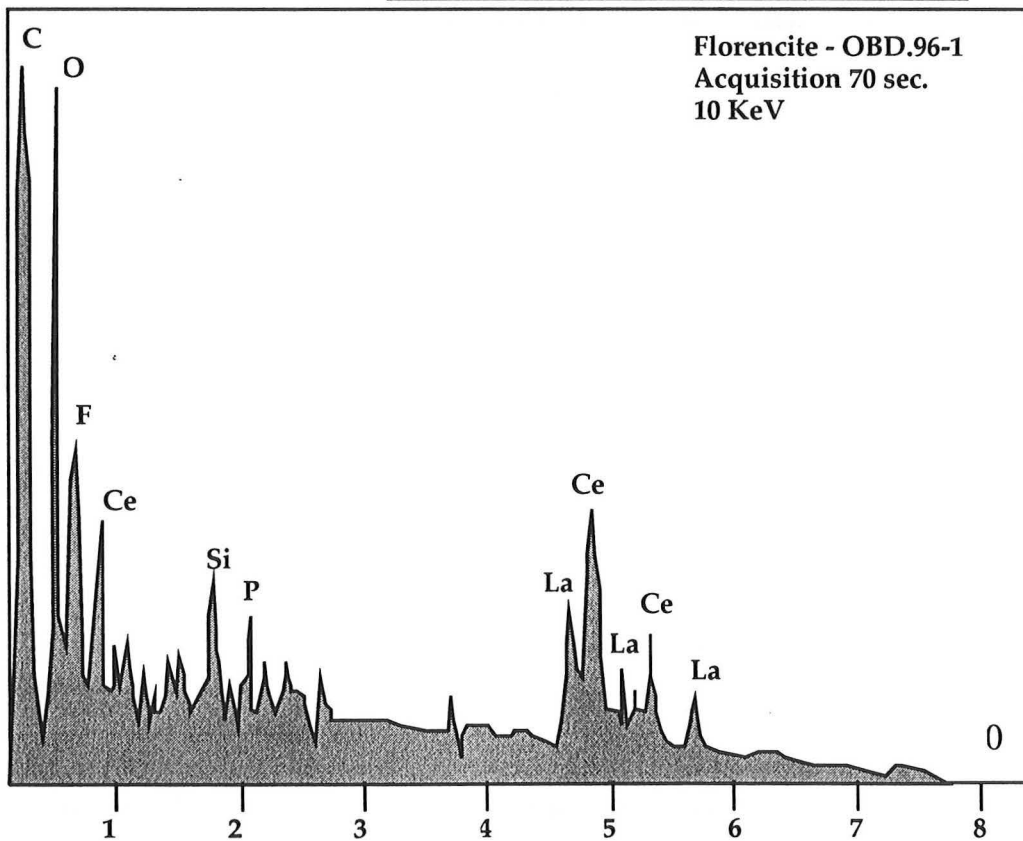
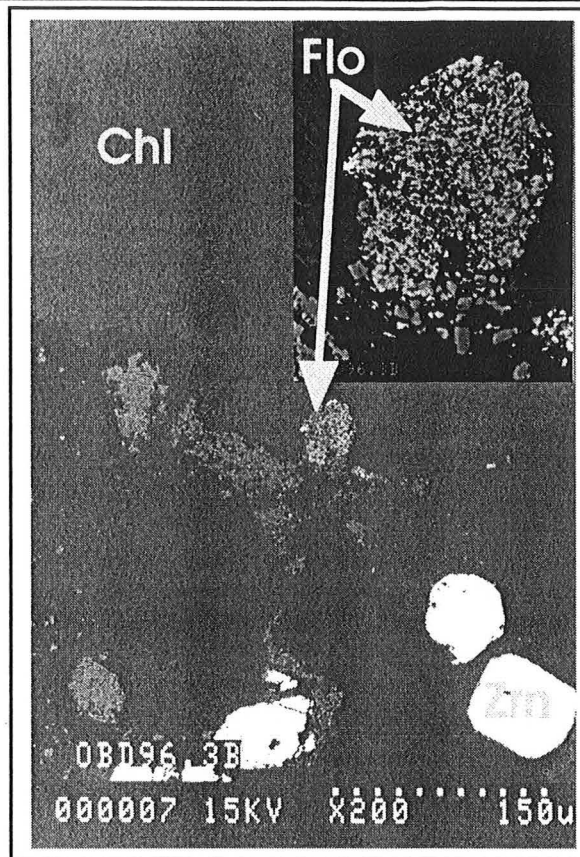


Fig. 13.- BSE image and EDS/SEM spectrum of florencite (Flo) located in chlorite (Chl) between detrital quartz grains and zircon (Zrn) of mineralized FA sandstones from the near RZ OK84bis. (OBD.96-3 sample).

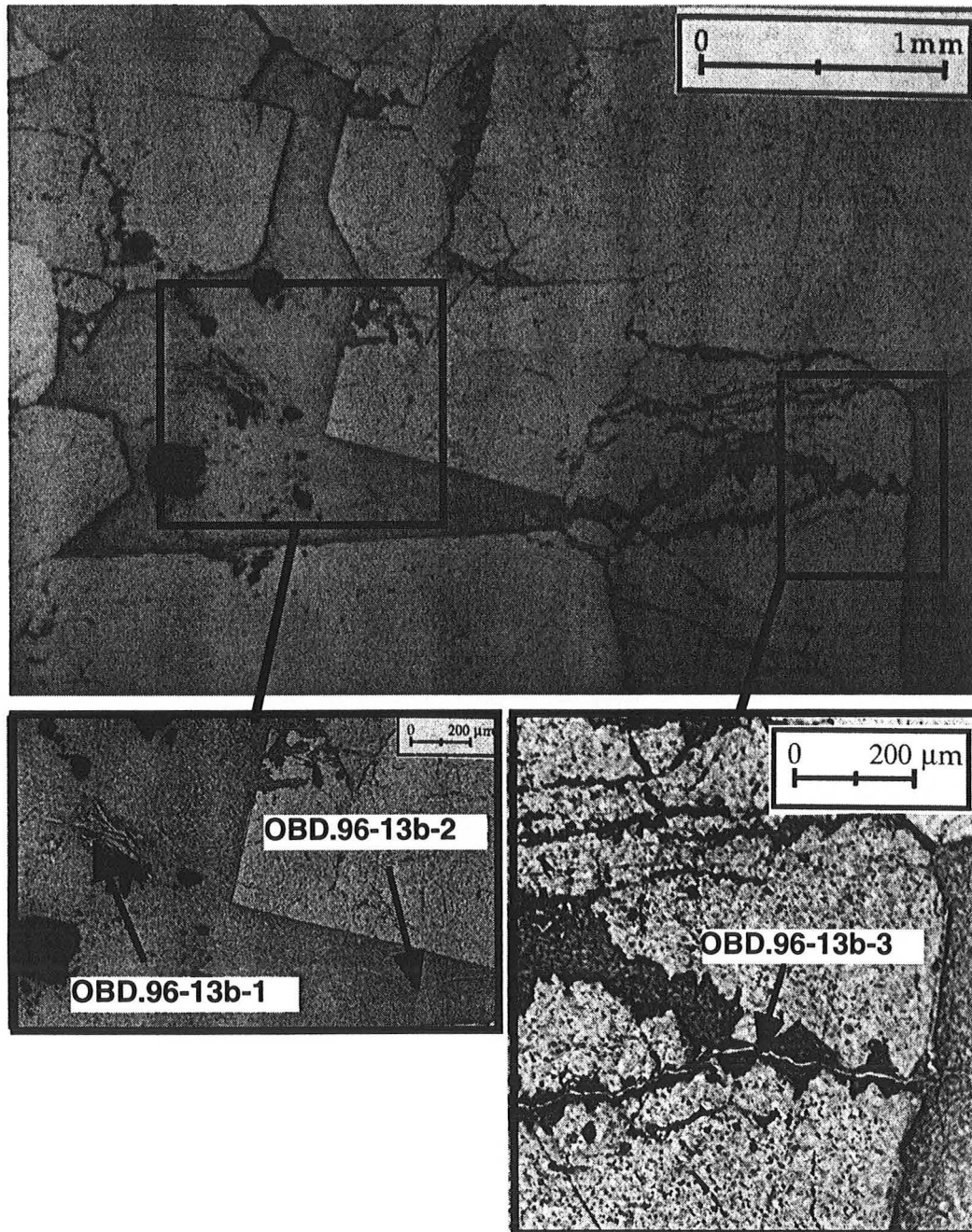


Fig. 14.- Optical microscopy photomicrographs showing acicular crystals of apatite and a veinlet of apatite microcrystals in geodic quartz-iron hydroxide vein, with location of 3 analytical points of microprobe analyses (OBD.96-13b sample).

Samples	Apatites veinlets in drusy quartz-iron hydroxyde vein (OBD.96-13b)			Apatites from clay reactor zone (SF29 - zone 10)				Apatites from granodioritic basement (GR.23)		
	OBD96-13B-1	OBD96-13B-2	OBD96-13B-3	SF29-1	SF29-2	SF29-3	SF29-4	GR,23-1	GR,23-2	GR,23-3
F	2.153	2.053	1.652	1.712	1.897	2.104	2.224	2.116	1.987	2.302
Na	0.034	0.021	0.026	0.007	0.070	0.047	0.000	0.077	0.008	0.013
Al	0.005	nd.	0.008	0.431	0.053	0.158	0.025	nd.	nd.	nd.
Si	0.005	0.006	0.023	0.144	0.082	0.078	0.041	0.059	0.040	0.047
P	7.083	7.067	7.157	5.775	5.928	5.795	5.883	5.867	5.992	5.971
Cl	nd.	nd.	nd.	0.016	0.034	0.054	0.006	0.075	0.023	0.014
Ca	12.024	12.058	11.967	9.404	9.605	9.739	9.789	9.674	10.095	9.500
Ti	0.005	nd.	0.004	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Mn	nd.	nd.	0.003	nd.	nd.	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005
Fe	0.000	0.025	0.050	0.022	0.003	0.019	0.012	0.000	0.013	0.028
Sr	0.011	0.001	0.007	0.010	0.017	0.004	0.010	0.003	0.078	0.009
Y	0.001	0.003	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Zr	nd.	nd.	nd.	0.088	0.062	0.093	0.095	0.096	0.083	0.084
Ba	0.001	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
La	0.003	nd.	0.003	0.001	nd.	nd.	nd.	0.020	0.001	0.002
Ce	0.001	0.009	0.002	0.001	nd.	nd.	0.001	0.027	0.003	0.008
Pr	nd.	nd.	0.008	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Nd	0.004	0.009	0.007	0.001	nd.	nd.	0.001	0.002	0.001	0.005
Sm	0.003	0.007	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Eu	nd.	0.004	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Gd	nd.	0.006	0.002	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Pb	0.002	0.009	nd.	nd.	0.001	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Th	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	0.001	nd.	nd.
U	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Ca+P	19.107	19.126	19.124	15.179	15.533	15.534	15.672	15.541	16.087	15.471
Si+REE+Sr+Al+Zr+ Ti+Mn+Fe+Y+Ba+Pb +Th+U	0.075	0.100	0.141	0.705	0.288	0.400	0.186	0.286	0.230	0.201
Cl+F+OH	2.154	2.053	1.652	1.728	1.931	2.158	2.230	2.191	2.010	2.316

TABLE 7. - Microprobe data of apatite in vuggy quartz-iron hydroxides vein from Okélobondo mine (OBD.96-13b sample) compared with those of apatite from SF29 and GR.23 (SERE, 1996). n.d. : not detected, data in atomic %.

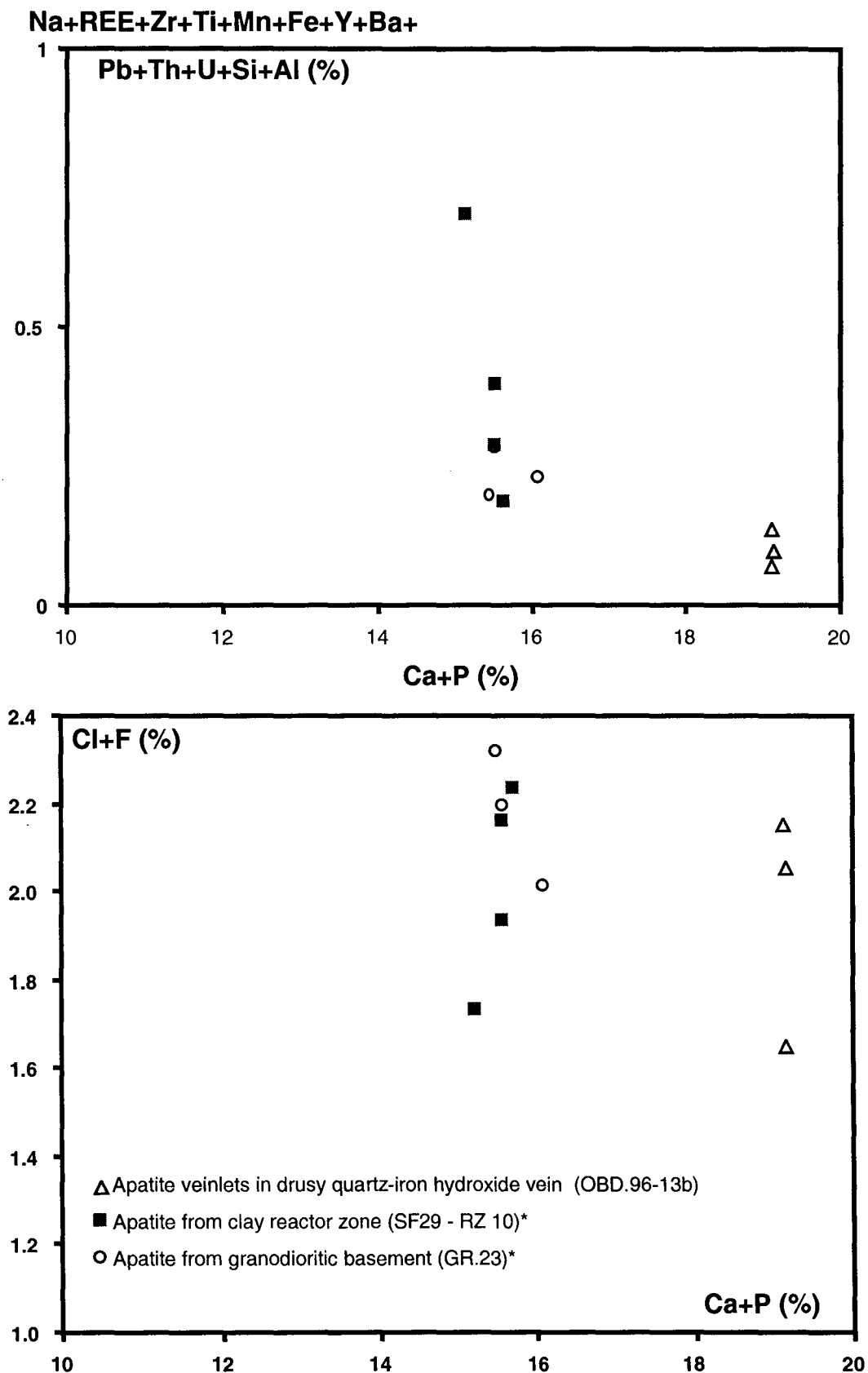


Fig. 15.- Diagrams showing : (1) the variation of the sum of major and trace element (Na, Si, Al, Fe, Mn, Zr, Ti, Y, REEs, Pb, Ba, Th and U) and (2) the variation of the sum of anions (Cl and F) present in apatites vs. Ca+P. *Data are from Sère (1996).

5.4 – Whole rock data

Archean and Proterozoic quartzites and shales all over the world present an average whole rock Th/La ratio of about 0.27 (Table 8 ; Fig. 16). FA and FB fine-grained sandstones in which monazite is not altered and FB pelites of the Franceville basin have similar Th/La ratios (0.25-0.29) as the world average, whereas FA and FB₁ silicified sandstones and conglomerates present Th/La ratios ranging from 0.43 to 1.79 depending of the monazite occurrences (around 1.13 in average) (Table 8 ; Fig. 16). The higher Th/La of altered sandstones cannot be explained by a higher Th/La ratio of the sandstones prior to alteration as a result of a difference in the nature of the Th and LREE host minerals - mostly monazite in Th-LREE rich coarse-grained sandstones and mostly adsorbed on clay in Th-LREE poor finer grained sandstones and pelites - because : (i) Archean and Proterozoic quartzites and shales present the same low average Th/La ratios and (ii) the few unaltered coarse-grained sandstones rich in monazite shows also similar low Th/La ratios.

Alteration process		Th	La	LREE	U	P ₂ O ₅	Th/La	Th/U
Mineral scale (data in wt.%)								
Monazites	Step 1 (n=94)	1.13 ±0.61	3.67 ±0.72	14.42 ±0.99	0.04 ±0.03	27.10 ±2.22	0.31 ±0.186	45.56 ±32.875
Th-silicate phases	Step 3 (n=27)	9.83 ±2.97	0.30 ±0.38	1.52 ±1.18	0.32 ±0.30	5.30 ±4.50	88.92 ±81.671	52.63 ±37.840
Whole rock scale (data in ppm, except P₂O₅ in wt.%)								
Unaltered rocks	Archean and Proterozoic metasediments* (n=104)	10.4 ±8.1	38.7 ±24.2	-	2.7 ±1.5	0.12 ±0.08	0.27 ±0.088	3.46 ±1.717
	FB Pelites** (n=2)	11.25	44.9	178.5	2.6	0.06	0.27	4.49
	FB ₂ sandstones** (n=2)	3.2	10.9	8.9	1.4	-	0.29	3.02
	Fine-grained FB ₁ and FA sandstones** (n=3)	5 ±1.6	20.6 ±6.3	85.4 ±1.4	1.9 ±0.5	-	0.25 ±0.041	3.04 ±1.753
	Altered rocks	Coarse-grained FB ₁ and FA sandstones without Monazites** (n=10)	14.4 ±10.6	14.9 ±9.4	57.3 ±37.8	2.3 ±1.8	0.06	0.97 ±0.4
	Coarse-grained FB ₁ and FA sandstones with Monazites** (n=5)	112.6 ±92	78.3 ±66	297.2 ±251	4.5 ±3.2	0.04 ±0.01	1.48 ±0.1	26.71 ±15.9

TABLE 8. - Comparison of mean geochemical characteristics of the alteration at mineral scale and whole-rock scale (n: number of analyses, *data from Ribeiro, (1999), Mac Lennan and Taylor, (1979), Mac Lennan *et al.*, (1995), Gibbs *et al.*, (1986), Fayek and Kyser, (1997), Fedo *et al.*, (1996), **data from Raimbault (1998) (neutron activation analyses) and present work (ICP-MS analyses)).

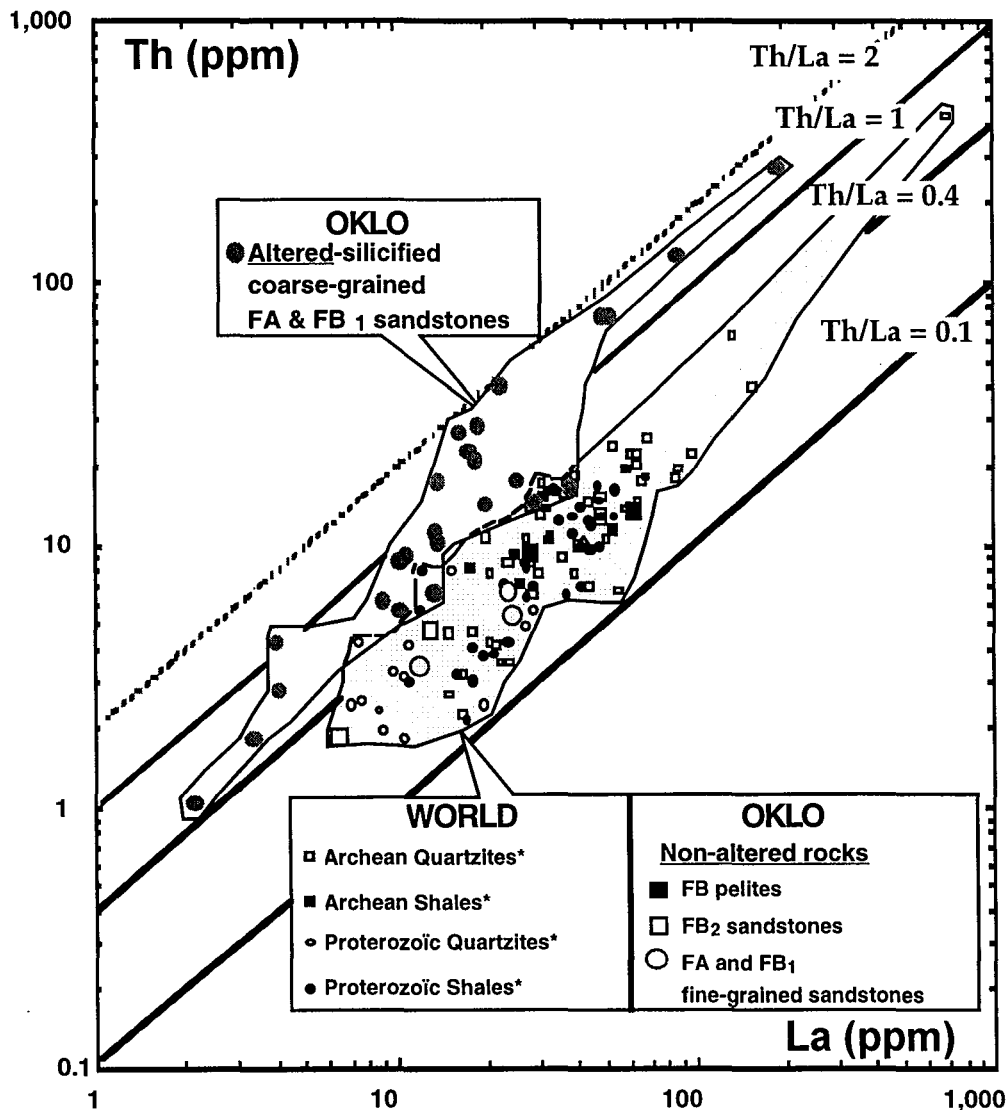


Fig. 16.- Comparison of the Th/La ratios between coarse-grained silicified sandstones of the FA and FB₁ formation, shales and fine-grained sandstones from the Franceville basin (present study) and quartzites and shales from several Archean and Proterozoic sedimentary basin *Data are from Ribeiro, (1999), Mac Lennan and Taylor, (1979), Mac Lennan *et al.*, (1995), Gibbs *et al.*, (1986), Fayek and Kyser, (1997), Fedo *et al.*, (1996).

The same relation can be established for Th/U ratios and P contents. The unaltered FA and FB fine-grained sandstones and FB pelites of the Franceville basin area have the same Th/U ratios (3.02, 3.04 and 4.49) as the world average (3.46), whereas FA and FB₁ silicified coarse-grained sandstones and conglomerates present significantly higher Th/U ratios, between 9 and 27 (Table 8). The P₂O₅ content decreases between unaltered FA and FB fine-grained sandstones (0.12 wt.%) and FA and FB₁ silicified coarse-grained sandstones (0.04 wt.%) (Table 8).

5.5 - Pb isotopic data

Isotopic composition of lead from galena inclusions and veinlets in zircon and monazite, zircon, monazite, sulfides and native lead (Figs. 17 and 18) has been analyzed by ion microprobe to constrain the origin of the lead and to evaluate the age of the alteration of accessory minerals and Pb migration in the Franceville basin. In Table 9, samples are classified as "near reactor zone" (NRZ) and "far from reactor zone" (FRZ) for different ore deposits: Okélobondo, Oklo and Bangombé. For model age calculations (Faure, 1986), initial Pb corrections were calculated for the NRZ samples (Table 9). No corrections for initial Pb were made for FRZ samples from BA.2-65.34 and BA.2-570.57. Since there are uncertainties about what T starting time to use (mineralisation 2.05 b.y., or nuclear reactions 1.95 b.y.) as well as about the correction needed for ^{235}U -depletion for samples close to a reactor zone (Table 9), several ages can be obtained from the same sample.

At Bangombé, the Pb isotopic composition of a 5 μm large native lead crystal occurring inside As-Ni-Co-Fe sulfides from a NRZ BA.2-14.25 m sample is very radiogenic ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=1122-1644$). Such isotopic compositions implicate a derivation of lead from the nearby uranium-rich mineralizations. Enclosing sulfide and the native lead give relatively similar Pb isotopic compositions, the native lead presenting slightly lower $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Galena inclusions from a NRZ OBD.96-8 sample in the Okélobondo mine have a highly radiogenic lead composition ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ up to 7000), and low $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (ca 0.13) whereas galena inclusions in samples located near RZ 7-8-9 at Oklo have a larger contribution of non-radiogenic lead ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ max=1323), as well as a higher $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (ca 0.17). A similar trend is also noticed for the zircon and monazite matrix surrounding galena inclusions. At larger distance from the uranium deposit, galena inclusions and veinlets present non-radiogenic Pb isotopic compositions. Samples at 65 m and 570 m depth in the drillcore BA.2 (BA.2-65.34 m and BA.2-570.57 m, FRZ) have common Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\sim 18-20$) in both galena inclusions and zircon matrix. For the epigenetic galena in a conglomerate at 570 m, the radiogenic contribution is slightly higher ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\sim 21$), with a slightly lower $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (ca 0.76).

It is clear from Table 9, that the location of the samples with respect to the reactors and/or the uranium deposit, is far more important for its Pb isotopic composition than both the mineralogy and textural relationships.

Age calculations concern mainly common Pb samples from deep parts of the BA.2 drill core. Measured values were plotted as a normal $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isochron (Fig. 19). The six samples with common lead isotopic composition are used to calculate an isochron. A slope of ca 0.2298 corresponds to the composition of the uraniumogenic Pb added to the initial Pb of the system. The regression lines for lead isotopic data for the highly radiogenic samples are presented in Fig. 19A. Our model corresponding to a properly chosen growth curve, with several (7.192, 8 and 8.6) single stages μ cases ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) and a regression line for lead isotopic data for the least radiogenic samples are presented in Fig. 19B. The isochron defined by six samples gives an age T1 of 2.104 b.y. at the lower intercept and to an age T2 of 1.719 b.y. at the upper intercept. The correction is simply a subtraction of the calculated initial lead (Stacey and Kramers (1975) values at T1 considering the starting of the U-Pb system of the basement (T0=2.8 b.y., Caen-Vachette *et al.*, 1988), giving as a result the Pb that was added during the evolution of the U-Pb system. The reason for omitting the pyrite samples in our isochron is the error mean of 204/206 which is approximately 1.5 %, while those from two galena of BA.2-570 m are 0.1-0.4 %. If we plot this pyrite point, we obtain a bad correlation coefficient for the slope. Also, galena inclusions and veinlets coming from the vicinity of RZ 7-8-9 (three points) define a slope of ca 0.227. The two points representing the same type of galena sampled near the Okelobondo RZ, also yield (within error) a similar slope (ca 0.24). When using all these values for a linear regression, the slope is only of ca 0.12, showing that the two points do not belong to the same U-Pb system, and thus do not form an isochron together. The interpretation of this is discussed in section 6.4.

Location	Sample	Rock	Mineral	207Pb /206Pb	Error mean(%)	208Pb /206Pb	Error mean(%)	204Pb /206Pb	Error mean(%)	206Pb	207Pb	208Pb	206Pb	207Pb	208Pb
										/204Pb	/204Pb	/204Pb	/204Pb corr.	/204Pb corr.	/206Pb* corr.
OK84bis NRZ	OBD.96-8	Silicified sandstone	Galena in calcite veinlet	0.137	8.12E-01	9.64E-03	2.14E+00	2.02E-04	6.62E+00	5041.0	675.729	4.86E+01	5041	676	0.134
OK84bis NRZ	OBD.96-8	Silicified sandstone	Galena in Zircon1	0.130	1.13E+00	8.89E-03	1.03E+00	1.64E-04	5.28E+00	6172.0	792.914	5.49E+01	6172	793	0.128
OK84bis NRZ	OBD.96-8	Silicified sandstone	Galena in Zircon 3	0.132	7.37E-01	8.79E-03	1.15E+00	1.42E-04	3.59E+00	6988.0	928.973	6.14E+01	6988	929	0.133
Bangombe NRZ	BA.2/14.25	Silicified sandstone	Native Pb in As-Ni-Co-Fe sulfides	0.147	2.17E-01	3.29E-02	4.43E-01	6.17E-04	3.64E+00	1644.0	242.161	5.41E+01	1644	242	0.147
Bangombe NRZ	BA.2/14.25	Silicified sandstone	As-Ni-Co-Fe sulfides	0.152	1.22E+00	2.92E-02	1.87E+00	9.19E-04	5.20E+00	1122.0	170.768	3.28E+01	1122	171	0.152
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Galena in crack in zircon	0.169	2.62E-01	5.73E-02	2.53E-01	7.56E-04	1.11E+00	1323.0	223.058	7.58E+01	1323	223	0.169
Oklo NRZ 7-8-9	OBI/96.51	Conglomerate	Zircon surrounding galena	0.170	1.08E+00	6.03E-02	8.56E-01	6.93E-04	1.51E+01	1250.0	212.500	7.54E+01	1250	213	0.170
Oklo NRZ 7-8-9	OBI/96.51	Conglomerate	Galena in crack in monazite	0.167	4.32E-01	3.12E-01	4.42E-01	7.97E-04	3.18E+00	1270.0	212.471	3.96E+02	1270	212	0.167
Oklo NRZ 7-8-9	OBI/96.51	Conglomerate	Monazite surrounding galena	0.167	1.13E+00	1.19E+00	6.24E-01	6.19E-04	7.99E+00	1740.0	289.710	2.07E+03	1740	290	0.167
Oklo NRZ 7-8-9	OBI/96.51	Conglomerate	Galena in monazite	0.163	4.16E-01	6.61E-02	5.35E-01	8.28E-04	1.62E+00	1211.0	197.635	8.00E+01	1211	198	0.163
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Monazite with galena	0.170	4.44E-01	2.16E-01	2.71E-01	8.47E-04	2.39E+00	1190.0	201.824	2.57E+02	1190	202	0.170
Bangombe FRZ	BA.2-65.34	Sandstone	Galena inclusion in zircon	0.844	3.55E-01	2.18E+00	4.05E-01	5.36E-02	6.14E-01	18.7	15.777	4.08E+01			
Bangombe FRZ	BA.2-65.34	Sandstone	Galena inclusion in zircon	0.842	3.84E-01	2.30E+00	2.60E-01	5.29E-02	5.67E-01	18.9	15.916	4.35E+01			
Bangombe FRZ	BA.2-65.34	Sandstone	Galena inclusion in zircon	0.852	7.25E-01	2.22E+00	2.33E-01	5.46E-02	4.80E-01	18.3	15.592	4.06E+01			
Bangombe FRZ	BA.2-65.34	Sandstone	Zircon surrounding galena	0.798	3.06E-01	2.39E+00	2.88E-01	4.94E-02	2.57E-01	20.2	16.114	4.83E+01			
Bangombe FRZ	BA.2-570.57	Conglomerate	Galena	0.763	2.40E-01	2.84E+00	3.70E-02	4.63E-02	4.78E-01	21.6	16.474	6.13E+01			
Bangombe FRZ	BA.2-570.57	Conglomerate	Galena	0.765	3.12E-01	2.91E+00	8.58E-01	4.69E-02	1.04E-01	21.3	16.297	6.20E+01			
Bangombe FRZ	BA.2-570.57	Conglomerate	Pyrite-galena intergrowth	0.770	6.69E-01	2.83E+00	5.33E-01	4.90E-02	1.42E+00	20.5	15.783	5.80E+01			

Initial Pb at T1=1.95 b.y. assuming the starting of the system at T0=2.8 b.y. 14.643 14.859

Location	Sample	Rock	Mineral	T2 (T1=1.95 b.y.) Min U depletion	T2 (T1=1.95 b.y.) Mean U depletion	T2 (T1=1.95 b.y.) Max U depletion
OK84bis NRZ	OBD.96-8	Silicified sandstone	Galena in calcite veinlet	375	450	600
OK84bis NRZ	OBD.96-8	Silicified sandstone	Galena in Zircon1	250	300	450
OK84bis NRZ	OBD.96-8	Silicified sandstone	Galena in Zircon 3	375	450	600
U depletion (Holliger, 1991 ; Gauthier-Lafaye, 1996) (235 U)/(238 U)=				0.007198	0.007056	0.006749
Bangombe NRZ	BA.2/14.25	Silicified sandstone	Native Pb in As-Ni-Co-Fe sulfides	625		900
Bangombe NRZ	BA.2/14.25	Silicified sandstone	As-Ni-Co-Fe sulfides	675		950
U depletion (Bros, 1996) (235 U)/(238 U)=				0.00715		0.006552
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Galena in crack in zircon		1175	
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Zircon surrounding galena		n.c.	
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Galena in crack in monazite		1150	
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Monazite surrounding galena		n.c.	
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Galena in monazite		1075	
Oklo NRZ 7-8-9	OBD/96.51	Conglomerate	Monazite with galena		n.c.	
U depletion (Holliger, 1991) (235 U)/(238 U)=					0.00678	

TABLE 9. - Pb isotopic ratios of galena, monazite, zircon and native lead (SIMS analysis). Calculated T2 (two stage model Pb/Pb ages) for radiogenic samples near RZ, assuming T1=1.95 b.y.. n.c. : not calculated.

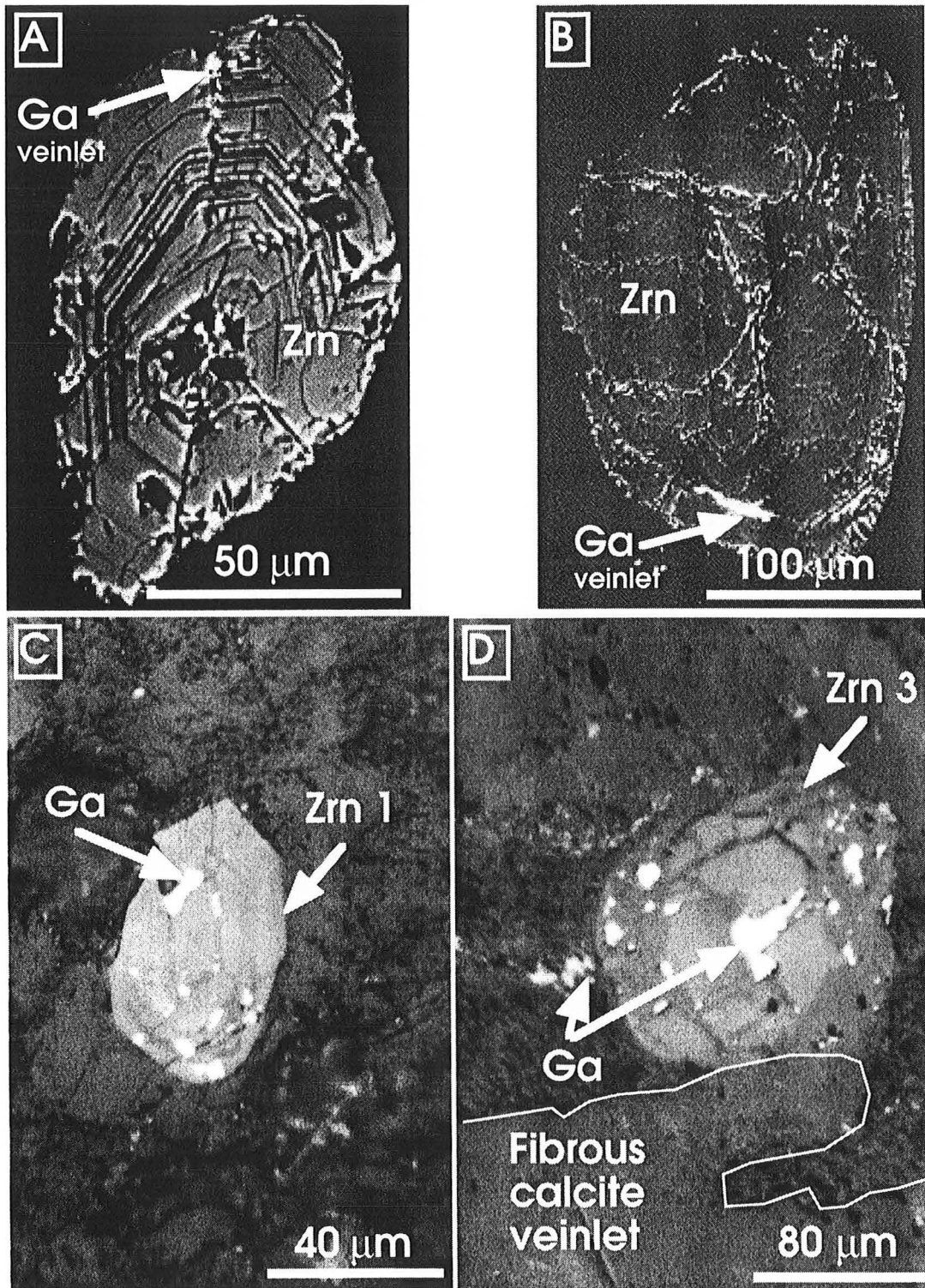


Fig. 17.- BSE images and reflected light photomicrographs showing the location of : (A) and (B) galena veinlets (Ga) analyzed with ion microprobe (OBD.96-51 sample), (C) and (D) galena inclusions (Ga) analyzed with ion microprobe in zircon crystals (Zrn1 and Zrn3) (OBD.96-8 sample).

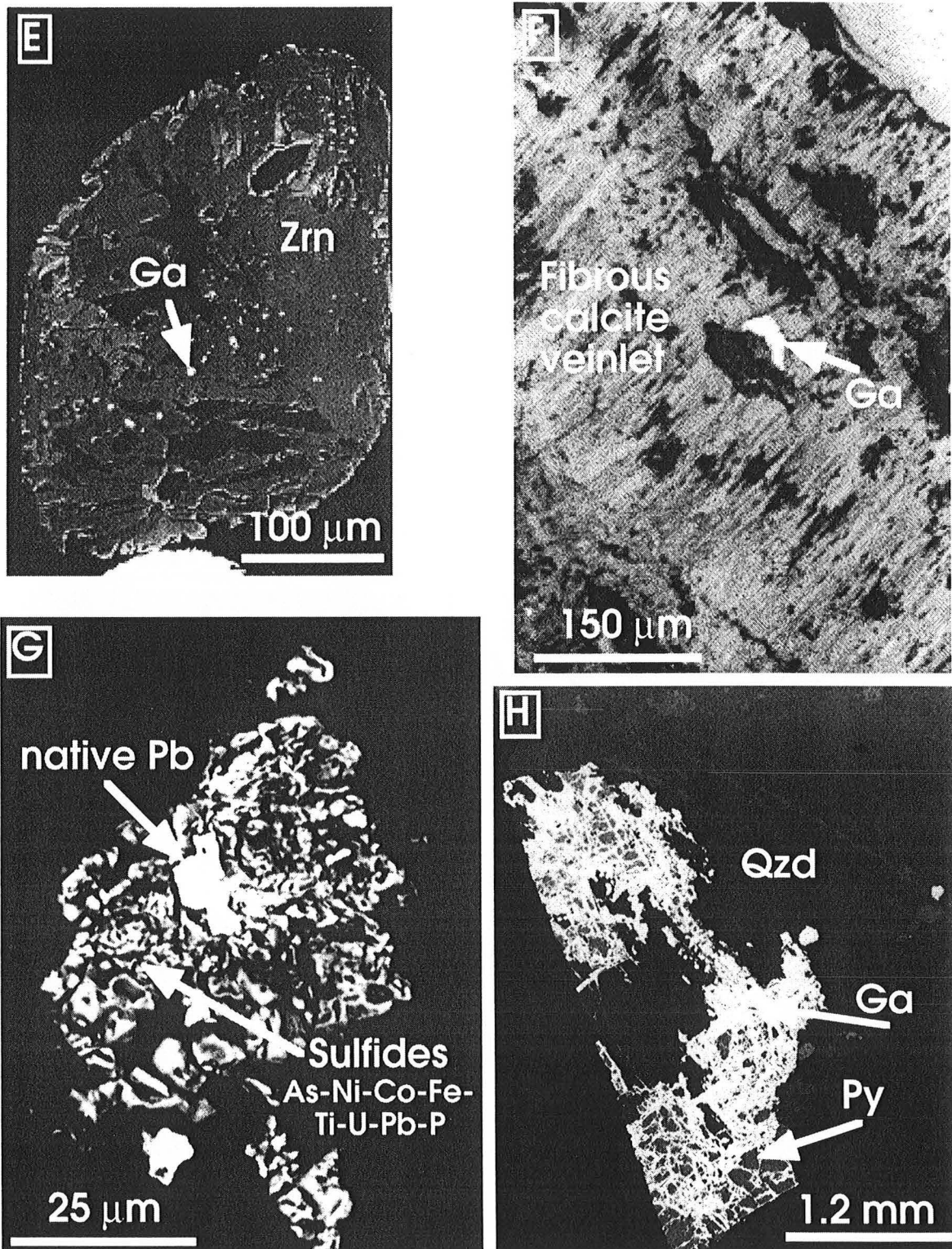


Fig. 18.- BSE images and reflected light photomicrographs showing the location of : (E) galena inclusions (Ga) analyzed with ion microprobe in zircon crystals (Zrn) (BA.2-65.34 m sample), (F) galena inclusions (Ga) analyzed with ion microprobe in fibrous calcite veinlet (OBD.96-8 sample), (G) native lead surrounding by polymetallic sulfurs (BA.2-14.25 m sample) analyzed with ion microprobe and (H) epigenetic galena (Ga) in pyrite crystals (Py) analyzed with ion microprobe (BA.2-570.57 m sample).

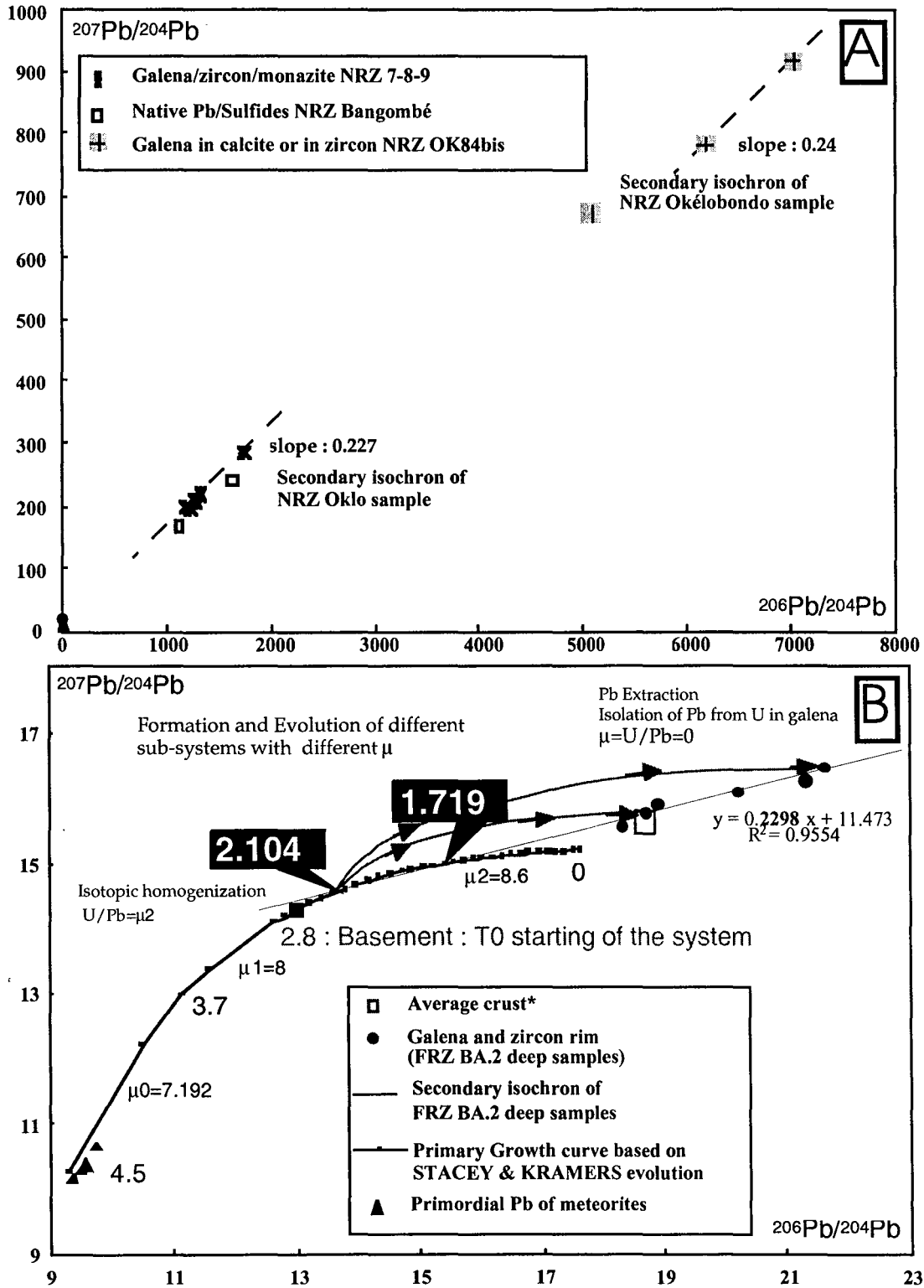


Fig. 19.- Plots of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Shown for reference are a Stacey and Kramers (1975) model Pb evolution curve corresponding to several μ (7.192, 8, 8.6), defining lead isotopic evolution of basement between 4.5 b.y. to actual. Also shown in the top diagram (A) is the most radiogenic samples near from RZ. Also shown in the bottom diagram (B) is the regression line for the least radiogenic samples far from RZ giving a lower intercept at 2.104 b.y. and an upper intercept at 1.719 b.y. with the primary ($\mu=8.6$) growth curve. Average crust data* are from Stacey and Kramers (1975). Data for primordial meteorites are from Murthy and Patterson (1962) and Oversby (1970).

6 - Discussion

Although the rare-earth elements are generally considered immobile, many studies have shown that these elements can be mobile during water-rock interactions from low to high temperature conditions (Jefferies, 1985 ; Maruejol et Cuney 1985 ; Cathelineau, 1987 ; Cathelineau et Vergneaud, 1988 ; Alderthon *et al.*, 1980 ; Wood *et al.*, 1994 ; Mac Lennan and Taylor, 1979) . However, most of these studies concern the behaviour of REE during the alteration of igneous rocks. Very little is known about the behaviour of rare earth elements during diagenesis. According to Smith and Barreiro (1990), Akers *et al.* (1993) and Kingsbury *et al.* (1993), monazite which represents one of the main REE repository in sediments, would be altered during diagenesis and low grade metamorphism. Then, monazite would recrystallized at higher grade of metamorphism. However, these studies gave no evaluation of an eventual REE leaching from the sediments during its alteration. Our study have evidenced a tremendous alteration of the accessory minerals and especially of monazite the FA sandstones at the scale of the Franceville basin. We will now evaluate the magnitude of this migration and the nature of the fluids involved in this process.

The effect of fluid-rock interactions on REEs and U is interpreted here in terms of nature of fluids at the scale of heavy mineral alteration (micrometre scale) and at the scale of the whole rock alteration (kilometre scale).

6.1 - Timing of accessory mineral alteration

Extented geochemical and mineralogical studies of the Oklo reaction zones have shown that the functioning of the natural nuclear reactors have induced strong perturbations in host sandstones. The major consequences are the heating of host sandstones and hydrothermal circulations around nuclear reaction zones. Cesario *et al.* (1978) first suspected mobility of the natural rare earth elements during diagenesis resulting from monazite dissolution but their study was focussed to the immediate vicinity of the reactor zones. Then, Menet-Dressayre, (1992) proposed natural REE mobility from local REE enrichment in the calcite veins in relation with dolerite intrusions. Transfer of fissiogenic rare earth elements (Sère, 1996) as well as natural and fissiogenic zirconium (Hidaka *et al.*, 1994 ; Raimbault *et al.*, 1996) has been also evidenced

in the vicinity of the reactor zones. Our study shows that the alteration of both monazite and zircon did occur at the scale of the Franceville basin mainly in the coarser grained sandstones. In these sandstones, the grains arrangement leave large voids between us. This primary porosity may represent a good way for circulating fluids. At the mineral scale, fluid circulation around radioactive minerals (zircon mainly) is enhanced due to microfissures caused both by radiation damage in the surrounding rock and the volume increase following hydration of the metamict mineral. These microfissures may represent preferential channels for circulating fluids. Moreover, the intensity of the monazite alteration process increase in the center and in depth of the basin, because of more occurrences of Th-silicate in GR samples (Fig. 4). Similar occurrences of dissolution of detrital monazite and partial replacement by (U,Th)(SiO₄) have been demonstrated in conglomerates from the Quirke U-ore zone of Elliot Lake (Canada) (Robinson & Spooner, 1984) or from the Witwatersrand Au-U system (South Africa) (Schidrowski, 1981 ; Dimroth, 1979). Several altered zircon exist both near and far from any reactor zones, which can be supported by earlier work. Bright zones corresponding to zircons rims contain more Th and U, probably metamict, which enhanced the alteration and hydration. Rims have incorporated Ca, P, REEs, Fe, Ti and Y. No chemical differences is observed between these rims and veinlets infillings. Raimbault *et al.* (1996) have demonstrated that Zr leaching by an oxidising fluid have occurred before the criticality. The petrographic relations between (1) accessories alteration (monazite and zircon) occurring before organic matter migration, (2) quartz filling and (3) secondary phases (hydroxy-fluapatite, zirconosilicate, Th-silicate) crystallization confirm that siliceous diagenesis was the main phenomena responsible of REEs, P and U leaching in all levels, because of strongly negative balance between altered (coarse-grained silicified FA and FB₁ sandstones) and non-altered rocks (pelites FB or fine-grained FA and FB sandstones) (Tables 8 and 11). Microthermometric data suggest that P-T conditions corresponding to this stage are approximately of 150°C et 1000 bars (Menet-Dressayre, 1992).

6.2 – Nature of fluids and leaching of U, REEs, P, Zr, Si

6.2.1. – Nature of fluids responsible of accessories alteration - leaching of U, REEs, P, Zr, Si

Mathieu *et al.* (1999) suggest that : (1) accessories alteration is due to circulation of highly saline (Ca-Li-rich) diagenetic brines (135-155°C) at 1000 bars and after, (2) silicification

stage correspond to an incursion in sandstones of low saline fluids heated in the basement (190-210°C) at 1000 bars. High Ca content of fluid, creating high Ca activity can favor monazite dissolution. Monazite is more easily altered in a high Ca^{2+} (Negga, 1986) and/or CO_3^{2-} (Maruejol et Cuney, 1985) activity environment. These conditions were met in the mineralized area and the assumed U sources (FA conglomerate and basement), as indicated by the high abundance of carbonate. The fluid must be oxidising in order to be able to leach U together with P and LREEs from monazite. It is responsible of Th/U increase. The same temperatures conditions were suspected by Gauthier-Lafaye and Weber (1989) who have shown that brines have interacted with sandstones and clays at maximum temperatures around 140-150°C. However, basinal brines from the Franceville basin contain several weight percents of NaCl (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989). The fluid responsible of monazite dissolution could present a salinity of several moles % of chlorine (Menet-Dressayre, 1992). In the case of HLW salt repository, Steinmann *et al.* (1999) have demonstrated that radionuclides could also under certain conditions (elevated T and P, high Cl concentrations) be transported as chloride complexes. Consequently, uranyl chloride complexes may also be important in the leaching of uranium.

Zircon is highly soluble in oxidizing F-rich basinal brines (Rubin *et al.*, 1993). This F may come from chloritization of biotites from the Archean basement and/or from the sandstones interstitial phases during siliceous diagenesis.

6.2.2. – *Nature of fluids derived from accessories alteration and mineralogical consequences*

6.2.2.1. - *Nature of fluid and mobility of uranium*

Monazite alteration released REEs, U and P into solution and strongly suggests the presence of uranyl phosphate complexes in basinal brines. The crystallization of fluorapatite in vuggy quartz-iron hydroxide veins and florencite in FA sandstones indicates the presence of P and F in basinal brines too.

With these conditions, uranium is particularly mobile, because the UO_2 solubility significantly increases in phosphatic solutions (Langmuir, 1978) compared to other environments. Moreover, uranyl phosphate complexes keep a relatively high stability at high temperature, which isn't the case for carbonate complexes (Brouand et Cuney, 1996). Phosphate dissolved from monazite could have enhanced uranium solubility at high Eh (e.g., ~1 ppm dissolved phosphate can produce ~10 ppm uranium in solution ; 25°C,

Langmuir, 1978). Phosphate complexing could significantly have assisted the transport of the uranium involved in the leaching of U-rich thorites in FA radioactive conglomerates and in formation of secondary urano-thorite in monazite (Gauthier-Lafaye, 1986).

6.2.2.2. - Mineralogical consequences

At the mineral scale, zircon leaching has only allowed the release of low quantities of Si and Zr exchanged with the incorporation of REEs, U, Y, Ca and a variety of other elements issued from brines.

The presence of (U,Zr)-silicate phase trapped in chlorite fibers (Fig. 20) of a chlorite-quartz vein is an other strong argument in favor of Zr mobility during vein infilling by diagenetic fluids. But, sandstone near reactor zone 10 contain secondary zirconsilicate (Zr/REEs-Si/P) associated with metallic Pb-Pd-Te-Se-Ru-As-U aggregates and sulfide phases (Holliger, 1995). Fissiogenic part of Zr is present in this case, but a dominant part of Zr incorporated in apatite from reactor zone was natural. This sandstone is enriched in heavy minerals (thorite, monazite, zircon). Therefore, there is an indication of Zr mobility, occurring at two times, ie before and after criticality. In FA sandstones, Raimbault (1991) have found a secondary xenomorphic Zr/(Y,Sc,U,Ca,REEs)-Si/P phase, which is similar to observations discussed here.

Three types of apatite have been previously identified by Gauthier-Lafaye (1995). These types are : (1) detrital hydroxyapatite with strong negative Eu anomaly, (2) hydrothermal hydroxyapatite with HREEs enrichment and (3) hydrated aluminous REEs-Sr-Ba-Ca rich apatite often associated with RZ (Table 11). Fluids related to apatite crystallizations near RZ have been trapped at temperatures 150-380°C (Savary, 1995), which are higher than those reached during maximum burial diagenesis. Studied hydroxy-fluoapatite is similar to type 2, resulting from F-P-rich fluid saturation. Interstitial space of the FA sandstones is composed of quartz filling and, sometimes, idiomorphic fluorapatite crystals. Janeczek and Ewing (1995) have described Zr-Si-LREEs rich fluorapatite with hematite inclusions. Below the Bangombé RZ, Janeczek and Ewing (1996a) have described P-S-LREEs rich coffinite. Florencite crystals located between detrital quartz grains in mineralized FA sandstones near RZ OK84bis have been observed in two samples (Fig. 21).

At the regional scale, moderate to high REE contents exist in several U-deposits of the Franceville basin. Then, there is an indication that if mineralizing fluids contain REE, they are linked with the fluids responsible of monazite dissolution.

The presence of phosphate in solution have enhanced secondary phosphate minerals crystallization (florencite, apatite, hydroxyapatite, zirconophosphate, ...) in all FA sandstones, both near and far from reactor zones.

6.3 - Magnitude of the REEs and U migration

A quantitative estimation of the leaching of LREE and U from the Francevillian lithologies presenting monazite alteration can be obtained taking Archean and Proterozoic metasediments from the literature as a reference. During monazite alteration, Th, which recrystallize mostly *in situ*, is taken as an immobile element. However, a very thin layer of a Th-silicate phase (Fig. 20) deposited at the surface of a single zircon crystal from FA sandstones may indicate a very limited mobility of thorium during the alteration process. La was chosen to represent the LREE content of the rock assumed to be completely held in monazite. This hypothesis is supported by the fact that the average Th/La ratio of non altered monazite (Th/La~0.31, Table 8) in the FA sandstones is similar to that of the FA and FB fine-grained sandstones and FB pelites of the Franceville basin area and to the average Th/La ratios of the Archean and Proterozoic quartzites and shales from the literature (Mac Lennan and Taylor, 1979 ; Gibbs *et al.*, 1986 ; Mac Lennan *et al.*, 1995 ; Fedo *et al.*, 1996 ; Fayek and Kyser, 1997 ; Ribeiro, 1998).

The Franceville basin represents an area of approximately 3,000 km², and the actual FA and FB₁ sedimentary sequence is approximately 1 km thick. Two zones are considered in the basin : (i) a border zone (2,000 km²) with 80 vol.% of coarse-grained silicified sandstones and (ii) a central zone (1,000 km²) with 65 vol.% of coarse-grained silicified sandstones (Gauthier-Lafaye, 1986). The average thickness of the border zone is about 750 m. Therefore, the balanced volume of coarse-grained sandstones concerned by the LREE leaching in the Franceville basin was about 1,850 km³ before U-mineralization. Assuming a density of 2.5 for sandstones, a mass of 4,625 10⁹ tons of FA sandstones can be estimated. Th being considered as an immobile element, whole rock average Th/La ratio increase from 0.25 to 1.13 (Table 8) corresponds to the leaching of 78% of La during monazite dissolution. The average concentration of LREE of non-altered sandstones was 85.4 ppm (Table 8), similar to average Archean and Proterozoic sediments. Therefore, at the whole rock scale, an average of 66 ppm of LREE have been leached out. Consequently, at the Franceville basin scale, the global amount of LREE mobilized by diagenetic brines from FA coarse-grained sandstones represents approximately 308,080 10³ tons.

Accordingly, using the increase of average Th/U ratios from 3.04 to 14.22 and an initial uranium content of 1.9 ppm, the same exercise gives $6,890 \cdot 10^3$ tons of leached uranium from the FA sandstones (Table 8). It corresponds not only to the leaching of U bound to monazite crystals, but also from uranium located in other sites because of the strong difference of Th/U ratio between fresh monazite (45, Table 8) and non altered sandstones (3.04, Table 8). In order to estimate the amount of U specifically released from monazite, taking average U and LREE contents in non-altered monazite respectively 0.04% and 14.42% (Table 8) and 85.4 ppm for the average concentration of LREE in non-altered sandstones. The part of monazite in initial sandstones, before alteration, is 592 ppm ($85.4 \cdot 100 / 14.42$). Then, the U loss from monazite corresponds to 0.213 ppm ($90\% \cdot 592 \cdot 0.04\%$), because at least, 90% of monazite crystals present dissolution features. Finally, the amount of leached U only from monazite represents approximately $986 \cdot 10^3$ tons. This last result shows that the accessories dissolution process is largely sufficient to explain the total estimated U reserves (41,400 tons) of the Franceville basin (Gauthier-Lafaye, 1986). Furthermore, other U sources (possible detrital uraninites in the FA conglomerate, leaching of U-rich phases from the basement if we consider that the diagenetic brines may also have percolated below the sandstones basin) may also have been involved.

Accessory minerals	Alteration process	Elemental balance +	Elemental balance -	Galena inclusions or veinlets	U-Th-Pb chemical ages	Pb/Pb age (two stage model)
Native Pb+Sulfides NRZ (BA.2-14.25 m)		PbAs Ni Co Fe Ti U P		-	n.c.	0.625-0.675*
Epigenetic galena FRZ (BA.2-570.57 m)		Pb		-	n.c.	T2=1.719 T1=2.104 T0=2.8
Monazites NRZ (OBD.96-51)	Stage 1 - unaltered	-	LREEs U P	-	2.51	2.507
	Stages 2 - 3 altered	OH U Th Si	LREEs U P	Inclusions & Veinlets	anomalous	1.075-1.175*
Zircons NRZ (OBD.96-51 ; OBD.96-8)	Core - unaltered	-	-	-	n.c.	n.c.
	Rims - altered	OH Ca Al Ti Fe Mn Th U REEs P	Zr Si	Inclusions & Veinlets	anomalous	1.175-1.2* 0.25-0.375*
Monazites FRZ (BA.2-273.39 m)	Stage 1 - unaltered	-	LREEs U P	-	2.51	n.c.
	Stages 2 - 3 altered	OH U Th Si	LREEs U P	-	anomalous	n.c.
Zircons FRZ (BA.2-65.34 m ; BA.2-945 m)	Core - unaltered	-	-	-	n.c.	n.c.
	Rims - altered	OH Ca Al Ti Fe Mn Th U REEs P	Zr Si	<i>Inclusions & Veinlets</i>	anomalous	T2=1.719 T1=2.104 T0=2.8

TABLE 10. - Geochronological data : comparison of isotopic and chemical ages given in billion years. n.c. : not calculated. * Pb/Pb ages (T2) obtained with low U depletion values (Table 9).

Apatite types	Petrographic features & Chemical compositions	Petrographic locations	Locations /NRZ	References
fluorapatite acicular crystals	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	FA sandstones porosity	RZ 10 Oklo	RAIMBAULT (1991)
apatite, idiomorphic non-zoned crystals	clays veinlets and UO_2 inclusions OH content increase from core to edge		SF84 RZ 10 Oklo	PIBOULE <i>et al.</i> (1994)
apatite, corroded and zoned crystals	native Pb, PbS, UO_2 , monazite, quartz, xenotime, clays and bitumen inclusions OH content decrease from core to edge		SF84 RZ 10 Oklo	PIBOULE <i>et al.</i> (1994)
apatites, idiomorphic millimetric crystals with growth hiatus	corroded core with residual monazite, quartz, kaolinite, Mg-chlorite, iron oxides and calcite-PbS-native Cu veinlets non-altered edge with a ten micrometer thick calcite rim containing PbS, TiO_2 and UO_2 inclusions	RZ/RZ clay contact	D73-D75 RZ 10-16 Oklo	BLANC (1992) SAVARY (1995)
florencite	$(\text{La,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5$ with PbS inclusions	RZ clay	BAX03/BA145 RZ Bangombé	JANECZECK & EWING (1996b)
crandallite	$(\text{Ca,Sr,LREEs})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH,F})_5$ with PbS inclusions	FA sandstones porosity	BAX03/BA145 RZ Bangombé	JANECZECK & EWING (1996a)
florencite, euhedral grains	$(\text{La,Ce,Sr,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH,F,Cl})_5$ with Mg-chlorite, PbS and FeS_2 inclusions	in UO_2 ore RZ	SD37 RZ 13 Oklo	DYMKOV <i>et al.</i> (1997)
apatites, inclusions		dendritic PbS in RZ and RZ clay	D73-D75 RZ 10-16 Oklo	SAVARY (1995)
fluorapatite, zoned millimetric crystals	$(\text{Ca,Al,Zr,LREEs,Th,U,Mg,Fe})\text{Al}_3(\text{P,SiO}_4)_2(\text{F,Cl})_5$ containing PbS, SiO_2 , TiO_2 , UO_2 and clays inclusions	RZ	SF29/84 & D75 RZ 10-16 Oklo	SERE (1996)
apatite, acicular crystals in vug and veinlets	Pure fluorapatite without significant Na-REE-Zr-Ti-Mn-Fe-Y-Ba-Pb-Th-U-Si-Al content	quartz-iron hydroxide vein	OBD.96-13b RZ OK84bis Okélobondo	<i>this work</i>

NRZ : Near of Reactor Zone
FRZ : Far of Reactor Zone

RZ clay : "argile de pile"
RZ : reactor zone "facies pile"

TABLE 11. - Data compilation of apatites near RZ.

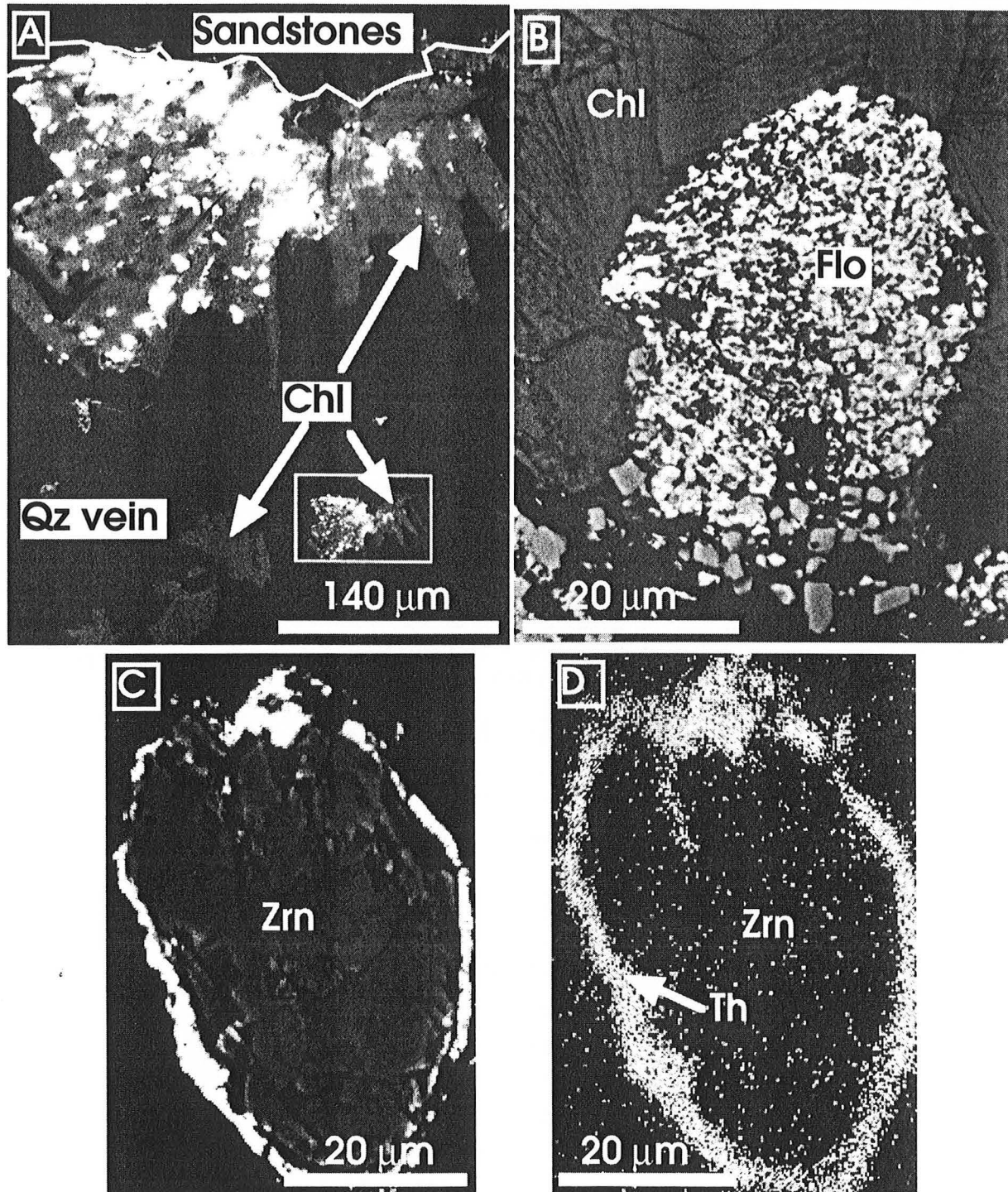


Fig. 20.- BSE images of : (A) florencite micro-crystals (Flo) located in diagenetic chlorite (Chl) of mineralized FA sandstones, (B) a (U,Zr)-silicate phase (white points) trapped in chlorite fibers (Chl) of a chlorite-quartz vein and (C) a zircon crystal (Zrn) surrounding by a brighter zone corresponding to a Th rich zone (Th) as seen in (D) with X-ray image of Th distribution.

6.4 – Chronology of the events, Pb migration and crystallisation of galena inclusions

The mean U/Th/Pb chemical age at 2.51 b.y., obtained on non-altered monazite is in agreement with the age of the Archean basement (Fig. 5). Moreover, Pb/Pb ratios of monazite from Oklo NRZ 7-8-9 sample (OBD.96-51) plotted in a Pb-Pb isochron diagram (Fig. 19A), give an age of 2.507 b.y., using a two stage model (Ludwig, 1978) calculation, similar to this chemical age. A series of ages comprised between 2.4 and 1.6 b.y. may correspond to a reequilibration during diagenesis and/or mineralisation. These anomalous ages correspond to brighter zones of monazite located near dissolution patches (points 4, 5 and 6, Fig. 3, Table 11). Most detrital zircon chemical ages are also higher than 2 b.y.

Galena inclusions and veinlets are mainly observed in the altered rims of the zircon crystals in the FA sandstones. A zircon crystal with an average U content of about 1,000 ppm and 2,500 ppm of Th will give after 3 billion years less than 1,000 ppm Pb. As the proportion of galena in zircon may exceed 2 vol.% up to 14 vol.% (Fig. 9), the lead have to derive from an external source. Other arguments favors an external origin for Pb of galena : (i) small galena crystals may occur between detrital quartz grains in brecciated sandstones, near zircon Zrn3 (Fig. 17) and (ii) euhedral galena crystal were observed in fibrous calcite veinlets.

The high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Table 9) obtained on galena crystals from near RZ suggests that the source was very rich in uranium. The story for the radiogenic Pb is very complex but the following conclusions can be drawn : (1) lead from the galena inclusions and veinlets has an origin external to the host mineral, (2) this lead has to derive from an U rich source such as the nearby mineralizations, some time after U deposition to have sufficient radiogenic lead production. Then, the lead source can be the uraninites from the reactors (at least for the NRZ samples) which have functioned at 1.95 b.y.. In this case, fissionogenic products could be present in zircon as described by Sere (1996) and the calculated model age of galena will depend on the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ of the leached zone in the RZ. Three representative U depletion values of the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios were tested : the two first, 0.6749% and 0.7198% are given by Gauthier-Lafaye (1996) and correspond to the measured U impoverishment in the OK84bis RZ, the third, 0.7056%, has been measured in the OD-11 gallery of the Okélobondo mine, very close to one of the studied sample

(OBD.96-8). The three $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios respectively give ages around 450-600 My, 250-375 My and 300-450 My assuming a complete resetting of U-Pb system during the reactions (at 1.95 b.y.) (Table 9). The same test has been realized on native Pb and sulfides in Bangombé NRZ and on galena in Oklo NRZ 7-8-9. Calculated model ages are higher, of about 650 My for Bangombé NRZ sample and 1075-1175 My for Oklo NRZ sample (Table 9). The ages of Okélobondo and Bangombé samples are younger than those of Oklo, but most of them are older than the ages previously determined on dolerite dykes, although a Pb migration have been related to the hydrothermal circulations induced by these intrusions (Janeczek and Ewing, 1995). But, they are similar to those obtained previously (eg Holliger, 1992).

An external lead source is also necessary to explain the galena inclusions and veinlets in the accessory minerals in the FA sandstones at the basin scale. This implies a regional lead migration event. One important assumption made here is that all galena inclusions in the accessories were emplaced at the same time. Epigenetic galena as well as galena inclusions in zircon and monazite far from the uranium deposit have common Pb composition. Since the U-Pb system in the uranium ore has a complex history (mineralisation, nuclear reactions, dyke intrusion, recent uplift...), that might be rather local, the interpretation of common Pb emplaced by a regional event appears as the easier task. Thus, by using the common Pb for interpretation, we can apply the conclusions to the radiogenic samples, then avoiding the complex story of the uranium ore.

As mentioned in section 5.5, the isochrone formed by the common Pb samples has a slope of 0.229. If we choose the time for sedimentation/early diagenesis as T1 (T1 \approx 2.15 b.y.), numerical calculations give us ages corresponding to the late diagenesis (T2 \approx 1.7 Ga). These two ages have been reported by Bonhomme *et al.* (1982) on clays fractions by K/Ar method.

If we plot the isochrone in a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, the slope is in a fixed position, and the T1 and T2 can be read from intercepts on a carefully chosen Pb growth curve. Choosing Stacey and Kramers growth curve as comparison, the intercepts are 2.822 b.y. and 541 My, disturbingly close to both basement formation and Pan-African, both of them representing well known and large scale events. An other way to interpret the data is to fix T1 at the age of the basement (2.7 b.y.), resulting in a crystallisation age of galena at 860 My.

However, since alteration of the accessories coincides in time with siliceous diagenesis (much earlier than 860 My), and since the sedimentation has preserved the basement lead isotopic composition, this interpretation is discarded. The arguments, against 2.822 to 540 Ma, are : (1) K/Ar determinations giving young ages of about 1.7 b.y., for the fine-grained part of material (closing temperature of the K/Ar system is 160°C) correspond to the registration of the very late diagenesis (Bonhomme *et al.*, 1982), (2) the Pb-Pb isochrone defined by the galena from altered accessories also include a point corresponding to the altered zircon matrix, this alteration happened during the siliceous diagenesis, (3) the Pb-Pb isotopic composition of galena from the vicinity of U-deposit and RZ indicates that accessory mineral alteration occurred some time after the formation of the uranium deposit, due to the highly radiogenic character of the Pb closer to the uranium deposit. Therefore, the results better fit with the late diagenesis than with the early diagenesis, which is believed to have happened approximately at the same time as formation of U-deposit, and (4) assuming that siliceous diagenesis closed the pathways, the epigenetic galena could not have formed at the time of the period corresponding to "extension/dyke intrusion/Pan African".

Thus, the original suggestion was preferred and the model can be considered as one possible way for explaining the results from the deep Bangombé samples containing common lead rich galena. Different U-Pb systems started evolving at the time of early diagenesis and then, approximately at the same time as very late diagenesis, Pb was isolated from these systems. To see if this interpretation is reasonable, the Pb growth curves of the basement and the basement precursors were varied to find a good fit with $T_1 \approx 2.15$ b.y. and $T_2 \approx 1.7$ b.y. Below is one example of a reasonable solution, a reasonable μ , $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and consistent isochron with geochronological data previously obtained on the basement (Caen-Vachette *et al.*, 1988) and in agreement with the chemical age of monazite (2.51 b.y.) :

1st stage: precursors to basement rocks

3.7-2.8 b.y. ; $\mu=8$; This gives initial Pb composition at 2.8 b.y. : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=13.003$,
 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=14.302$.

2nd stage: basement Pb growth curve

2.8-0 b.y. ; $\mu=8.6$; This gives initial Pb composition at 2.104 b.y. : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=14.362$,
 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.790$ and the isochrone cuts this growth curve at 2.104 and 1.719 b.y..

The Pb at 2.104 b.y. would be the average basement Pb at the time of sedimentation/early diagenesis, which would work as initial Pb for the common lead isochrone, since the sediments might represent the average basement. This means that no significant event able to reset U/Pb system has occurred between the basement formation and $T_1=2.104$ b.y., ca during sedimentation. The obtained U-Pb systems has not been contaminated later by radiogenic Pb issued from primary U released by leaching of U-rich minerals (accessories) by diagenetic brines. On the other hand, the elemental balance (addition and/or leaching) is well correlated with the early diagenesis (first oxidation phase in the basin) which is at the origin of accessories alteration.

However, one has to remember that this is a simplified example. Assuming that T is the same for common and radiogenic Pb, the reason why these samples do not form an isochrone is that each of these systems had different initial Pb. Different initial Pb in different U-Pb systems in the basin could be explained by varying Pb composition of the detrital material, and as an extension of this, having different μ in different parts of the basement.

7 - Conclusions

Most of previous work on Oklo has been focussed on the near field of reactor zones. Incorporation of fissiogenic Zr, REEs, Nd, Cs, Sm, Sr and Pu, U, Th in several accessory minerals has been evidenced. The present work has extended these studies to the far field to evaluate the magnitude of the migration of some analogues elements : REE, Th, U, Zr and Pb. This study show that accessory minerals located near and far from reactor zones present different retention capacities for the actinides and lanthanides :

(1) Monazite alteration concerns all layers rich in accessory minerals in the sandstones of the Franceville basin and more than 90% of monazites are altered. In the Franceville basin, this alteration is associated with diagenesis which involved circulation of carbonate- and silica-rich fluids. The carbonate-rich fluids allowed monazite dissolution and leaching of LREEs, U and P, while silica-rich fluids enhanced the crystallization of the Th-Si-OH phase. The strong increase of the Th/U, Th/LREEs ratios from monazite to secondary Th-silicate shows that U, LREEs and P was leached together and consequently that the diagenetic solutions were oxidizing. Moreover, if this leaching is obvious at the mineral scale, it appears at the whole rock scale in the Franceville basin, because of Th/La similarities. Then, diagenesis was the main phenomena responsible of

REEs, P and U leaching, at least in conglomerates or coarse-grained layers, because of strongly negative balance between altered (conglomerates and coarse-grained silicified FA and FB₁ sandstones) and non-altered rocks (pelites FB or fine-grained FA and FB sandstones). The maximum REEs and U release have been estimated from monazite-whole rock balance. They represent respectively 308,080 10³ and 986 10³ tons.

(2) The zircon cores correspond to the pure end-member (Zr,Hf)(SiO₄). In the zircon rims, the replacement of Si by P and Zr-Hf by REEs, U and Th is observed. The rims also contain abundant galena inclusions.

(3) The monazite alteration released REEs, U and P into solution and strongly suggest the presence of P in basinal brines. The presence of fluoapatite in geodic quartz-iron hydroxide veins and florencite occurrences in FA sandstones indicates the presence of F in basinal brines. This diagenetic fluid must be oxidising in order to be able to leach U, P and REEs from monazite. It contain necessarily uranyl phosphate complexes because of P and U release from monazite. It contain fluoride complexes because fluoapatite and florencite crystallizations occurrences. It contain uranyl carbonate because of the common association of calcite and uraniferous organic matter in mineralized zones. This fluid has enhanced mainly, LREEs, U, P, F, Si, Zr and Pb mobilities.

(4) The mean U-Th-Pb chemical age obtained on non-altered monazite crystals (2.51 b.y.) is close the average age of the basement source rocks, in agreement with Pb/Pb ages giving 2.507 b.y.. The series of U-Th-Pb chemical ages (1.6-2.4 b.y.) agree well with the Pb model and correspond to the major elemental migration due to diagenetic fluids.

(5) Pb incorporated in galena inclusions has always an external origin. Lead isotopic compositions show wide variations, with two groups : (1) the most radiogenic samples, with ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ranging from about 1122-6988, being those located very near RZ and (2) the least radiogenic samples, with ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ranging from about 18.3-21.6, being those located far RZ.

Galena inclusion or veinlets showing an external radiogenic Pb signature displays young ages, ranging from 1175 to 250 M.y.. According to the model applied to the measured Pb isotopic ratios from common lead samples in the deep part of BA.2 drillcore, at ca 2.8 b.y., the U-Pb system was closed in the basement, with a $\mu \approx 8.6$ and initial Pb from Stacey and Kramers composition, then this system developed until uplift, weathering and sedimentation at ca 2.104 b.y.. Dissolution of accessory minerals occurred at that time producing a porous and distorted crystal structure has allowed a later incorporation of

Pb. In the sediments, new U-Pb sub- systems were formed and at ca 1.7 b.y. the Pb from these systems were extracted, and was incorporated in galena. Pb was incorporated both as galena inclusions and Pb dispersed in the crystal matrix, as well as galena crystals in cracks of these altered minerals. Something caused other isotopic systems to be reset at the time of ca 1.7 b.y.. Previous isotopic studies have shown that 1.7 b.y. corresponds to the latest diagenetic event responsible of isotopic remobilization.

The immobilization of radiogenic Pb in galenas by accessory minerals such as monazites and zircons in the FA sandstones of the almost Franceville basin (also in the near-field of RZ OK84bis, Okélobondo mine) is of particular importance considering the analogies of Pb with actinides behaviour and the accessory minerals with matrix retention behaviour in geological high-level nuclear wastes repository.

Acknowledgments

Part of this research was conducted while the first author was a doctoral research fellow at the Research Center on the Geology of Mineral and Energetical Ressources (CREGU) and Henri Poincaré -Nancy I University. Completion of this work was funded by a contract between CEA and CREGU in the frame of the "Oklo, Natural Analogue - Phase II" project within the 4th Programme of Coordinated Research and Development of the European Commission. The second author was funded by the Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB) .

We also thank A. KOHLER, R. PODOR and S. BARDA (University of Nancy I) for technical assistance with scanning and electron microscopy and electron microprobe determination. We wish to thank the staff of the NORDSIM facility: S. CLAEISSON, T. SUNDE, M. WHITEHOUSE and J. VESTIN, for technical assistance and helpful discussions.

References

- AKERS W.T., GROVE M., HARRISON T.M. & RYERSON F.J.,** (1993). The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. *Chemical Geology*, **110**. pp 169-176.
- ALDERTHON D.H.M., PEARCE J.A. & POTTS P.J.,** (1980). Rare earth element mobility during granite alteration : evidence from Southwest England. *Earth Planetary Science Letters*, **49**. pp 149-165.
- BELSHAW N. S., O'NIONS R.K., MARTEL D.J. & BURTON K.W.,** (1994). High resolution SIMS analysis of common lead. *Chem. Geology*, **112**. pp 54-70.
- BLANC P.L.,** (1992). Oklo, analogue naturel de stockage de déchets radioactifs. Contrat FI2W-CT91-0071. Rapport d'avancement du 31/12/92 IPSN/DPEI/SERGD 93/56. 318 p.
- BONHOMME M., GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.,** (1982). An example of Lower Proterozoic sediments. *Precambrian Research*, **18**. pp 87-102.
- BROS R.,** (1993). Géochimie isotopique (Sm-Nd, Rb-Sr, K-Ar, U) des argiles du bassin protérozoïque de Franceville et des réacteurs d'Oklo (Gabon). Thèse 3^{ème} cycle, Institut de Géologie (Strasbourg), 154 p.
- BROUAND M. & CUNEY M.,** (1996). Stabilité de la monazite dans les milieux géologiques; synthèse bibliographique. Rapport interne CREGU. 58 p.
- CAEN-VACHETTE M., VIALETTE Y., BASSOT J.P. & VIDAL P.,** (1988). Apport de la géochronologie isotopique à la connaissance de la géologie gabonaise. *Chron. Rech. min*, **491**. pp 35-54.
- CATHELINÉAU M.,** (1987). Les interactions entre fluides et roches : thermométrie et modélisation. Exemple d'un système géothermique actif (Los Azufres, Mexique) et d'altérations fossiles dans la chaîne Varisque. Doctorat, INPL Nancy. 503 p.
- CATHELINÉAU M & VERGNEAUD M.,** (1988). U-Th-REEs mobility and diffusion in granitic environments during alteration of accessory minerals and U-ores : a geochemical analogue to radioactive waste disposal. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, pp 941-947.
- CESARIO J., POUPARD D. & NAUDET R.,** (1978). Nouvelles analyses des terres rares dans des échantillons d'Oklo. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/17. pp 473-493.
- CHAPUIS A.M. & BLANC P.L.,** (1993). Oklo, analogue naturel de stockage de déchets radioactifs. Contrat FI2W-CT91-0071. Rapport d'avancement 1991 DPEI/SERGD 92/25. 20 p.

COMPSTON W., WILLIAMS I. S. & MEYER C. E., (1984). U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. In : *Proceedings of 14th Lunar Plant. Sci. Conf. , Part 2; J. Geophys. Research*, **89 B**. pp 525-534.

DEVILLERS C. & MENES J., (1978). Contribution du plomb et du thorium à l'histoire des réacteurs d'Oklo. In: *Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/18*. pp 495-509.

DIMROTH E., (1979). Significance of diagenesis for the origin of Witwatersrand-type uraniferous conglomerates. *Royal Soc. London Philos. Trans., A-291*. pp 277-287.

DYMKOV Y., HOLLIGER Ph, PAGEL M., GORSHKOV A. & ARTYUKHINA A., (1997). Characterization of a La-Ce-Sr-Ca aluminous hydroxy phosphate in nuclear zone 13 in the Oklo uranium deposit (Gabon). *Mineralium Deposita*, **32**. pp 617-620.

FAURE G., (1986). Principles of Isotope Geology. Wiley and Sons, 589 p.

FAYEK M. & KYSER T.K., (1997). Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca basin, Saskatchewan. *The Canadian Mineralogist*, **35**. pp 627-658.

FEDO C.M., ERIKSSON K.A. & KROGSTAD E.J., (1996). Geochemistry of shales from the Archean (3,0 Ga) Buhwa greenstone Belt, Zimbabwe : implications for provenance and source-area weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**. pp 1751-1763.

GANCARZ A.J., (1978). U-Pb age ($2,05.10^9$ years) of the Oklo uranium deposit. In: *Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/40*. pp 513-520.

GAUTHIER-LAFAYE F., (1986). Les gisements d'uranium du Gabon et les réacteurs d'Oklo. Modèle métallogénique de gîtes à fortes teneurs du Protérozoïque inférieur. Mem. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 206 p.

GAUTHIER-LAFAYE F., (1995). Géologie des réacteurs, étude des épontes et des transferts anciens. 2^{ème} partie du volume 2 : Réacteurs de fission et systèmes géochimiques anciens. Contrat FI2W-CT91-0071. Final report, v.2, November 1995, IPSN/CNRS-CGS. 233 p.

GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F., (1989). The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposit of Gabon. *Econ. Geology*, **84**. pp 2267-2268.

GAUTHIER-LAFAYE F., HOLLIGER Ph & BLANC P.L., (1996). Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon : a review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**. pp 4831-4852.

GERARD B., (1997). Modélisation 3D des transferts de chaleur et de fluide dans les formations sédimentaires. Applications aux réacteurs d'Oklo (Gabon). Thèse 3^{ème} cycle, INPL/ENSG Nancy.

GIBBS A.K., MONTGOMERY C.W., O'DAY P.A. & ERSLEV E.A., (1986). The Archean-Proterozoic transition : evidence from the geochemistry of metasedimentary rocks of Guyana and Montana. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**. pp 2125-2141.

GOVINDARAJU K. & MEVELLE G., (1987). Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma emission spectrometry rock analysis. In: Application to the determination of rare earth elements. *J. Anal. Atom. Spectroscopy*, **2**. pp 615-621.

GUINEBERTEAU B., (1986). Le massif granitique de Mortagne sur Sèvre (Vendée). Structure, gravimétrie, mise en place : distribution de U, Th, K. Mém. Geol. Uranium, Nancy, n°11. 218 p.

HARRISON T.M., MCKEEGAN K. D. & LEFORT P., (1995). Detection of inherited monazite in the Manaslu leucogranite by $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ion microprobe dating: Crystallization age. *Earth Planet. Sci. Letters*, **133**. pp 271-282.

HIDAKA H., TAKASHI K. & HOLLIGER P., (1994). Migration of fission products into micro-minerals of the Oklo natural reactors. *Radiochimica Acta*, **66/67**. pp 463-468.

HOLLIGER Ph., (1992). Geochemical and isotopic characterization of the reaction zones (uranium, transuranium, lead and fission products). In: *Proceedings of 2nd Joint CEC-CEA meeting*, Brussels, Belgium, EUR. pp 27-38.

HOLLIGER Ph., (1995). Source term characterisation : main isotopic features and modelling of reactor zones 10 and 13. In: *Proceedings of the 3rd joint Oklo Working Group CEC-CEA programme meeting*, Brussels, 11-12 octobre 1993, EUR 16098EN/FR. pp 15-27.

JANECZEK J. & EWING R.C., (1995). Mechanisms of release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**. pp 1917-1931.

JANECZEK J. & EWING R.C., (1996a). Phosphatian coffinite with rare earth elements and françoisite-(Ce,Nd) from sandstones beneath a natural fission reactor at Bangombé (Gabon). *Mineral. Magazine*, **60**. pp 665-669.

JANECZEK J. & EWING R.C., (1996b). Florencite-La with fissiogenic REEs from a natural fission reactor at Bangombé (Gabon). *American Mineralogist*, **81**. pp 1263-1276.

JEFFERIES N.L., (1985). The distribution of rare earth elements within Carnmenellis Pluton, Cornwall. *Mineralogical Magazine*, **49**. pp 495-504.

KINGSBURY J.A., MILLER C.F., WOODEN J.L. & HARRISON T.M., (1993). Monazite paragenesis and U-Pb systematics in rocks of the eastern Mojave Desert, California, U.S.A.: implications for thermochronometry. *Chemical Geology*, **110**. pp 147-167.

KRAUSKOPF K.B., (1986). Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chem. Geology*, **55**. pp 323-335.

LANGMUIR D., (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**. pp 547-569.

LUDWIG K.R., (1978). Uranium-daughter migration and U/Pb isotope apparent ages of uranium ores Shirley basin, Wyoming. *Econ. Geology*, **73**. pp 29-49.

Mac LENNAN S.M. & TAYLOR S.R., (1979). Rare earth element mobility associated with uranium mineralization. *Nature*, **282**. pp 247-250.

Mac LENNAN S.M., HEMMING S.R., TAYLOR S.R. & ERIKSSON K.A., (1995). Early Proterozoic crustal evolution : Geochemical and Nd-Pb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**. pp 1153-1177.

MARUEJOL P. & CUNNEY M., (1985). Xihuashan tungsten-bearing granites (Jiangxi, China). Mineralogical controls on REEs, Y, Th, U mobility during magmatic evolution and hydrothermal alteration. *Terra. Cognita*, **5**. pp 284-285.

MATHIEU R. & CUNNEY M., (1997). *Rapport annuel d'avancement des recherches*. Evolution des circulations fluides fissurales et des conditions P-T-X-t dans les formations encaissantes des réacteurs naturels de la région d'Oklo-Okélobondo et Bangombé (Gabon). Contrat CEC-CEA/CREGU "Etude des minéralisations de fractures". 120 p. Annexes.

MATHIEU R., CATHELINEAU M., CUNNEY M., GAUTHIER-LAFAYE F., POURCELOT L., PIRONON J., FABRE C. & VALLANCE J., (1999). Paleocirculations in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon) : parageneses and fluid inclusions studies. *Economic Geology*. In preparation.

MENET-DRESSAYRE C., (1992). Etude du comportement géochimique des radioéléments et de leurs descendants autour des réacteurs nucléaires naturels 10 et 13 d'Oklo (Gabon). Application au stockage de déchets nucléaires de haute activité. Thèse de l'Université Paris XI-Orsay. 191 p.

MONTEL J.M., FORET S., VESCHAMBRE M., NICOLLET C. & PROVOST A., (1996). Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geology*, **131**. pp 37-53.

MURTHY V.R. & PATTERSON C.C., (1962). Primary isochron of sero age for meteorites and the earth. *Journ. Geophys. Research*, **67**. pp 1161-1167.

NAGY B., GAUTHIER-LAFAYE F., HOLLIGER P., DAVIS D.W., MOSMANN D.J., LEVENTHAL J.S., RIGALI M. & PARNELL J., (1991). Role of organic matter in containment of uranium and fissionogenic isotopes at the Oklo natural reactors. *Nature*, **354**. pp 472-475.

NAUDET R., (1991). Des réacteurs nucléaires fossiles. Ed. Eyrolles, Paris (coll. CEA). 695 p.

- NEGGA H.S.**, (1984). Comportement de l'uranium lors des métamorphismes tardi-hercyniens et alpins dans les massifs des Aiguilles Rouges et Belledonne (Valorcine, Lauzière). Alpes Occidentales. *Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Nancy I*, 418p.
- OPENSHAW R., PAGEL M. & POTY B.**, (1978). Phases fluides contemporaines de la diagenèse des grès, des mouvements tectoniques et du fonctionnement des réacteurs nucléaires d'Oklo (Gabon). In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/9. pp 267-296.
- OVERSBY V.M.**, (1970). The isotopic composition of lead in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**. pp 77-88.
- PEYCELON H.**, (1995). Oklo, analogue naturel. Reconstitution des circulations fluides anciennes par la géochimie des éléments en traces : du champ proche au champ lointain. Thèse de doctorat Ecole des Mines de Paris (EMP-CIG, Fontainebleau). 175 p.
- POITRASSON F., CHENERY S. & BLAND D.J.**, (1996). Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **145**. pp 79-96.
- POUCHOU J.L., & PICOIR F.**, (1984). Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. *La Recherche Spatiale*, **3**, 167-192.
- RAIMBAULT L.**, (1991). Etude de l'analogue naturel d'Oklo : géochimie des sulfures en tant que paléotraceurs des fluides. Rapport CEA/IPSN/Ecole des Mines, Contrat BC 5738JB. 40 p.
- RAIMBAULT L.**, (1998). Remplissages fissuraux à Okélobondo, données analytiques et interprétations préliminaires. Rapport d'avancement LHM/RD/98/27. 79 p.
- RAIMBAULT L., PEYCELON H. & BLANC P.L.**, (1996). Characterization of near- to far-field ancient migrations around Oklo reaction zones (Gabon), Using minerals as geochemical tracers. *Radiochimica Acta*, **74**. pp 283-287.
- RHEDE D., WENDT I. & FORSTER H.J.**, (1996). A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb - and Th/Pb - ages of accessory minerals. *Chem. Geology*, **130**. pp 247-253.
- RIBEIRO M.D.A.**, (1999). Estudo litogeoquímico das formações metasedimentares encaixantes de mineralizações em Tras-os-Montes Ocidental, implicações metalogénicas. These, Universidade do Porto. 231 p.
- ROBINSON A. & SPOONER E.T.C.**, (1984). Postdepositional modification of uraninite-bearing quartz-pebble conglomerates from the Quirke ore zone, Elliot Lake, Ontario. *Econ. Geology*, **79**. pp 297-321.
- ROSCOE D.**, (1969). Huronian rocks and uraniferous conglomerates in the Canadian Shield. *Canad. Geol. Survey*, **68-40**. 205 p.

RUBIN J.N., HENRY C.D. & PRICE J.G., (1993). The mobility of zirconium and other " immobile " elements during hydrothermal alteration. *Chem. Geology*, **110**. pp 29-47.

RUFFENACH J.C., (1979a). Les réacteurs naturels d'Oklo : paramètres neutroniques, date et durée de fonctionnement, migration de l'uranium et des produits de fission. Thèse d'Etat, Université de Paris VII. 350 p.

SAVARY V., (1995). Histoire thermique et conditions rédox des zones de réactions d'Oklo, Gabon. Thèse 3^{ème} cycle, Université Henri Poincaré - Nancy I. 269 p.

SCHIDLOWSKI M., (1981). Uraniferous constituents of the Witwatersrand conglomerates: ore-microscopic observations and implications for the Witwatersrand metallogeny. *U.S. Geol. Survey*, **1161-N**. 29 p.

SMITH H.A. & BARREIRO B., (1990). Monazite : U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **105**. pp 602-615.

SERE V., (1996). Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon) : histoire géologique du bassin d'Oklo, une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paris VII, 226 p.

STACEY J.S. & KRAMERS J.D., (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. *Earth. Planet. Sci. Letters*, **26**. pp 207-221.

STEINMANN M., STILLE P. & MENGEL K., (1999). REE mobility during the corrosion of basaltic dykes in salt formations : a natural analogue for radionuclide behaviour in a salt repository. In: *E.U.G. X*, Strasbourg (France), 28-31 March, 1999, *Journ. Conf. Abstracts*, **10**. p. 520.

WALTON R.D. & COWAN G.A., (1975). Relevance of nuclide migration at Oklo to the problem of geologic storage of radioactive waste. In: *Le phénomène Oklo*, IAEA (Vienne) SM-204/1. pp 499-507.

WEBER F., (1969). Une série précambrienne du Gabon : le Francevillien, sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux. Thèse d'état, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 328 p.

WOOD S.A & WILLIAMS-JONES A.E., (1994). The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chemical Geology*, **115**. pp 47-60.

VII: Caractérisation géochimique et isotopique des phases fluides

VII:1. Typologie des fluides

L'abondance des études sur les fluides, notamment en microthermométrie, déjà réalisées sur les zones d'Oklo a nécessité de faire le point sur les données existantes (*Figure II-20*). Si ces études ont permis de mettre en évidence des fluides de hautes températures liés au réacteur, des fluides salés et des fluides peu salés diagénétiques, elles n'ont pas toujours permis d'établir une chronologie précise des paléocirculations de ces fluides. Effectivement, aucune relation structurale, ni chronologique n'a été établie entre ces différentes paléocirculations de fluides. La différenciation chronologique entre diagenèse carbonatée et siliceuse est le problème majeur qui a limité les précédents travaux sur les fluides dans le bassin de Franceville parce qu'il n'existe pas de relations chronologiques clairement établies entre ces deux phénomènes. Effectivement, les cristallisations de quartz ou de carbonates sont ubiquistes et se succèdent plusieurs fois, avec des intensités différentes dans toute l'histoire géologique du bassin, comme nous l'avons vu précédemment lors de l'étude des successions paragenétiques (*Figure II-47*). La plupart des études microthermométriques se sont concentrées sur l'effet du fonctionnement du réacteur (cristallisation d'apatite et de quartz) ou sur les fluides piégés dans les auréoles de croissance des grains détritiques de quartz des grès. C'est pourquoi notre effort a porté sur les plans d'inclusions fluides dans les remplissages fissuraux. Afin de permettre une reconstruction P-T-x-t complète, nous avons également pris en compte les caractéristiques des fluides déjà étudiés. Donc, un bilan géochimique et isotopique des données antérieures est présenté pour trois fluides responsables de migrations élémentaires, définis en *II:9*.

Cette étude a pour but de préciser la nature des paléocirculations fluides en champ proche de la zoné de réaction OK84bis à Okélobondo afin de contrôler l'effet éventuel du réacteur et en champ lointain. C'est pourquoi une majeure partie de ce chapitre *VII* concernera la caractérisation géochimique des phases piégées dans les inclusions fluides. L'objectif final est de retracer les champs de paléocirculations des fluides dans le bassin de Franceville, grâce notamment aux recoupements avec les données structurales et les paragenèses minérales.

VII:1:1. Données antérieures sur la typologie des fluides

VII:1:1:1. Les fluides diagénétiques F2-F3

Les fluides diagénétiques F2 ont laissé leur signature (inclusions fluides) non seulement dans les quartz automorphes localisés dans les fractures à quartz, mais aussi dans les surcroissances de quartz autour des grains détritiques ainsi que dans les ciments carbonatés des

formations FA et FB. Ceux-ci ont été amplement étudiés par OPENSHAW *et al.* (1978), GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) et SAVARY (1995). Ils sont contemporains de la phase d'enfouissement (fenêtre à huile atteinte par les sédiments, envahissement de la formation FA par les hydrocarbures et silicification des grès) et de l'enfouissement maximum. Déjà GAUTHIER-LAFAYE, (1986) affirmait que la température avait atteint 200°C c'est-à-dire la limite avec l'anchizone en considérant les polytypes de l'illite et les indices de cristallinité. Les fluides F2 sont de salinité moyenne et de basse température : 3-10 pds%eq. NaCl et $T_h=140-180^\circ\text{C}$. L'intervalle de T_h plus large suggère que les fluides ont été modifiés après leur piégeage. Les fluides révèlent des conditions de piégeage très différentes selon deux auteurs (OPENSHAW *et al.* 1978 ; GAUTHIER-LAFAYE, 1986) mais, dans les deux cas, l'enfouissement maximal calculé (épaisseur des sédiments recouvrant la formation FA) serait identique, respectivement 4000 et 4100 m. Pour OPENSHAW *et al.* (1978), à partir de mesures basées sur le thermomètre K/Na, les conditions maximales d'enfouissement seraient $T_p=238 \pm 17^\circ\text{C}$ et $P_p=1000-1035-1070$ bars (salinité : 3,5-8,5 pds%eq. NaCl et $T_h=150-160^\circ\text{C}$) en régime lithostatique en considérant un gradient de $50^\circ\text{C}/\text{km}$. GAUTHIER-LAFAYE (1986) indique que des températures élevées (plus de 200°C) ne permettent plus la migration des hydrocarbures, contemporaine de la diagenèse siliceuse. Or, des grains de matière organique sont observables dans les fractures à quartz et dans la porosité primaire des grès. De plus, les fluides analysés par OPENSHAW *et al.* (1978) ont peut-être aussi été perturbés par des événements plus chauds à posteriori. Selon GAUTHIER-LAFAYE (1986), les conditions maximales d'enfouissement seraient $T_p=178-188^\circ\text{C}$ et $P_p=360-410$ bars (salinité : 2,6-6,4 pds%eq. NaCl et $T_h=140-180^\circ\text{C}$) en régime hydrostatique en considérant un gradient plus raisonnable de $45^\circ\text{C}/\text{km}$. Cependant, sauf cas exceptionnel, le régime hydrostatique ne peut subsister au-delà de 3 km. A 4 km, le régime est généralement lithostatique. SAVARY (1995) a également obtenu des données microthermométriques dans les surcroissances des grains détritiques de quartz à Oklo et Okélobondo. La salinité y est faible : 3 à 4 pds%eq. NaCl et $T_h=120-200^\circ\text{C}$. SAVARY (1995) déduit des conditions T_p et P_p telles que : $T_p=230^\circ\text{C}$ pour $P_p=1350$ bars en régime lithostatique. Selon SAVARY (1995), ces fluides seraient semblables à ceux du bassin de Lastoursville, ayant connu une histoire diagénétique similaire à celle du bassin de Franceville. Dans ce bassin situé plus au nord-ouest du bassin de Franceville (*Figure II-2*), ces fluides seraient de température moyenne : $T_p=160-190^\circ\text{C}$ avec une pression $P_p=1000 \pm 200$ bars soit un enfouissement de $4 \pm 0,8$ km.

Un fluide F3 de salinité faible (0,7-2 pds%eq. NaCl) et de basse température ($T_h=100-120^\circ\text{C}$) a été identifié par OPENSHAW *et al.* (1978) et GAUTHIER-LAFAYE (1986) dans les quartz automorphes des veines dans le FB et le FA.

POURCELOT (1997) montre que ce fluide diagénétique est légèrement enrichi en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}=3-11\text{‰}$ vs. SMOW avec $T=190^\circ\text{C}$) en analysant des chlorites, des quartz de fractures et des oxydes de fer. GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) donnaient un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ compris

entre 5 et 8‰ vs. SMOW en fixant la température à 175°C, en analysant des chlorites. A partir d'analyses isotopiques ^{13}C , POURCELOT (1997) propose un fluide diagénétique à l'origine des cristallisations de calcite non associée aux minéralisations avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = 0$ à -5 ‰ vs. PDB ($T = 140^\circ\text{C}$).

Afin de permettre une reconstruction P-T-x-t complète intégrant les silicifications diagénétiques, les données antérieures minimales et maximales de $T_{\text{fg}}/T_{\text{h}}$, concernant les paléocirculations du fluide F2 seront utilisées pour délimiter leur champ P-T de stabilité (T0, *Tableau II-15*).

VII:1:1:2. Les fluides minéralisateurs F4

La nature des fluides minéralisateurs n'a jamais été décrite car les calcites fissurales minéralisées sont souvent fibreuses et aucune inclusion n'est étudiable. GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1984) avaient décrit une phase à calcite, UO_2 et bitumes. Si la minéralisation est intimement liée à la cristallisation de calcite (au début de la diagenèse carbonatée), les fluides les plus salés identifiés par OPENSHAW *et al.* (1978) dans les ciments dolomitiques du FA et par GAUTHIER-LAFAYE (1986) dans la barytine de la couche minéralisée C1 pourraient représenter les fluides minéralisateurs. Ces fluides sont de salinité forte ($T_{\text{fg}} = -38$ à -16°C , avec probablement présence de cations divalents en solution Ca^{2+} : SAVARY, 1995) et de basse température ($T_{\text{h}} = 100$ - 140°C), rendant encore possible la migration d'hydrocarbures pendant la remontée du bassin (GAUTHIER-LAFAYE, 1986).

Dans les grès minéralisés des zones de réaction 10 et 13, MENET-DRESSAYRE (1992) a mis en évidence un fluide responsable de la cristallisation d'une génération de calcite présentant une salinité forte ($T_{\text{fg}} = -49$ à -22°C) et une basse température ($T_{\text{h}} = 90$ - 130°C) soit $T_{\text{p}} = 155^\circ\text{C}$ avec $P_{\text{p}} = 1$ kb. La température de cet épisode est donc inférieure à celle du processus de silicification. Le gradient calculé est identique à celui de la phase de silicification ($40^\circ\text{C}/\text{km}$). Les températures calculées à partir des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés sur des cristaux de calcite par MENET-DRESSAYRE (1992) confirment la température de cristallisation des calcites à 155°C .

GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) proposent un fluide contemporain de la minéralisation uranifère avec un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ de 6 à 9 ‰ vs. SMOW en analysant des calcites ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 19,5$ à $22,8$ ‰ vs. SMOW avec $T = 100$ - 140°C).

A partir d'analyses isotopiques ^{13}C , POURCELOT (1997) propose un fluide minéralisateur à l'origine des cristallisations de la calcite de la phase à calcite, UO_2 et bitumes, avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -5$ à -15 ‰ vs. PDB ($T = 140^\circ\text{C}$), avec une signature organique pour le carbone.

VII:1:1:3. Les fluides liés au fonctionnement des réactions nucléaires F5-F6

Les fluides les plus étudiés ont été ceux liés au fonctionnement des réacteurs (F5), c'est-à-dire situés dans les quartz néoformés de fracture situés autour des zones de réaction ou dans les zones de croissance des grains détritiques silicifiés. Ils se distinguent de ceux liés à la diagenèse

régionale siliceuse par la présence dans les inclusions de solides noirs et rouges (matières organiques, minéraux opaques probables et oxydes de fer).

Les fluides situés dans les zones de croissance des grains détritiques des grès silicifiés, localisés autour des zones de réaction, sont de salinité moyenne ($T_{fg}=-4$ à -1°C soit 1,5-11 pds%eq. NaCl) et de fortes températures ($T_h=310$ à 370°C jusqu'à 440°C) (SAVARY, 1995).

Les fluides des filonnets de quartz liés au fonctionnement des réacteurs sont de salinité moyenne ($T_{fg}=-4,9$ à $-1,9^{\circ}\text{C}$ soit 3-10 pds%eq. NaCl) et de fortes températures ($T_h=278$ à 466°C avec homogénéisation en phase liquide) (OPENSHAW *et al.*, 1978). OPENSHAW *et al.* (1978) estiment des pressions P_p de 1000 bars et des températures T_p de 450 à 600°C . Les T_h sont variables d'un plan d'inclusions fluides à l'autre, d'un échantillon à l'autre et d'une zone à l'autre. Cependant si l'on considère que les gradients de température devaient être très importants au moment du fonctionnement des réacteurs et que ces températures ont diminué dans le temps, il est logique de trouver une gamme de température importante en fonction du lieu et de l'âge du phénomène sur lequel l'évaluation microthermométrique a été réalisée. Cela suggère la circulation de plusieurs fluides en déséquilibre thermique dans les zones de réaction. OPENSHAW *et al.* (1978) signalent aussi que les phénomènes d'étranglement des inclusions à Oklo sont assez fréquents, ce qui serait caractéristique d'un milieu où les conditions P-T varient rapidement. D'autres données thermobarométriques ont été obtenues avec des méthodes différentes de celle des inclusions fluides. HOLLIGER *et al.* (1978) repris dans HOLLIGER et DEVILLERS (1981) puis HIDAKA (1995) aboutissent à des températures comprises entre 280 ± 50 à $>1000^{\circ}\text{C}$ à partir de la variation de la section de capture neutronique de ^{176}Lu , ^{175}Lu , ^{156}Gd et ^{155}Gd sur des minerais d'uranium des zones 2, 3 et 5.

Les caractéristiques physico-chimiques des fluides liés au fonctionnement des réacteurs ont été précisées par plusieurs auteurs :

- (1) BROOKINS (1990) considère que les coeurs des réacteurs sont réducteurs car ils contiennent des sulfures (présence de veines à quartz et sulfures de l'échantillon FOD),
- (2) CURTIS & GANCARZ (1983) et DHAMELINCOURT *et al.* (1979) considèrent qu'il y a eu radiolyse de l'eau des fluides hydrothermaux lors des réactions nucléaires. La radiolyse de l'eau et de la matière organique induit surtout une libération locale d' O_2 et donc une oxydation et donc une hausse de la fugacité en O_2 du système. Elle serait responsable de l'oxydation du fer dans les chlorites (BAILEY *et al.*, 1985 ; JOHNSON & SHOESMITH, 1988 ; HOFFMANN, 1994 et DUBESSY *et al.*, 1988), de l'enrichissement en ^{13}C de la matière organique corrélée à la distance au réacteur et à la teneur en U, et du fractionnement chimique de la matière organique, donc ces fluides oxydants auraient pu transporter de l'uranium et des produits de fission. Par contre, la

- radiolyse de l'eau est aussi responsable de la libération d'une espèce plus volatile, H_2 , qui participerait à l'augmentation du pouvoir réducteur, dans des zones plus éloignées,
- (3) POURCELOT (1997) souligne qu'il est possible d'avoir un fluide radiolysé en équilibre avec les uraninites du coeur des réacteurs, car sa composition isotopique est très appauvrie en $\delta^{18}O$ (de -15 à -22 ‰ vs. SMOW).

Plusieurs observations indiquent des variations des conditions redox pendant le fonctionnement des réacteurs : (1) la transformation d'hématite en pyrite observée dans les microfilonnets à quartz-illite du coeur du réacteur par SAVARY (1995), (2) la présence de plomb natif et de minium Pb_3O_4 , (3) le remplacement centripète des bordures de cristaux de quartz par de la barytine renfermant des inclusions de galène dans les grès encaissants proches des zones de réaction et (4) la présence d'agrégats métalliques à Rh, Pd, As, Se et S (HOLLIGER, 1992 ; GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1996) et U, Pb, Te, Zr, Ni, Cu et Ru associés à la galène, la matière organique et l'uraninite dans un ciment à calcite corrodant les grains de quartz détritiques (SAVARY, 1995). Ces conditions redox dépendent surtout de la concentration en matière organique dans les réacteurs.

Les fluides F6 contemporains du refroidissement des réacteurs sont piégés dans les cristaux d'apatites des argiles de pile. Ils sont de salinité plus élevée que F5 (10-20 pds%*eq.* NaCl) mais de plus basse température ($T_h=150-380^\circ C$ ainsi que $400^\circ C$) (SAVARY, 1995). POURCELOT (1997) propose un fluide contemporain du refroidissement du réacteur 10, à l'origine de la cristallisation de calcite, interprété comme relativement oxydant par rapport aux autres analyses ^{13}C , avec $\delta^{13}C_{calcite} = -5$ à -15 ‰ vs. PDB avec $T=150-250^\circ C$. Cette composition isotopique est identique à celle des calcites minéralisées. Ce fluide est enregistré dans des fissures à calcite issues de la fracturation hydraulique du réacteur 10. Cela montre que ce mécanisme de fracturation hydraulique à l'origine de la minéralisation se produit encore vers la fin du fonctionnement des réacteurs. La calcite a aussi été identifiée sous la forme d'un halo autour des cristaux d'uraninite par SAVARY (1995). Sa formation est supposée liée au fluide proposé par POURCELOT (1997). Le fluide contemporain de ce refroidissement présente une fugacité en O_2 forte au vu de la valeur du $\delta^{13}C_{calcite}$ et de l'association de la calcite avec des oxydes de fer (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1996).

Pour la reconstruction P-T-x-t intégrant le fonctionnement et le refroidissement des réacteurs, les données antérieures minimales et maximales de T_{fg}/T_h , concernant les paléocirculations fluides F5 et F6 seront utilisées pour délimiter leurs champs P-T (T10, *Tableau II-15*).

L'examen des données antérieures ont montré que certaines microfissures à calcite sont minéralisantes en U et d'autres pas. Donc, l'uranium sera transporté ou non selon que la circulation fluide susceptible de le mobiliser possèdera ou non toutes les caractéristiques physico-chimiques favorables. Les questions suivantes peuvent alors se poser : le fluide

diagénétique est-il capable d'acquérir les propriétés géochimiques requises pour devenir salé et/ou minéralisateur ? Comment peut-on interpréter les variations de salinité d'un fluide à un autre ? La teneur en sels a-t-elle un rôle sur le transport de l'uranium ? De plus, le fluide salé n'est pas toujours synonyme de minéralisation, puisqu'il existe des calcites stériles. GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) évoquent une migration de fluides oxydants dans les grès et des phénomènes de dissolution des minéraux détritiques uranifères pour expliquer la circulation de fluides enrichis en U. Mais ce fluide oxydant correspond-il au fluide salé ou au fluide peu salé ? Il apparaît que cette période assez courte (diagenèses et minéralisation) à l'échelle de l'histoire géologique du bassin mérite d'être précisée. L'étude des fluides s'est donc focalisée entre la fin de l'enfouissement maximal de la série sédimentaire, la minéralisation, l'épisode réaction nucléaire et le rétablissement des conditions diagénétiques, approximativement entre 2100 et 1700 Ma.

VII:1.2. Typologie des inclusions fluides observées

La typologie présentée constitue le résultat d'une étude pétrographique et microthermométrique des inclusions fluides effectuée sur des veines, filonnets et microfilonnets à quartz et calcite des différents stades paragénétiques I, II et III. Elle porte essentiellement sur six échantillons orientés collectés dans la mine d'Okélobondo (OBD.96-1c, OBD.96-2, OBD.96-7b, OBD.96-12, OBD.96-13b et OBD.96-22a, Planches photographiques VIII et IX). Plusieurs lames épaisses issues d'échantillons (FOD, MP-OK-48, BA.2-115,7, MP-OK-41 et SF84) des carrières d'Oklo et de Bangombé, étudiées par OPENSHAW *et al.* (1978) et SAVARY (1995) ont été également réétudiées. Ces dernières lames ont été choisies afin d'identifier les différents groupes de fluides (F1 à F12 ; *cf.* II-9.) définis lors de la synthèse des données microthermométriques pour pouvoir préciser leur concentration en utilisant les nouvelles techniques analytiques.

Les inclusions fluides de l'échantillon MP-OK-41 appartiennent au type F2-F3 et caractérisent les fluides diagénétiques. Les inclusions fluides de l'échantillon BA.2-115,7 appartiennent au type F4 et caractérisent les fluides minéralisateurs associés aux calcites. Les inclusions fluides de l'échantillon FOD appartiennent au type F5 et caractérisent les fluides siliceux chauffés par le fonctionnement des réacteurs. Les inclusions fluides de l'échantillon SF84 appartiennent au type F6 et caractérisent le refroidissement des réacteurs associé aux cristallisations d'apatites.

Les cristallisations étudiées sont essentiellement siliceuses, représentées par des quartz différenciés selon quatre types connus Qz1, Qz1', Qz2 et Qz3 et provenant des trois stades paragénétiques mis en évidence. Des recristallisations de calcite, en colmatage des derniers cristaux de quartz Qz2, ont également fait l'objet d'une étude microthermométrique. Pour chaque type de minéral hôte, une étude comparative a été entreprise à la fois pour les inclusions

primaires piégées dans les zones de croissance et celles piégées dans les Plans d'Inclusions Fluides (PIF) préalablement différenciés en fonction de leur orientation et de leur chronologie relative.

Les *inclusions fluides primaires* dans les cristaux de quartz se présentent sous une forme géométrique (cristal négatif) relativement arrondie, légèrement allongée, et d'une taille de 4 à 25 micromètres maximum. Les fluides qui y sont piégés sont aqueux. Seules quelques inclusions apparaissent noirâtres, aquo-carboniques. Dans ces cas, l'inclusion contient soit des particules solides de graphite soit des composés hydrocarbonés liquides ou gazeux qui ont été identifiés.

Nous avons observé, pour la première fois dans l'environnement d'Oklo, des fluides sursaturés, présentant des cubes de halite à température ambiante (Planche photographique XVIII). Ces fluides très salés ont été observés à la fois dans des inclusions primaires et secondaires dans des quartz des deux premiers stades paragénétiques. Des inclusions fluides primaires contenant une grosse bulle de vapeur, suggérant une température de piégeage élevée ont été observées dans le quartz Qz3 (Planche photographique XVIII).

Dans la calcite, les inclusions fluides primaires sont orientées suivant les deux directions de clivage. Leur taille moyenne varie entre 20 et 25 micromètres.

Les *inclusions piégées dans les PIF* (en traînées ou en PIF isolés) montrent une grande diversité de formes (Planche photographique XIX). Elles se caractérisent par une forme allongée parallèlement ou obliquement (30° en moyenne) par rapport au plan porteur. Leur taille dépend du type de quartz et de la proximité des parois de la veine principale. Elle varie de 4 à 8 micromètres dans les quartz précoces Qz1 et de 15 à 20 micromètres dans les quartz tardifs Qz2, notamment le long des tracés des micro-ouvertures N-S. Les caractéristiques microthermométriques des fluides contenus dans ce type d'inclusions sont assez constantes.

VII:2. Données microthermométriques

Les conditions techniques (principe, étalonnage) de l'analyse microthermométrique sont exposées dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. II:1.*). Les mesures des températures de fusion de la glace (T_{fg} en $^\circ\text{C}$) et des températures d'homogénéisation (T_h en $^\circ\text{C}$) réalisées dans le cadre de ce travail sont reportées dans les *Tableaux R-40 à R-44* du chapitre Résultats (*cf. IV*). Les données ont été reportées dans un diagramme synthétique T_h/T_{fg} (*Figure II-53*). Neuf types fluides ont été distingués de F1 à F9. Elle est basée sur une distinction des T_{fg} et des T_h . Il faut souligner que cette notation F1 à F9 n'a strictement aucune signification chronologique et n'a rien à voir avec la notation utilisée lors de la synthèse des données antérieures (F1 à F12) (*cf. II:9. p 87*).

- F1 : c'est un fluide représenté par des inclusions fluides primaires et secondaires piégées dans les quartz Qz2 du stade I. Il est le plus salé avec des T_{fg} très basses oscillant entre -60°C et -55°C . Il possède les T_h les plus faibles entre 95 et 120°C . Les températures eutectiques

mesurées sur ces inclusions sont très basses entre -80 et -95°C , démontrant l'existence de cations autres que le Na seul. La salinité a été évaluée dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ à 30 pds%eq. CaCl_2 et 1 pds%eq. NaCl.

- F2 : c'est un fluide bien représenté en nombre, par des inclusions fluides primaires piégées dans les quartz Qz2 et calcites du stade I et secondaires piégées dans les quartz Qz1 du stade I, Qz1 et Qz2 du stade II. Il est très salé avec des T_{fg} comprises entre -36°C et -22°C et des T_h faibles entre 100 et 150°C , avec un mode à 125°C . Les écarts de T_h sont élevés. La dissolution des cubes de NaCl a permis de déterminer la salinité de ce fluide F2 à environ 28,9 pds%eq. NaCl (28,3-34,3 pds%eq. NaCl dans le *Tableau II-14*).

- F3 : c'est un fluide représenté par des inclusions fluides secondaires piégées dans les quartz Qz2 du stade II. Il est salé avec des T_{fg} comprises entre -22°C et -15°C (20-25 pds%eq. NaCl) et de température moyenne ($T_h=120-170^{\circ}\text{C}$). Là aussi, les écarts de T_h sont élevés.

- F4 : c'est un fluide représenté par des inclusions fluides secondaires piégées dans les quartz Qz2 du stade II. Il est moyennement salé avec des T_{fg} peu variables, comprises entre $-10,2^{\circ}\text{C}$ et $-8,2^{\circ}\text{C}$ (12,1-14,4 pds%eq. NaCl) et des températures assez fortes ($T_h=140-195^{\circ}\text{C}$). Les écarts de T_h sont élevés.

- F5 : ce fluide n'a pas été indiqué sur la *Figure II-53*, car une seule mesure de vérification a été effectuée dans une inclusion primaire d'une apatite. Cette apatite, de l'échantillon SF84 amplement étudiée par SAVARY (1995), est située dans l'argile de pile du réacteur 10. Ce fluide F5 est un fluide moyennement salé avec une $T_{fg}=-12,5^{\circ}\text{C}$ et une température assez forte ($T_h=332^{\circ}\text{C}$). Il est comparable au fluide F6 identifié lors de la synthèse des données antérieures.

- F6 : ce fluide est lié au fonctionnement des réacteurs. Il est représenté par des inclusions primaires dans le quartz Qz3 du stade II. Il est peu salé avec des T_{fg} comprises entre -8°C et -3°C (5-8,5 pds%eq. NaCl) et des températures très élevées ($T_h=288-416^{\circ}\text{C}$). Les écarts de T_h sont très élevés. Il est similaire au fluide F5 évoqué lors de la synthèse des données antérieures.

- F7 : c'est un fluide par des inclusions secondaires piégées dans les recristallisations orientées de quartz Qz1' du stade I et dans les quartz détritiques Qzd. Il est peu salé avec des T_{fg} comprises entre -4°C et $-0,3^{\circ}\text{C}$ (1-4,2 pds%eq. NaCl) et des températures élevées ($T_h=120-280^{\circ}\text{C}$ avec un mode à 200°C). Les écarts de T_h sont élevés.

- F8 : c'est un fluide bien représenté en nombre, par des inclusions fluides primaires piégées dans les quartz Qz1 et Qz2 du stade I et secondaires piégées dans les quartz Qz1 et Qz2 des stades I surtout, et dans les quartz Qz1 et Qz2 du stade II. Il est peu salé aussi avec des T_{fg} comprises entre -4°C et -1°C (1,7-6,5 pds%eq. NaCl) et avec des températures T_h moyennes entre 130 et 175°C . Les écarts de T_h sont élevés. Il est similaire au fluide F2 évoqué lors de la synthèse des données antérieures.

- F9 : c'est un fluide représenté par des inclusions fluides primaires piégées dans la calcite du stade III et secondaires piégées dans les quartz Qz1 du stade I. Il est très peu salé avec des T_{fg} comprises entre -2°C et $-0,2^{\circ}\text{C}$ avec un mode à -1°C (1,7 pds%eq. NaCl) et des températures faibles ($T_h=100-110^{\circ}\text{C}$).

Le diagramme T_{fg}/T_h de la *Figure II-53*, qui rassemble nos résultats, présente, à quelques valeurs près, les mêmes résultats microthermométriques que la *Figure II-20*. Les quatre couleurs utilisées et les symboles utilisés dans le diagramme de la *Figure II-53* correspondent respectivement à des orientations structurales différentes des PIF et à des minéraux hôtes différents (Qzd, Qz1, Qz1', Qz2, Qz3 et Ca) appartenant aux trois stades paragénetiques. Il a été possible d'établir une chronologie entre ces différentes paléocirculations fluides en calant chaque épisode fluide noté T-n° avec les épisodes microstructuraux. Les indices microstructuraux ont été corrélés aux macrostructures relevées dans la mine d'Okélobondo lors de la mission d'échantillonnage. La réactivation de telle ou telle direction micro- ou macrostructurale a été examinée chronologiquement et reliée aux trois phases structurales régionales décrites par HASSENFORDER *et al.* (1994). Or comme ces trois phases structurales correspondent aux trois stades paragénetiques, les paléocirculations de fluides ont été corrélées aux paragenèses minérales. Il a donc été nécessaire d'examiner en détail les directions microstructurales.

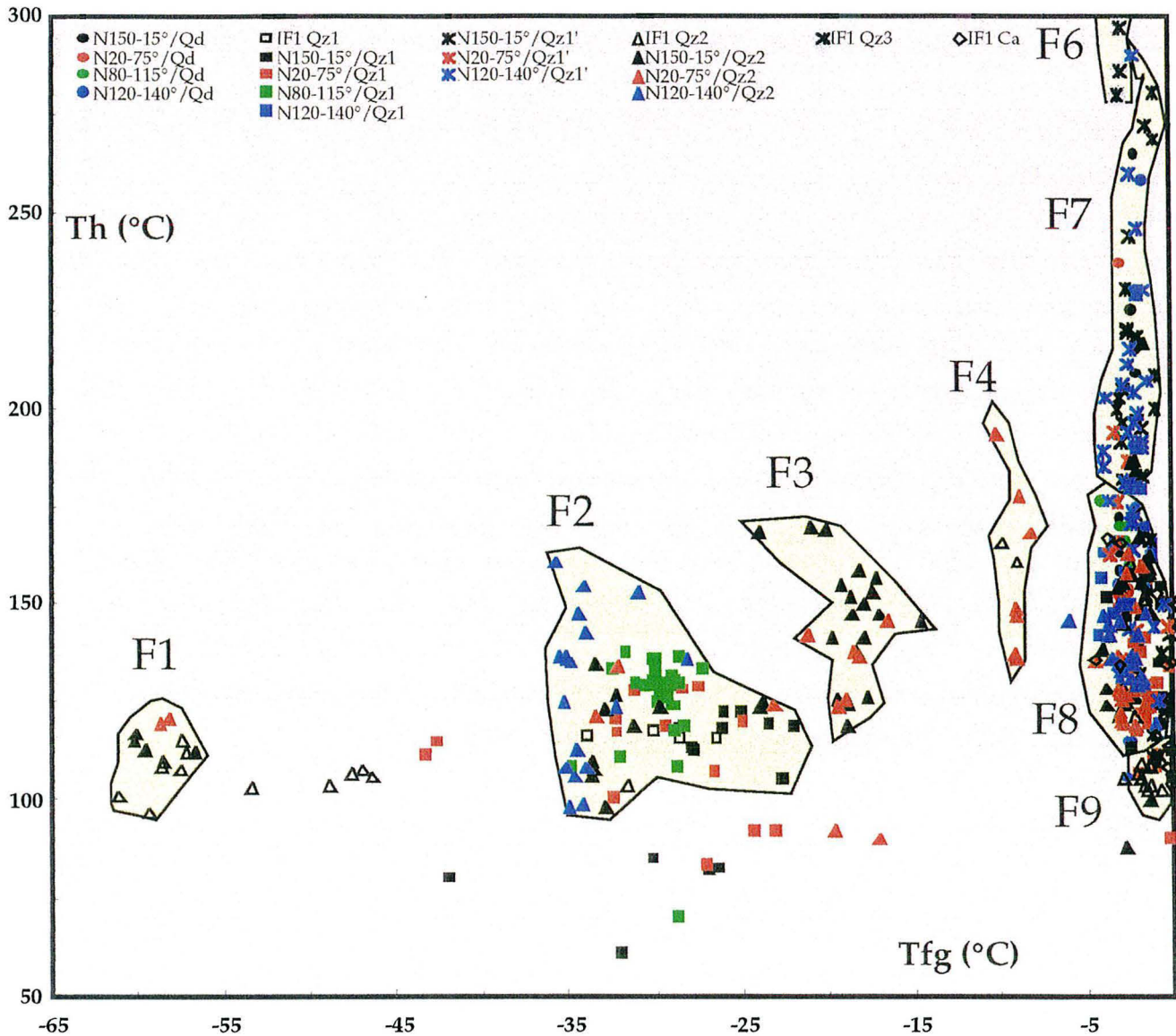


Figure II-53 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h , °C) et des températures de fusion de la glace (T_f , °C) des inclusions fluides étudiées dans six minéraux hôtes Qzd, Qz1, Qz1', Qz2, Qz3 et Ca sans distinction des stades paragéométriques I-II-III dans dix échantillons.

VII.3. Chronologie relative des événements fluides avec les paragenèses et caractéristiques géométriques des paléocirculations

La structuration enregistrée dans les veines à quartz est représentée par des extinctions onduleuses et des déformations cassantes. La déformation cassante dans les veines est très complexe. Son étude révèle un comportement mécanique influencé par le contraste rhéologique entre l'encaissant gréseux et la veine. Deux types de microfissures sont distingués : (1) les

fissures trans-veines-grès représentent des micro-fissures tardives recoupant indifféremment les veines et leur encaissant gréseux ; elles sont parfois le siège de recristallisations siliceuses secondaires, (2) les fissures trans-veines sont des plans cicatrisés visibles dans les premiers quartz (Qz1) formés dans les veines ; ces structures sont soit parallèles soit perpendiculaires aux épontes ; les ouvertures obliques aux veines sont rares.

Dans les quartz Qz2 de fin de remplissage, quelque soit le stade paragénetique, existent également des fractures synchrones à la croissance. Ils sont associés à des PIF orientés dans des directions variées (N15°, N25°, N35-50°, N115-120°, N140-150° et N170°) dans lesquels sont définis plusieurs types de fluides (*Figure II-53*).

La microfracturation trans-veine dans les quartz est parallèle à des PIF en traînées ou en plans isolés. Deux types de plans trans-veine sont différenciés : (1) un réseau de plans à inclusions fluides disposés en "queue de cheval" ou en réseau de PIF parallèles au plan principal de fracturation et (2) vers l'intérieur des veines, les PIF sont plus abondants et sont représentés par une grande variété de directions dans les quartz Qz2 ; ces PIF sont orientés parallèlement aux microfissures principales qui sont soit parallèles soit orthogonales aux épontes.

Dans le grès encaissant, de nombreux PIF similaires aux plans trans-veine de type (1) sont visibles (Planche photographique XII) le long des veines et recoupent les grains détritiques de quartz. Ils prolongent souvent des recristallisations orientées de quartz.

Ces observations démontrent la complexité et la diversité des microstructures. Il apparaît cependant que, en classifiant les PIF en fonction de (1) leur direction, (2) du critère intra ou transgranulaire (codés sur les dizaines : 1 = PIF dans le prolongement des recristallisations orientées Qz1' ; 2 = PIF intragranulaire ; 3 = PIF transgranulaire et 4 = PIF trans-veine et trans-grès) et (3) du type du minéral hôte (codes sur les unités : 1 = quartz Qz2 de la veine ; 2 = quartz Qz1 de la veine ; 3 = quartz détritique en dissolution Qzd et 4 = auréole de nourrissage d'un quartz détritique) des trois stades paragénetiques connus, une succession chronologique peut être établie. Elle permet de rattacher les fluides aux structures tectoniques et de voir si la nature du fluide évolue dans le temps. C'est pourquoi l'analyse stéréographique des plans d'inclusions par vidéo-analyseur avec un codage spécifique a été utilisée afin d'obtenir la meilleure représentation statistique des directions de circulations actives en fonction du temps. Le détail du codage utilisé et de l'analyse par vidéo-analyseur est exposé dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. II:2.*). Seules les analyses stéréographiques des plans d'inclusions fluides des échantillons étudiés en microthermométrie sont reportés dans les *Figures R-1 à R-6* du chapitre Résultats (*cf. III:*). Les inclusions fluides étudiées dans les PIF ou dans les zones de croissance ont été classées en fonction du type du minéral hôte et des chronologies relatives établies entre les plans porteurs (*cf. II:2.*).

L'étude de la distribution géométrique des plans d'inclusions fluides a été étendue à tous les échantillons orientés autour de la zone de réaction OK84bis à Okélobondo. C'est la première fois qu'il a été possible de caractériser les microstructures et de les corrélérer avec les macrostructures relevées sur le terrain. Cette corrélation a permis de dégager une chronologie des différentes phases de paléocirculations fluides.

Sur les six *Figures R-1 à R-6*, correspondant aux six échantillons d'Okélobondo étudiés en microthermométrie, sont indiqués, dans les rosaces, le nombre cumulé de chaque type de PIF repérés en analyse vidéo et rangés en fonction de leur classe de direction (intervalle de 10°). Une rosace, regroupant tous les types de PIF est toujours donnée en haut et à gauche, notée Total de PIF. La présence d'autres rosaces dépend des types de PIF rencontrés. Ainsi, à titre d'exemple, pour l'échantillon OBD.96-1 (*Figure R-1*) contenant une veine dont la structure majeure (plan de faille) a été mesuré à N125°/65°E en mine, plusieurs microstructures (PIF) peuvent être différenciées :

- PIF 23 intragranulaire dans les grains de quartz détritiques Qzd, les directions N45° et N95° apparaissent importantes.
- PIF 33 transgranulaire entre et dans les grains de quartz détritiques Qzd, la direction N95° apparaît dominante.
- PIF 12 et 13 transgranulaires et situés dans le prolongement des recristallisations orientées siliceuses Qz1' affectant Qz1 du stade I de la veine et Qzd des grès, seule la direction N115° est enregistrée.
- PIF 22 intragranulaire dans les quartz Qz1 du stade II, une direction N130° majeure apparaît, elle est similaire à la direction de la veine N125°, et deux directions mineures N45° et N85° sont présentes.
- PIF 31 et 32 transgranulaires de tous les quartz Qz1 et Qz2, deux directions majeures N40° et N130° sont présentes.
- PIF 41, 42 et 43 transgranulaires de tous les quartz de la veine et des grès, les plus tardifs montrent une direction N10°.

Le même exercice a été réalisé pour tous les échantillons situés autour de la zone de réaction OK84bis, notamment pour les échantillons étudiés en microthermométrie, mais il a été aussi réalisé sur des échantillons localisés plus loin dans le satellite sud de la mine et notamment pour l'échantillon OBD.96-22. Le *Tableau II-13* établit les directions pour les échantillons étudiés en microthermométrie. Le lien avec le stade paragénetique indiqué a été établi grâce à : (1) l'appartenance des minéraux hôtes des PIF, codés sur les unités, aux différents stades I, II ou III et (2) aux types de PIF codés sur les dizaines. Bien que mineures, les directions E-W ("vert") caractérisent les PIF les plus précoces. Ceci est en accord avec la prépondérance de remplissages

fissuraux E-W lors du stade paragénetique I. Les PIF, plus tardifs des stades II et III, présentent des directions appartenant aux trois autres systèmes structuraux réactivés.

Afin de tenter rattacher chaque catégorie de PIF aux trois stades paragénetiques et donc aux trois phases structurales régionales précédemment décrites (*Figure II-6*), il est nécessaire de s'assurer de la cohérence de l'évolution des microstructures avec ces trois phases régionales. C'est pourquoi trois cartes microstructurales ainsi qu'une carte des macrostructures relevées en mine lors de la mission d'échantillonnage (*Figures II-54 à II-57*) ont été établies.

PIF Codage	Stade	Echantillons					
		OBD.96-1	OBD.96-2	OBD.96-7b	OBD.96-12	OBD.96-13b	OBD.96-22
23 ou 24	I	<u>95-45</u>				160	<u>5-55-95</u>
33 ou 34	I	95	<u>105-135-75</u>		<u>160-95-45</u>		40
21/22	I						5-45-60-155
31/32	I				<u>160-115-45</u>		140-60
11/12/13 ou 14	I-II	115				170	
33 ou 34	II			135		<u>175-15</u>	
21/22	II	<u>130-85-45</u>	<u>135-75-25</u>	165		<u>180-25-45-75</u>	175
31/32	II-III	<u>130-40</u>	135	175		<u>170-145-120-75</u>	170
41/42/43 ou 44	III	10			30	55-75	
Veine		125	130	170	150	156	70

Tableau II-13 : Principales directions mesurées des PIF dans les six échantillons étudiés en microthermométrie en fonction des types de PIF classés chronologiquement selon les stades paragénetiques des minéraux porteurs. Les directions majeures sont soulignées. Il faut noter que la plupart des directions E-W ("vert") n'existent que pour les PIF précoces.

Les trois cartes microstructurales ont été obtenues en reportant les rosaces de trois catégories de PIF et en prolongeant par des traits pointillés les directions majeures. Tout d'abord sur la *Figure II-54*, la famille des PIF 33 transgranulaires dans les grès désilicifiés et 34 transgranulaires dans les grès silicifiés est toujours recoupée par la veine principale. Il s'agit des PIF les plus précoces. Les directions majeures sont NE-SW et NW-SE et quelques directions E-W existent. Ce sont les directions principales de paléocirculations fluides dans les grès pendant la première phase extensive, anté-flexuration N-S.

La seconde carte (*Figure II-55*) montre les rosaces des PIF 22 intragranulaires dans les quartz précoces Qz1 des fractures du stade paragénetique II. Ces PIF sont plus tardifs que les précédents. Les directions N-S apparaissent alors que les directions E-W ne sont plus présentes. Ces directions N-S correspondent aux principales failles réactivées durant la seconde phase

extensive. De plus, l'étude des phases solides démontre la prépondérance des remplissages N-S lors du stade II.

La troisième carte (*Figure II-56*) montre les rosaces des PIF les plus tardifs 32 et 31 transgranulaires de tous les quartz des veines des stades I et II, trans-veines-grès. Les directions E-W ne sont toujours pas présentes. Les directions microstructurales ainsi que les indications macrostructurales (jeu inverse ou normal, dextre ou senestre, *Figure II-57*) sont très bien corrélées à la description de la phase III décrochante faite par HASSENFORDER *et al.* (1994). En effet, les réactivations respectives des fractures NW-SE en dextre, des fractures NE-SW en senestre, des failles N160-170° en dextre inverse et des failles N175-10° en senestre inverse, sont dues à cette dernière phase compressive. Donc les PIF 31 et 32 du stade III correspondent aux circulations diagénétiques les plus tardives reliées à cette phase compressive.

Les caractéristiques microthermométriques de chaque population d'inclusions ont été synthétisées et reportées dans le *Tableau II-14*. Les salinités des fluides ont été calculées à partir des valeurs modales des T_{fg} et T_h . Ces populations d'inclusions ont été classées dans les neuf groupes identifiés F1-F9.

Sur la base de ces trois stades paragénétiques ou trois phases structurales, chaque plan d'inclusions fluides et chaque inclusion fluide primaire ont été classés chronologiquement depuis T0 à T11. Pour la reconstitution P-T, les données maximales et minimales T_{fg}/T_h antérieures concernant les silicifications diagénétiques (T0), le fonctionnement et le refroidissement (T10) du réacteur (*cf. VII:1:1.*) ont été calées avec ces nouvelles données. Les résultats de cette classification sont représentés dans les *Tableaux II-14 et II-15* et sur les diagrammes T_{fg}/T_h des *Figures II-58 à II-62*. Le *Tableau II-15* reprend les caractéristiques modales de chaque population et les range chronologiquement de T0 à T11. Ces caractéristiques seront utilisées pour le tracé des isochores lors de la reconstruction P-T. Les *Figures II-58 à II-62* montrent les relations entre chaque distinction chronologique (T0 à T11 selon les trois stades I, II et III) et la distribution globale des T_{fg}/T_h .

Localisation	Zone d'étude	Numéro de l'échantillon	Position Strat.	Position de la phase analysée	Nature du minéral hôte de l'inclusion	Type d'inclusion fluide	Orientation PIF	Remarques	Fusion de la glace					Homogénéisation					Mode T _{6s}	Salinité du fluide (pds% eq. NaCl)		Groupe de fluide	Temps	
									N	T ₁ ^{inf.}	T ₁ ^{sup.}	T ₂ ⁰	T ₁ ^{mode1}	T ₁ ^{mode2}	N	T ₁ ^h	T ₂ ^h	T ₃ ^h		T ₄ ^h	T ₅ ^h			T ₆ ^h
Oklobondo	Mine autour de la zone de réaction OK8bis Galeries SDI1 et Fil H	OBD96-1c	grès FA	Matrice	Qz1	II: PIF post Qz1	73	graphite	11	-4.0	-2.4	0	-2.9	11	160	193	9	172	117	4.9		F8/SI	T1-2	
									4	-4.2	-1.2	1	-2.8	4	142	162	8	151	4.7		F8/SI	T2-1		
									26	-32.4	-27.2	1	-29.8	109	111	138	6	129	30.5		F2/SI	T2-2		
									6	-3.9	-2.7	0	-3.2	6	149	166	7	159	5.2		F8/SI	T2-3		
									31	-61.2	-0.8	26	-3.0	-52.8	31	97	166	20	126	107	4.9		F8+F1/SI	T3-1 et T3-3
									8	94	144	19	137	100	8	94	144	19	137	100	4.4	28.3-28.5	F2/SI	T3-2
		22	-4.0	-1.1	1	-2.6	22	120	151	8	138	4.4		F8/SI	T4-1									
		21	-58.8	-1.6	17	-1.9	-58.6	21	120	150	8	129	121	4.7		F8+F1/SI	T4-2							
		15	-60.3	-2.3	26	-3.2	-59.3	15	88	139	12	125	115	5.2		F8+F1/SI	T4-3							
		5	-34.0	-26.5	3	-29.4	5	113	118	2	116	30.2		F2/SI	T7									
		5	-34.8	-28.2	3	-29.8	5	70	137	24	109	30.5		F2/SI	T8-1									
		5	-4.0	-1.1	1	-2.0	5	155	180	10	165	3.4		F8/SI	T8-2									
	15	-42.4	-23.1	6	-30.3	15	84	129	14	112	30.9		F2/SI	T8-3										
	14	-40.0	-22.0	5	-27.8	14	61	123	20	100	29.0		F2/SI	T8-4										
	8	-10.2	-8.2	1	-9.1	8	137	194	22	156	13.2		F4/SI	T9-2										
	1	-29.8	-29.8	1	-29.8	1	124	124	124	124	30.5		F2/SI	T9-3										
	14	-4.6	-0.1	2	-2.4	-1.0	14	104	167	22	139	123	4.0	1.7	F8+F9/SI	T11								
	7	-3.0	-2.5	0	-2.7	7	118	237	32	153	237	4.5		F8+F7/SI	T6-1									
	7	-3.2	-2.7	0	-3.0	7	152	176	9	163	4.9		F8/SI	T6-2										
	19	-2.8	-1.4	0	-2.2	19	144	260	29	198	3.8		F7/SI	T5-1										
	3	-3.0	-2.8	0	-2.9	3	280	297	9	288	4.8		F6/SI	T10										
	5	-2.3	-1.7	0	-2.0	5	209	265	22	229	3.4		F7/SI	T6-2										
	5	-2.2	-1.6	0	-2.0	5	175	258	34	209	3.3		F7/SI	T6-3										
	4	-2.2	-1.6	0	-1.9	4	190	290	47	225	3.2		F7/SI	T5-1										
10	-3.7	-1.4	1	-3.0	10	115	130	6	124	5.0		F8/SI	T1-1											
6	-3.2	-0.6	1	-2.5	6	106	155	18	130	4.2		F8/SI	T2-5											
Mine Satellite Sud Fil J	OBD96-22a	grès FA	veine	Qz1	II: PIF post Qz1	50	CH ₄ gaz et liq	21	-3.1	-0.2	1	-1.5	21	91	142	12	123	2.6		F8/SI	T2-4			
								15	-3.8	-0.1	1	-1.4	15	113	169	17	137	2.4		F8+F9/SI	T2-5			
								10	-3.9	-0.5	1	-2.5	10	126	211	27	176	4.1		F7/SI	T5-1			
								12	-3.6	-0.5	1	-2.4	12	124	194	20	159	4.0		F7/SI	T5-2			
								4	-3.0	-2.0	0	-2.5	4	173	203	13	191	4.2		F7/SI	T5-3			
								29	-3.2	0.0	1	-1.5	29	111	281	50	183	2.5		F7/SI	T5-3			
	17	-35.8	-31.0	1	-34.5	17	99	161	20	129	34.3		F2/SI	T9-1										
	57	-35.8	-1.2	13	-25.9	-1.9	57	99	187	21	137	158	27.6	3.3	F2, F8+F9/SI	T9-3								
	13	-33.5	-1.8	12	-15.2	-2.7	13	92	203	33	142	189	19.2	4.5	F3+F8/SI	T9-4								
	5	-7.8	-3.3	2	-5.4	5	372	416	22	391	8.3		F6/SI	T10-2										
	Oklo	Zone 3	FOD	grès FA	veine	Qz2	I	traces de O ₂ , CH ₄	7	-5.9	-4.8	0	-3.4	7	119	148	10	129	8.5		F8/SI	T1-3		
									3	-29.0	-29.0	2	-27.1	3	115	135	15	125	28.5		F2/SI	T4-1		
Boymadzi	Sondage BO15	MP-OK-41	grès FA	veine	Qz1	I	non étudiées	8	-4.9	-2.7	1	-3.5	8	222	359	44	285	5.8		F6/SI	T10-3			
								7	-5.9	-4.8	0	-3.4	7	119	148	10	129	8.5		F8/SI	T1-3			
Bongombe	Sondage BA7	BA7-1157	grès FA	veine	Ca	I		3	-29.0	-29.0	2	-27.1	3	115	135	15	125	28.5		F2/SI	T4-1			

Tableau II-14 : Synthèse des données microthermométriques obtenues pour les dix échantillons étudiés. Typologie des fluides (F1-F9) et classification chronologique (T-n°).

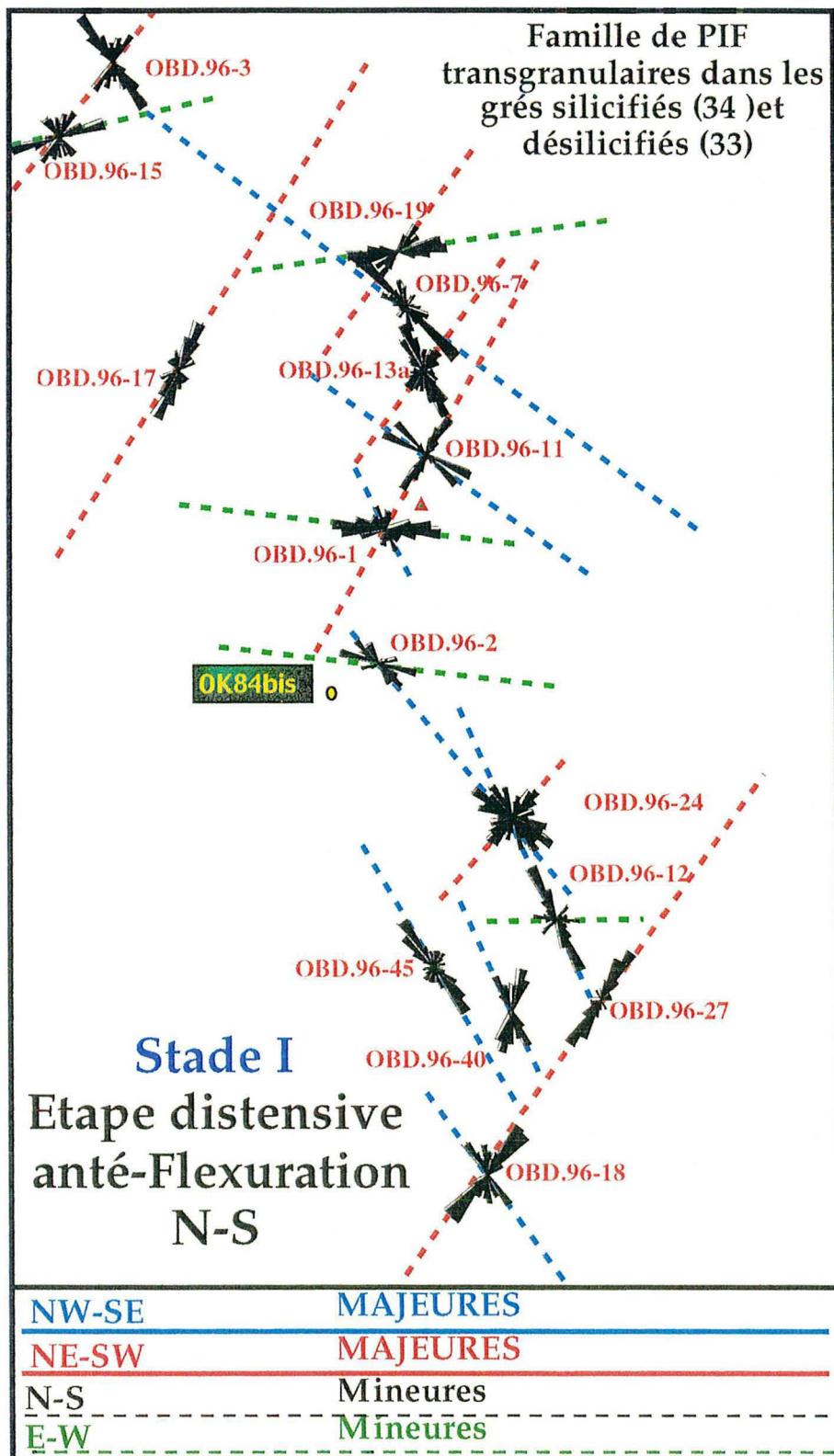


Figure II-54 : Carte microstructurale des rosaces montrant l'orientation des PIF (reliés au stade I) de type 33/34, transgranulaires dans les grès silicifiés ou désilicifiés, recoupés par la veine principale (Grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis dans la mine d'Okélobondo). Les prolongements indiquent les directions principales.

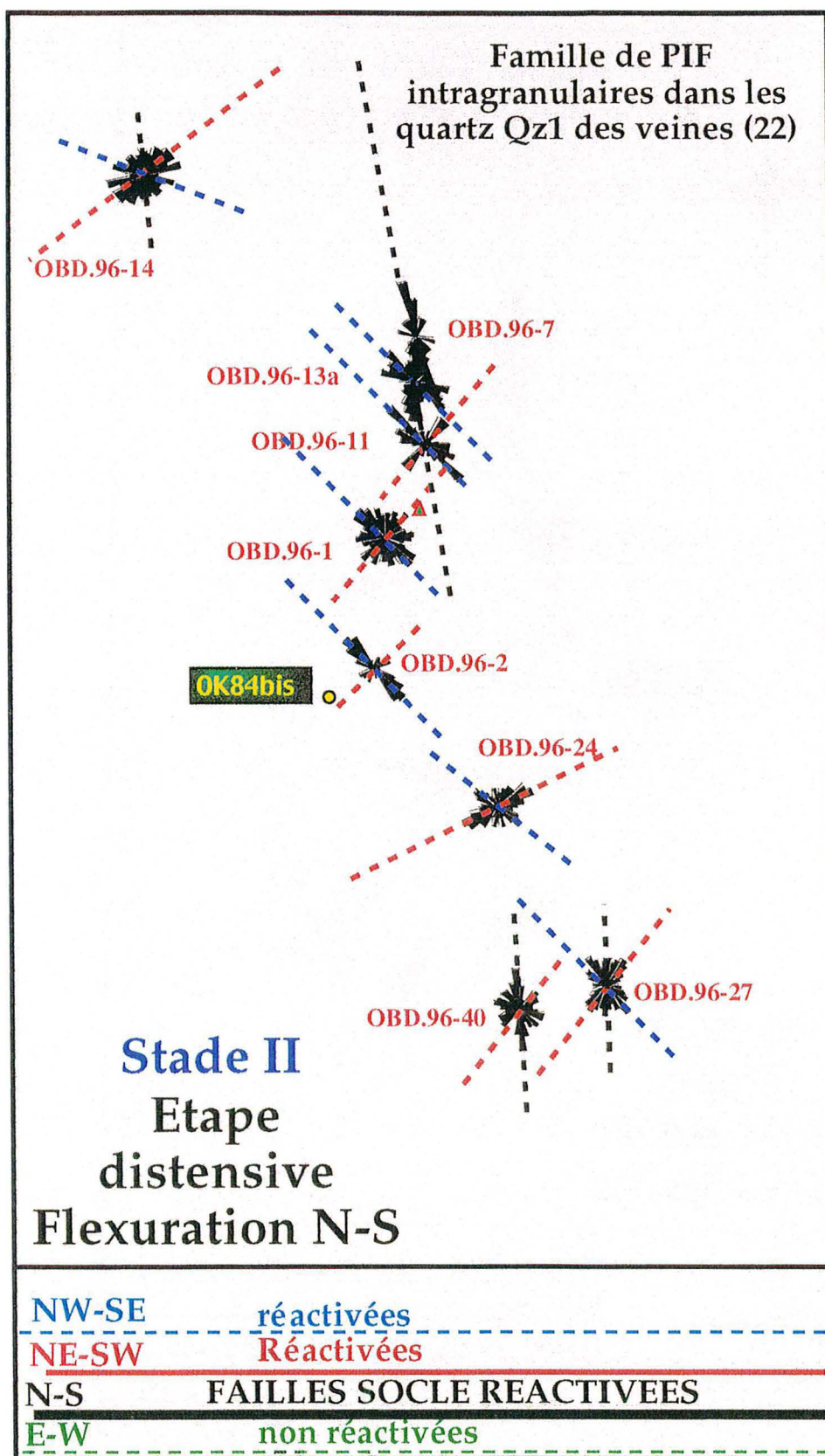


Figure II-55 : Carte microstructurale des rosaces montrant l'orientation des PIF (reliés au stade II) de type 22, intragranulaires dans les cristaux de quartz fissuraux précoces Qz1 du stade II (Grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis dans la mine d'Okélobondo). Les prolongements indiquent les directions principales.

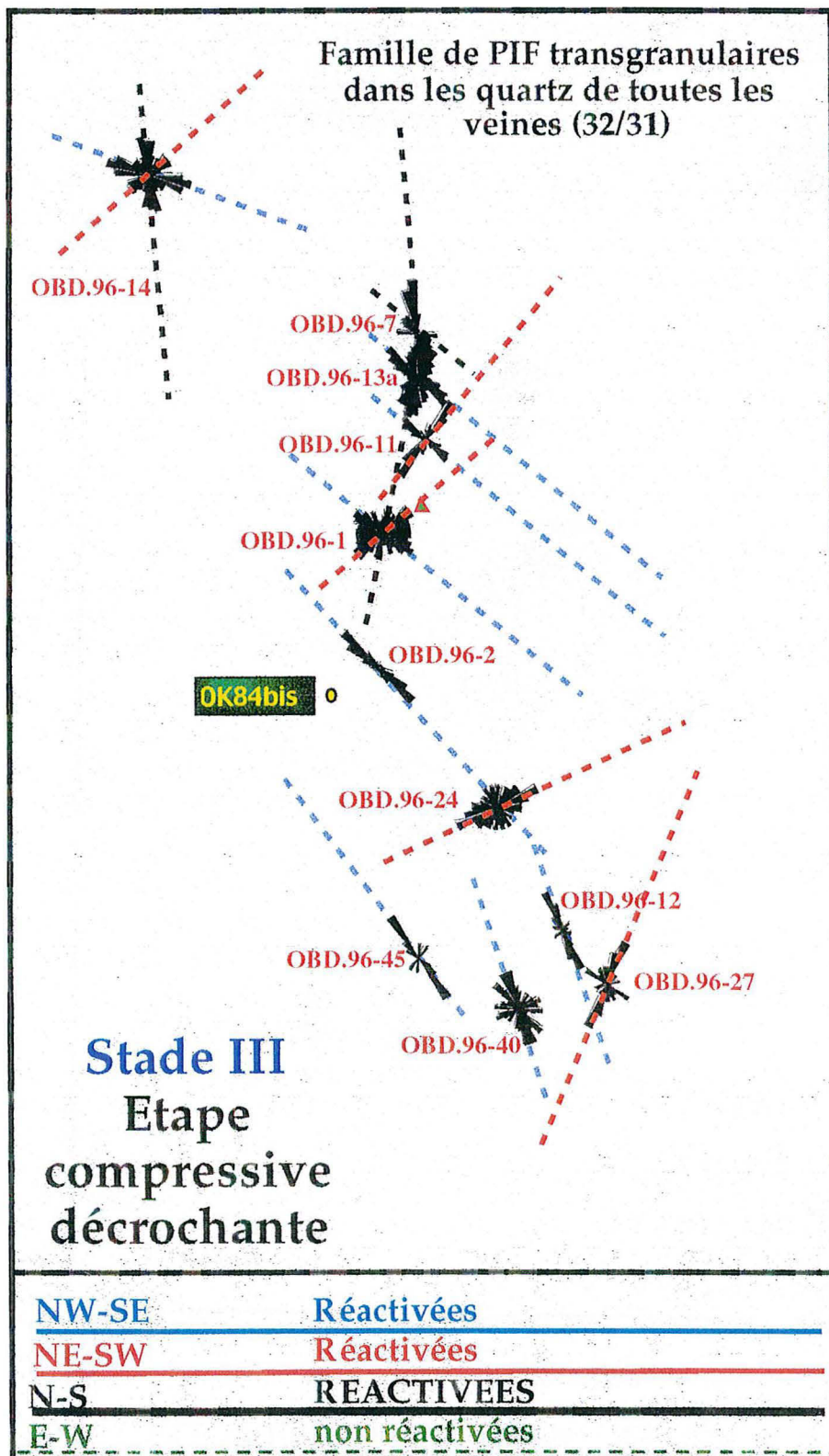


Figure II-56 : Carte microstructurale des rosaces montrant l'orientation des PIF (reliés au stade III) de type 31/32, trans-veines et grès (Grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis dans la mine d'Okélobondo). Les prolongements indiquent les directions principales.

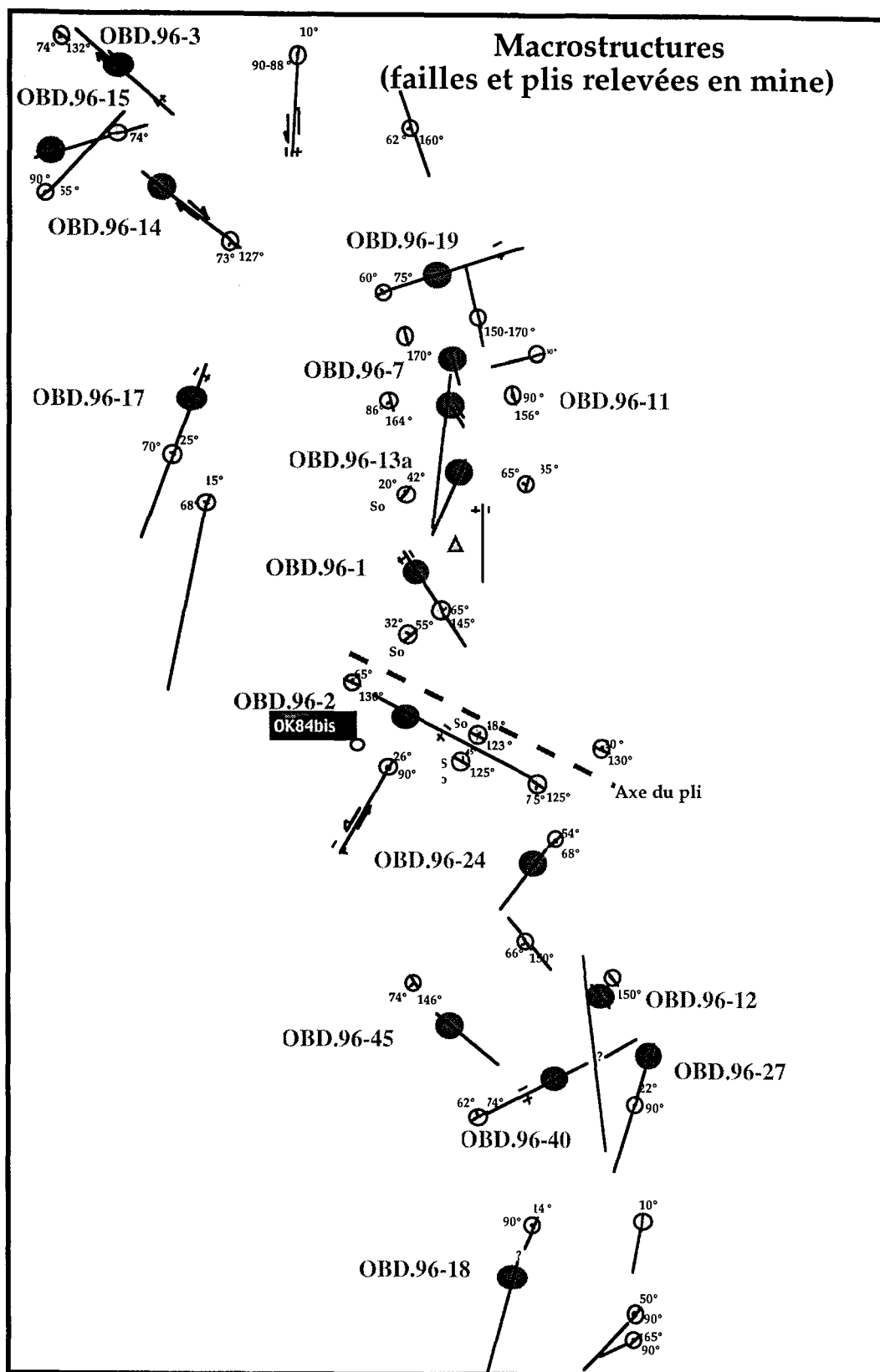


Figure II-57 : Carte des macrostructures relevées lors de la mission d'échantillonnage dans la mine d'Okélobondo dans les grès minéralisés du FA autour de la zone de réaction OK84bis.

Tous les fluides contenus dans les PIF E-W du stade I sont peu salés, d'ailleurs tous les fluides piégés dans les PIF transgranulaires des Qzd des grès appartiennent aux groupes F8 ou F7 (*Figure II-58* ; *Tableau II-15*). Dans la *Figure II-59*, les fluides salés F2 sont surtout associés aux Qz1 du stade II qu'aux Qz1 du stade I. Ces quartz précoces Qz1 du stade I contiennent des inclusions fluides primaires légèrement plus salées ($T_{fg} \approx -5^{\circ}\text{C}$) que les PIF postérieurs à celui-ci. Toutes les inclusions secondaires piégées dans les recristallisations orientées Qz1' sont peu salées mais présentent des températures relativement élevées $T_h=120-300^{\circ}\text{C}$ avec un mode à 200°C (*Figure II-60*). Elles représentent le fluide F7.

La *Figure II-61* démontre que le fluide très salé F1 a circulé dans des PIF orientés N-S et NE-SW post quartz Qz2 du stade I uniquement alors que les fluides F2, F3 et F4 ont circulé dans des PIF orientés NW-SE, N-S et NE-SW post quartz Qz2 du stade II. Les fluides peu salés F8 sont surtout associés aux PIF post Qz2 du stade I. Les fluides F6 issus du fonctionnement du réacteur sont piégés dans les inclusions primaires du Qz3 du stade II.

Enfin la *Figure II-62* montre que les fluides F9 sont associés aux calcites du stade III, alors que la calcite du stade I piége dans des fluides plus salés de type F2.

La chronologie des paléocirculations fluides est synthétisée dans le schéma de la *Figure II-63*. Les fluides peu salés F8 sont dominants lors du stade paragénetique I. La direction principale de circulation est la direction N-W ("bleu"). Pendant le second stade, les fluides F2, F3 et F4 sont plus importants et sont généralement associés aux structures N-S ou NE-SW. Ces fluides sont piégés dans les quartz Qz2 du stade II et précèdent donc la cristallisation du quartz Qz3 associé aux silicifications provoquées par le fonctionnement des réacteurs. Ces fluides sont les fluides minéralisateurs. Entre les deux stades, un fluide plus chaud F7 est associé aux recristallisations orientées. La chronologie étant obtenue, il reste à préciser les caractéristiques géochimiques de ces neuf fluides.

Temps	Types	Groupe	Mode Tfg (°C)	Mode Th (°C)	Echantillons
T0 min	IF1 Nourrissage Qd	F8*min	-5.3	103.1	* données antérieures
T0 max	IF1 Nourrissage Qd	F8*max	-0.1	188.2	* données antérieures
T1-1	PIF post Qd/SI	F8 (10)	-3	123.9	OBD.96-12
T1-2	PIF post Qd/SI	F8 (11)	-2.9	172.2	OBD.96-1c
T1-3	IF1 Qz1/SI	F8 (7)	-5.4	129.4	MP-OK-41
T2-1	PIF post Qz1/SI	F8 (4)	-2.8	150.5	OBD.96-1c
T2-2	PIF post Qz1/SI	F2 (26)	-29.8	129.2	OBD.96-1c
T2-3	PIF post Qz1/SI	F8 (6)	-3.2	159.3	OBD.96-1c
T2-4	PIF post Qz1/SI	F8 (21)	-1.5	123.3	OBD.96-22a
T2-5	PIF post Qz1/SI	F8-F9 (21)	-1.4	136.9	OBD.96-22a/12
T3-1	IF1 Qz2/SI	F1(16) F4 (2)	-52.8	106.9	OBD.96-1c
T3-2	IF1 Qz2/SI	F2-halite (8)	Sal.=28,45	100	OBD.96-1c
T3-3	IF1 Qz2/SI	F8 (14)	-3	126.1	OBD.96-1c
T4-1	PIF post Qz2/SI	F8 (22)	-2.6	137.6	OBD.96-1c
T4-2	PIF post Qz2/SI	F8 (20) F1 (2)	-2.9	129	OBD.96-1c
T4-3	PIF post Qz2/SI	F8 (11) F1 (4)	-3.2	124.8	OBD.96-1c
T4-4	IF1 Ca/SI	F2(3)	-27.1	125.1	BA.2-115,7
T5-1	PIF post Qz1'/SI	F7 (33)	-2.2	197.5	OBD.96-22a/7b/13b
T5-2	PIF post Qz1'/SI	F7 (12)	-2.4	158.5	OBD.96-22a
T5-3	PIF post Qz1'/SI	F7 (33)	-2.5	191	OBD.96-22a
T6-1	PIF post Qd/SII	F8 (6) F7 (1)	-2.7	152.6	OBD.96-7b
T6-2	PIF post Qd/SII	F7 (5)	-2	228	OBD.96-13b
		F8 (7)	-3	162.9	OBD.96-7b
T6-3	PIF post Qd/SII	F7 (5)	-2	208.6	OBD.96-13b
T7	IF1 Qz1/SII	F2 (5)	-29.4	116	OBD.96-2a
T8-1	PIF post Qz1/SII	F2 (5)	-29.8	108.6	OBD.96-2a
T8-2	PIF post Qz1/SII	F8 (5)	-2	165.3	OBD.96-2a
T8-3	PIF post Qz1/SII	F2 (15)	-30.3	112.1	OBD.96-2a
T8-4	PIF post Qz1/SII	F2 (14)	-27.8	102.7	OBD.96-2a
T9-1	PIF post Qz2/SII	F2 (17)	-34.5	129	OBD.96-22a
T9-2	PIF post Qz2/SII	F4 (8)	-9.1	156	OBD.96-2a
T9-3	PIF post Qz2/SII	F2-3 (41) F8(17)	-25.9	137.3	OBD.96-22a/2a
			-1.9	158.3	OBD.96-22a
T9-4	PIF post Qz2/SII	F3 (11) F8(3)	-21.7	125.4	OBD.96-22a
			-2.4	160.7	OBD.96-22a
T10	IF1 Qz3/SII	F6 (3)	-2.9	287.7	OBD.96-7b
T10/2	IF1 Qz3/SII	F6 (5)	-5.4	391.3	FOD
T10/3	IF1 Qz3/SII	F6 (8)	-3.5	285.3	MP-OK-48
T10*min	IF1 Qzréacteurs	F6**min	-6.3	267.8	** données antérieures
T10*max	IF1 Qzréacteurs	F6**max	-0.5	547.6	** données antérieures
T10**min	IF1 Apatites	F5***min	-22.9	166.4	*** données antérieures
T10**max	IF1 Apatites	F5***max	-6.6	332	*** données antérieures
T11	IF1 Ca/SIII	F8-F9 (14)	-1	122.7	OBD.96-2a

() nombre d'inclusions

* données microthermométriques (OPENSHAW *et al.*, 1978 ; GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a ; LEDEE, 1989 ; SAVARY, 199

** données microthermométriques (OPENSHAW *et al.*, 1978 ; SAVARY, 1995)

*** données microthermométriques (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a ; LEDEE, 1989 ; SAVARY, 1995)

Tableau II-15 : Classification chronologique des inclusions fluides et caractéristiques microthermométriques utilisées pour le tracé des isochores dans la reconstruction P-T.

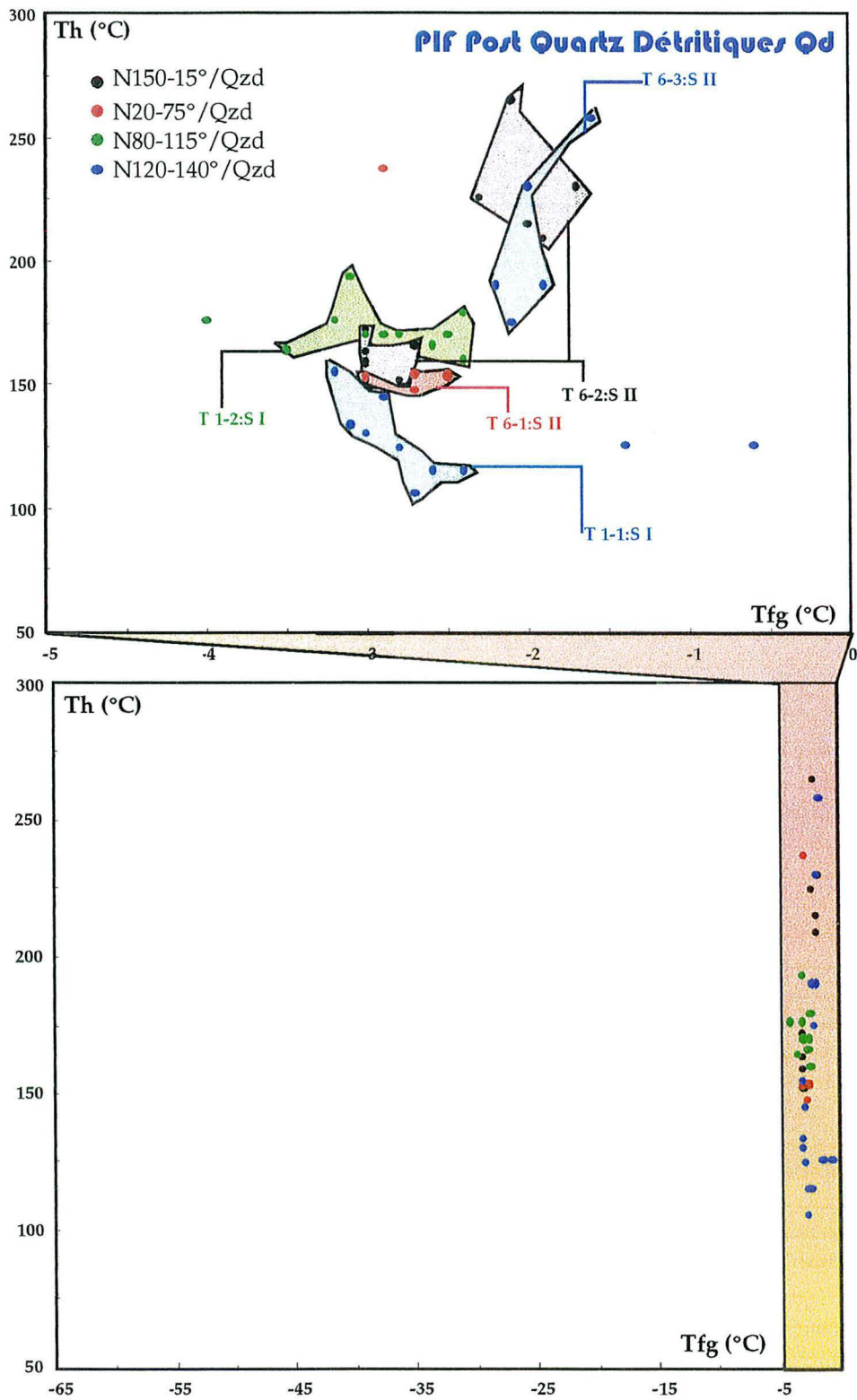


Figure II-58 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h , °C) et des températures de fusion de la glace (T_{fg} , °C) des inclusions fluides secondaires des PIF 33 et 34 étudiées dans les quartz détritiques Qzd des grès. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénétiques I-II-III.

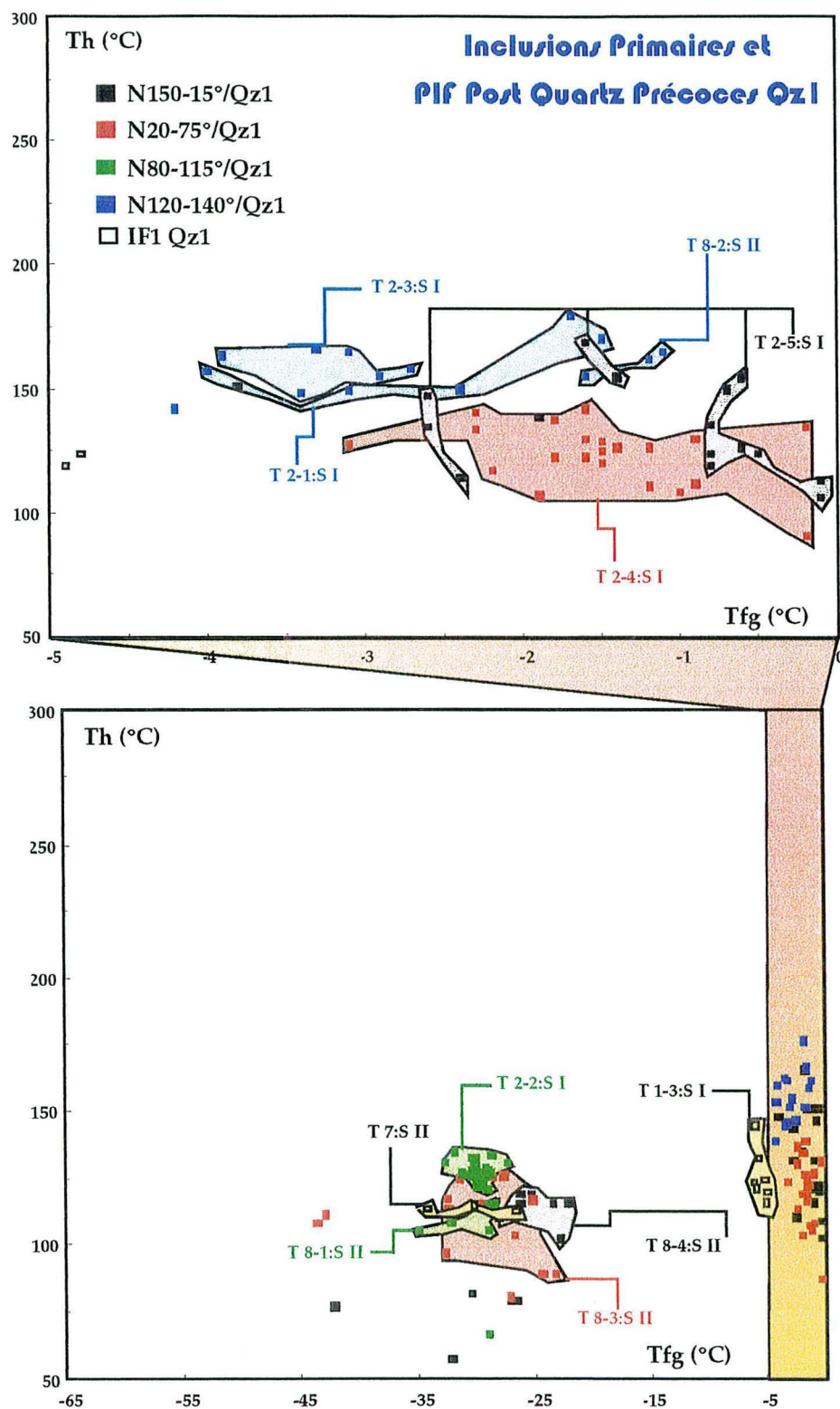


Figure II-59 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h , °C) et des températures de fusion de la glace (T_{fg} , °C) des inclusions fluides primaires IF1 et secondaires des PIF 22 et 32 étudiées dans les quartz précoces fissuraux Qz1. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragénétiques I-II-III.

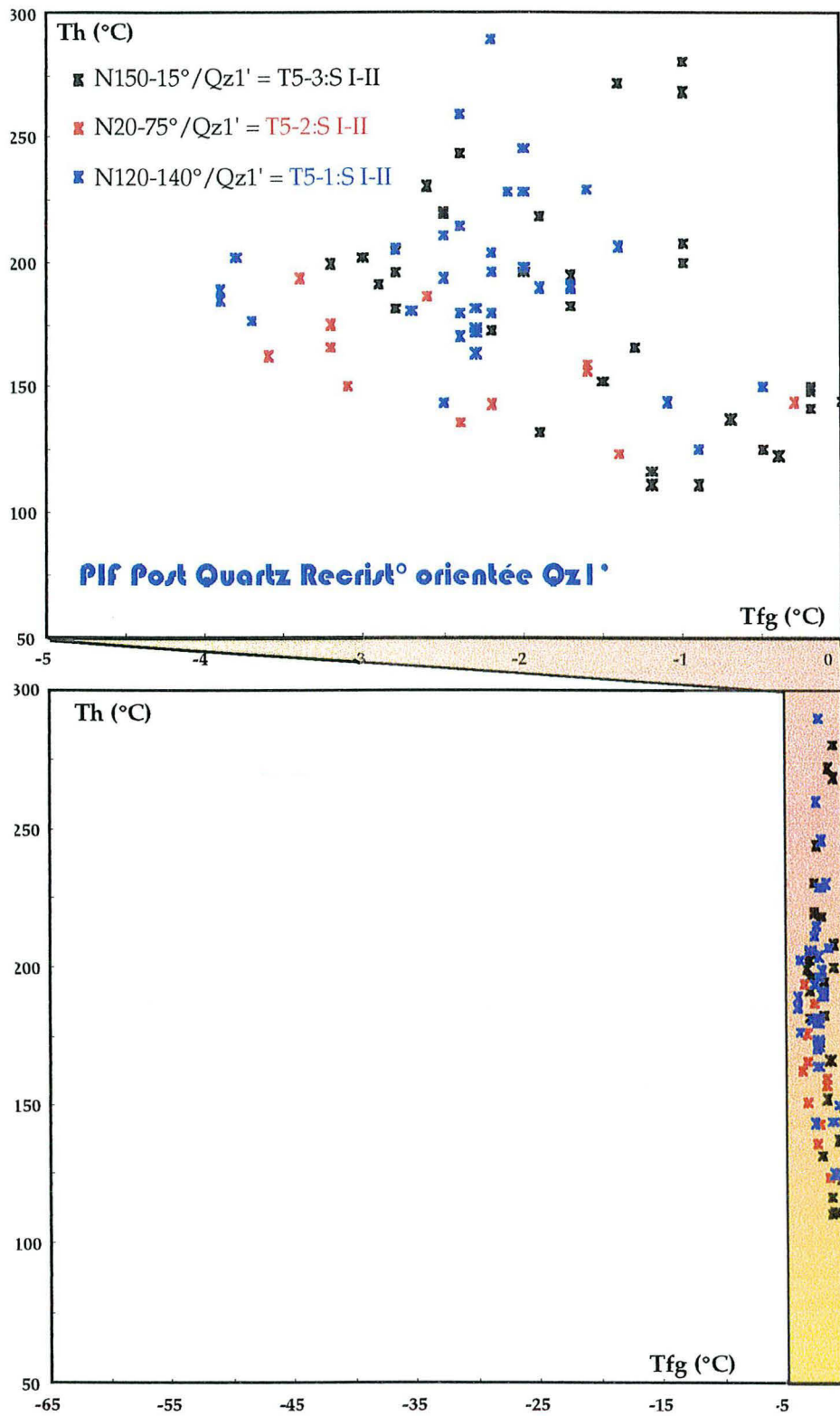


Figure II-60 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h , °C) et des températures de fusion de la glace (T_{fg} , °C) des inclusions fluides secondaires des PIF 11/12/13/14 étudiées dans les quartz des recrystallisations orientées $Qz1'$. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques $T-n^\circ$ rattachées aux stades paragénétiques I-II-III.

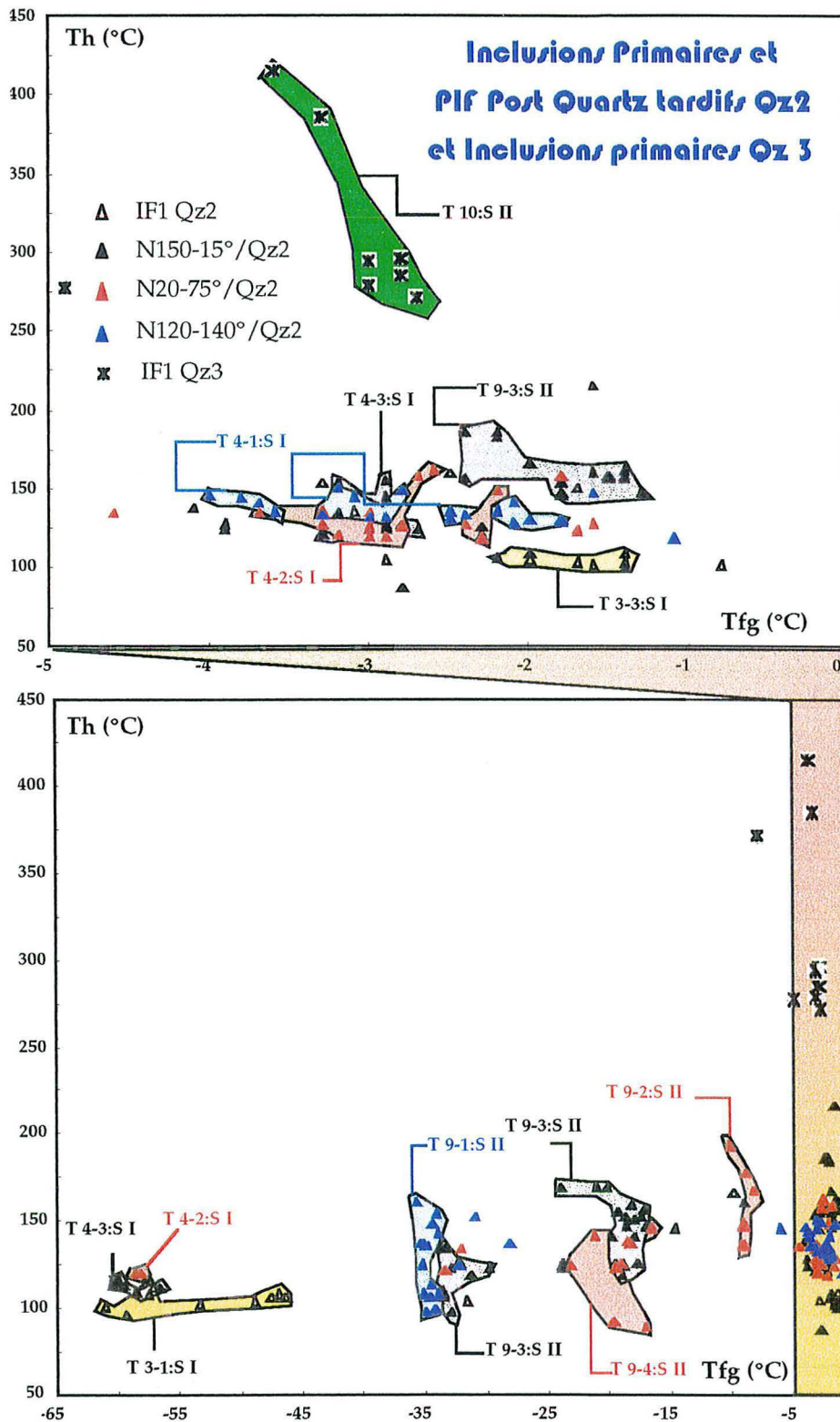


Figure II-61 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h , °C) et des températures de fusion de la glace (T_{fg} , °C) des inclusions fluides primaires IF1 et secondaires des PIF 31 étudiées dans les quartz tardifs fissuraux Qz2 et Qz3. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragéométriques I-II-III.

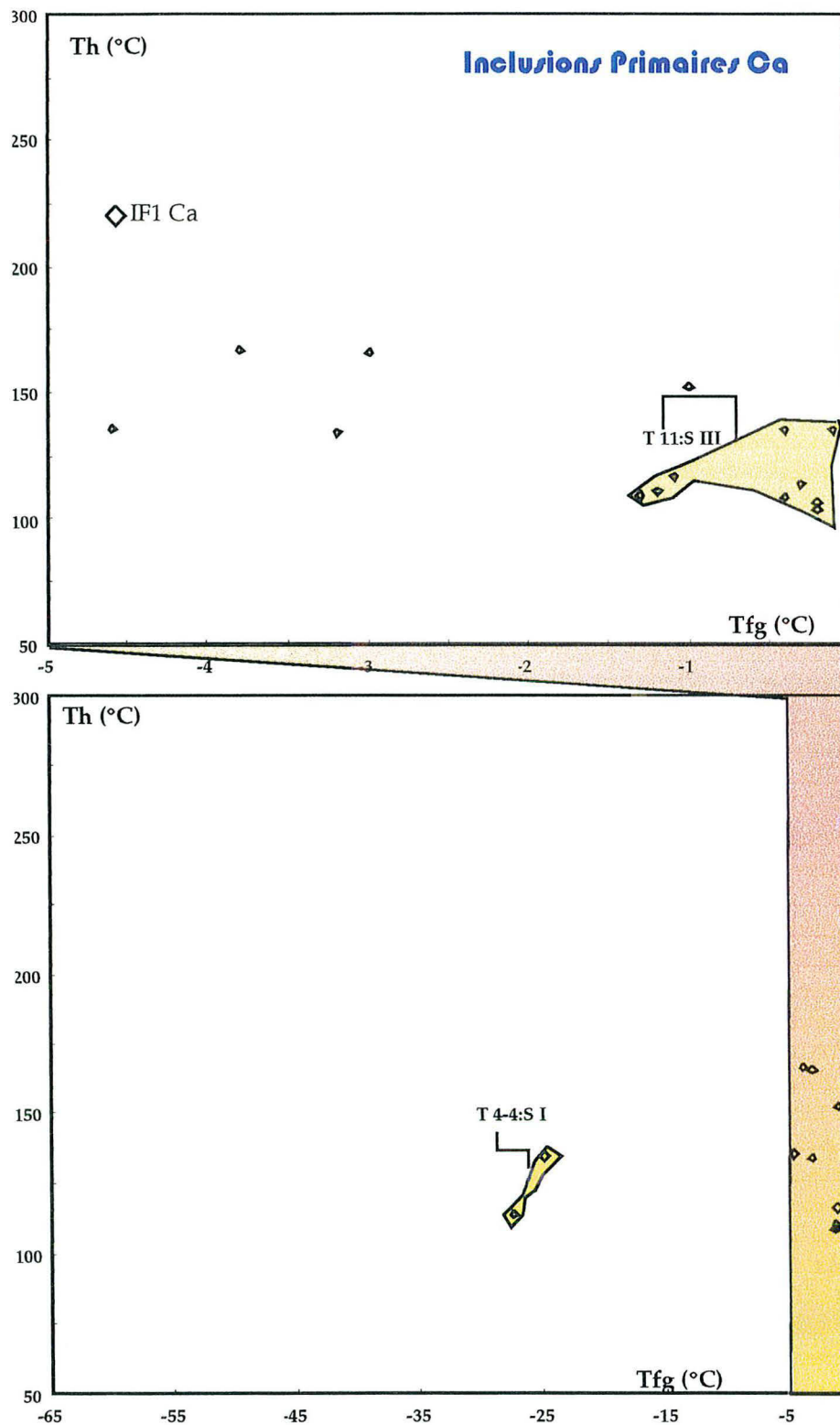


Figure II-62 : Distribution des températures d'homogénéisation (T_h , °C) et des températures de fusion de la glace (T_{fg} , °C) des inclusions fluides primaires IF1 étudiées dans les calcites fissurales Ca. Les différentes populations correspondent aux distinctions chronologiques T-n° rattachées aux stades paragéométriques I-II-III.

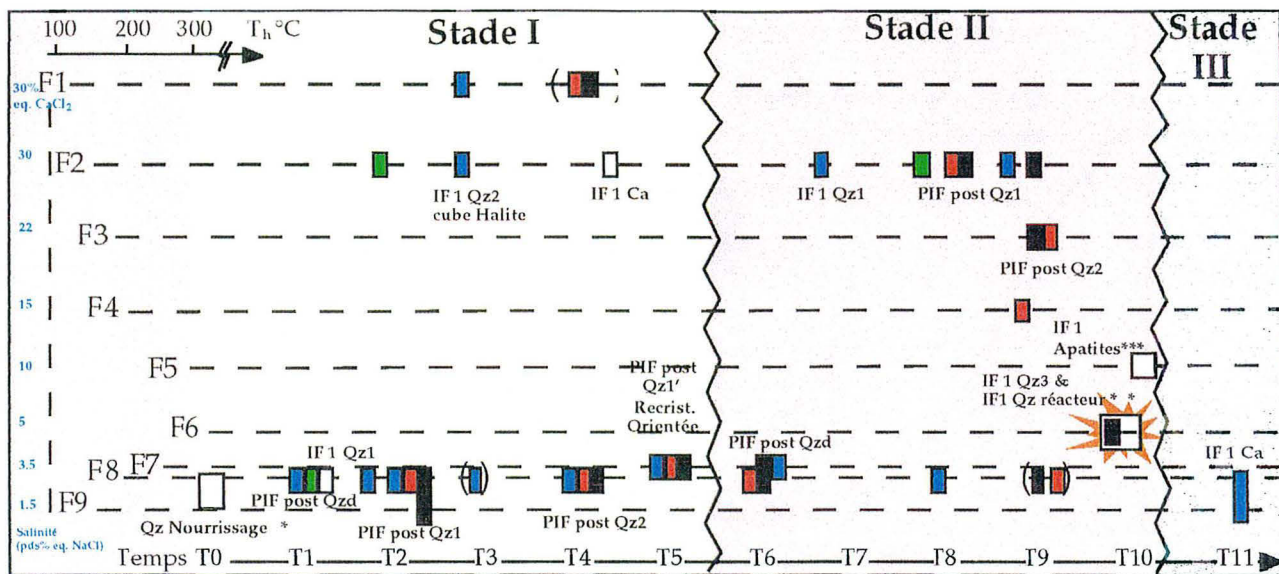


Figure II-63 : Schéma chronologique (T0 à T11) montrant les relations entre : (1) la nature des paléocirculations fluides (F1-F9, salinité, température minimale de piégeage T_h), (2) les stades paragenétiques I-II-III, (3) les types de minéraux Qzd, Qz1, Qz1', Qz2, Qz3 et Ca hôtes des inclusions et (4) les directions des structures vecteurs des circulations fluides (codées selon les quatre systèmes de couleur). Les symboles *, ** et *** font référence aux données antérieures citées dans le Tableau II-15.

VII:4. Géochimie des inclusions fluides

La microthermométrie a permis de déterminer les caractéristiques de salinité et de température minimale de piégeage des neuf fluides. Avec les dix mêmes lames épaisses, plusieurs techniques microspectroscopiques (Micro-Raman, LA-OES et Micro-FT-IR) ont été mises en œuvre ponctuellement sur des inclusions fluides afin de préciser le contenu géochimique de chaque phase (vapeur, liquide et solide).

VII:4:1. Composition de la phase vapeur

L'analyse de la composition en gaz par microspectroscopie Raman a été effectuée dans la bulle de vapeur de plusieurs inclusions des neuf types de fluides mis en évidence en microthermométrie. Les mesures antérieures de DUBESSY *et al.* (1988) ont mis en évidence des inclusions à H₂ et à H₂-O₂ et celles de SAVARY (1995), des inclusions à H₂ et O₂. Des traces de CH₄ avaient été détectées par ces auteurs. Le nouveau Micro-Raman MOLE-LABRAM possédant un seuil de détection beaucoup plus bas, il a été jugé utile d'identifier de façon certaine les composés gazeux présents en faible quantité. Le principe ainsi que les conditions analytiques de la microsonde Raman sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:4*).

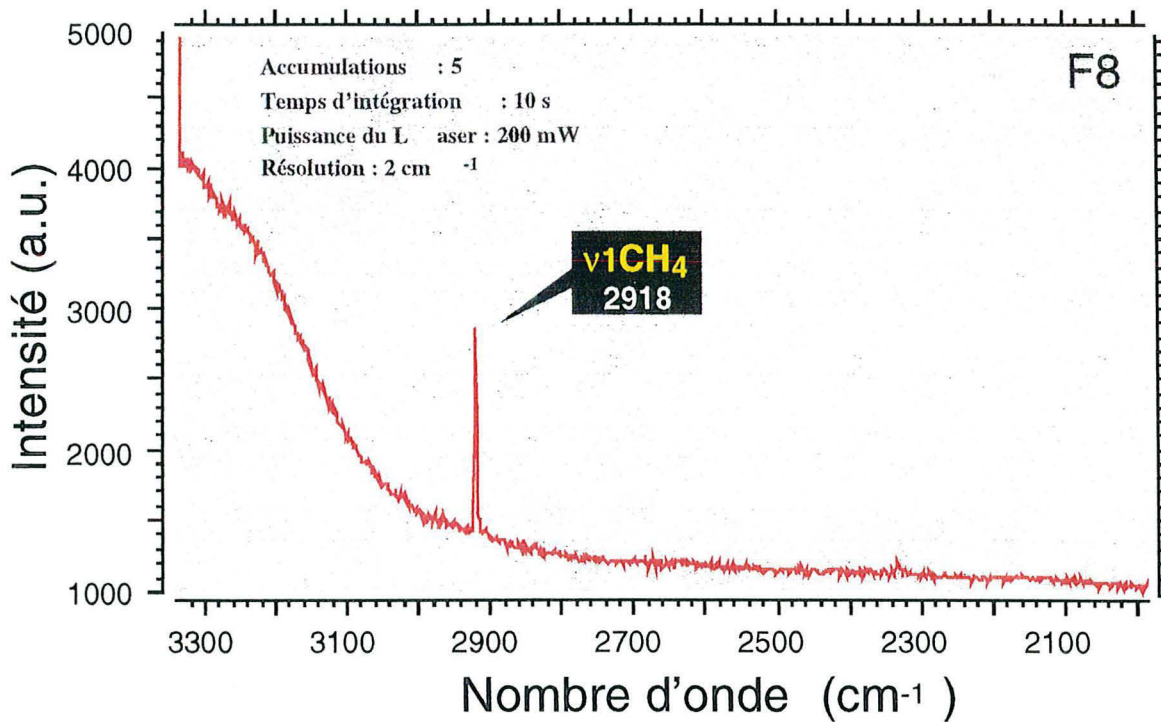


Figure II-64 : Spectre Raman montrant la présence de traces de CH₄ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse IF1 (A) ($T_{fg} = -5.7^{\circ}\text{C}$ et $T_{fr} = 125^{\circ}\text{C}$) piégée dans un quartz Qz1 de l'échantillon MP-OK-41 (groupe F8). Il faut noter l'absence de CO₂, N₂, H₂, O₂ et de C₂H₆.

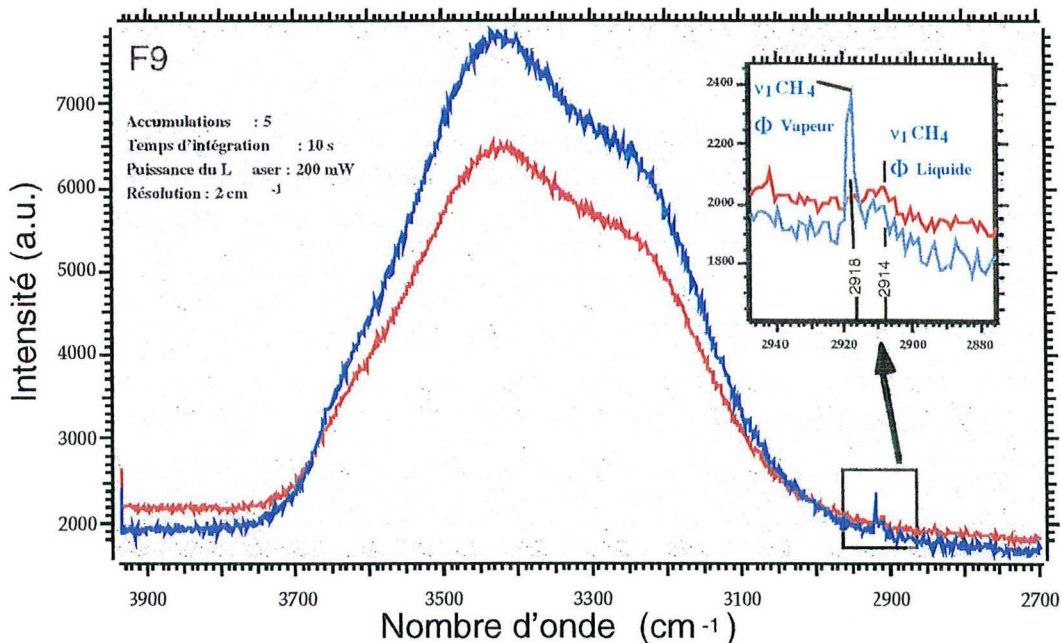


Figure II-65 : Spectres Raman montrant la présence de CH₄ dans la phase vapeur (en bleu) et dans la phase liquide (en rouge) d'une inclusion fluide secondaire (PIF N150°) essentiellement aqueuse IF1 (A) ($T_{fg} = -0.8^{\circ}\text{C}$ et $T_{fr} = 119^{\circ}\text{C}$, $Cl = 0,5\text{ m}$) piégée dans un quartz Qz1 (groupe F9) de l'échantillon OBD.96-22a.

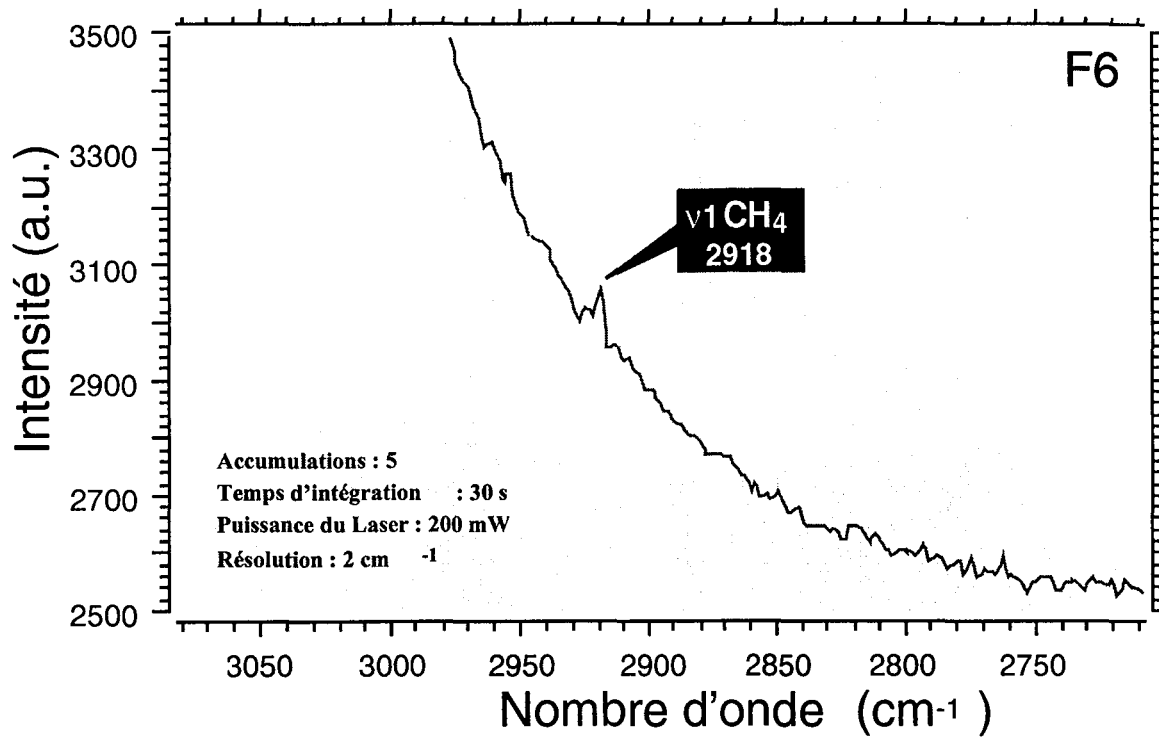


Figure II-66 : Spectre Raman montrant la présence de traces de CH₄ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse IF1 (A) ($T_{fr}=-3.6^{\circ}\text{C}$ et $T_h=416^{\circ}\text{C}$) piégée dans un quartz Qz3 de l'échantillon FOD (groupe F6). Il faut noter l'absence de CO₂, N₂, H₂, O₂ et de C₂H₆.

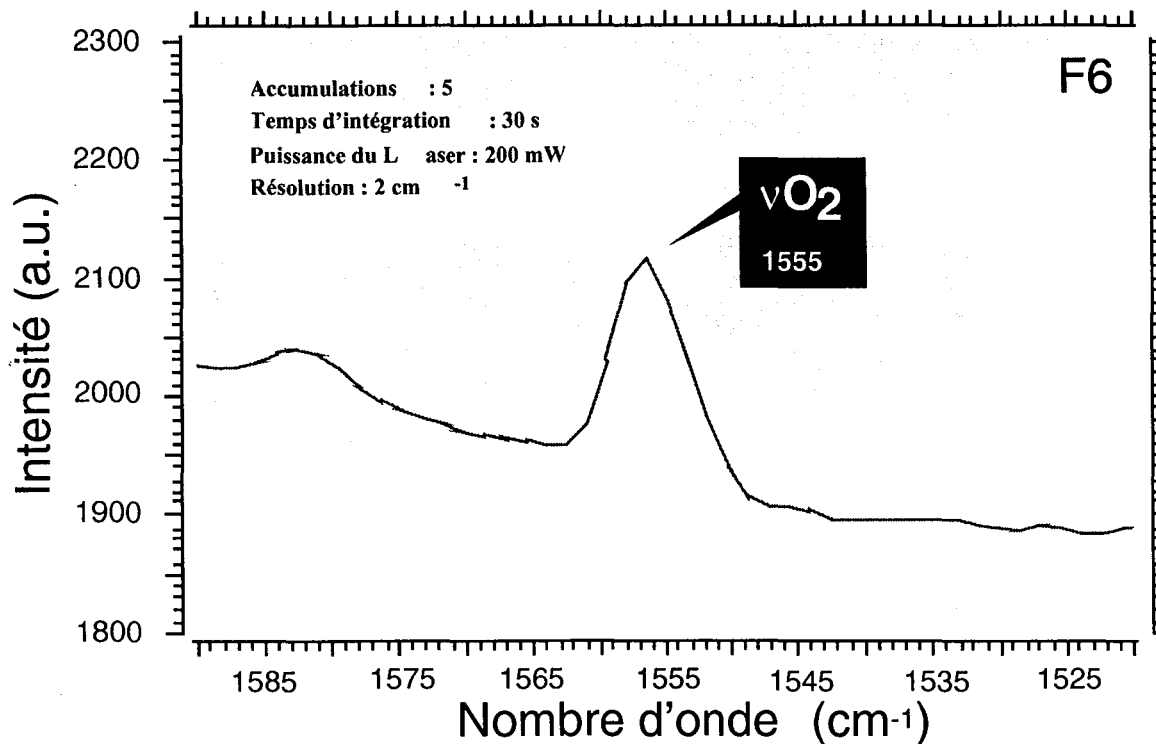


Figure II-67 : Spectre Raman montrant la présence de traces d'O₂ dans la phase vapeur d'une inclusion fluide IF1 (B) ($T_{fr}=-7.8^{\circ}\text{C}$ et $T_h=372^{\circ}\text{C}$) piégée dans un quartz Qz3 de l'échantillon FOD (groupe F6). Il faut noter l'absence de CO₂, N₂, H₂ et de C₂H₆.

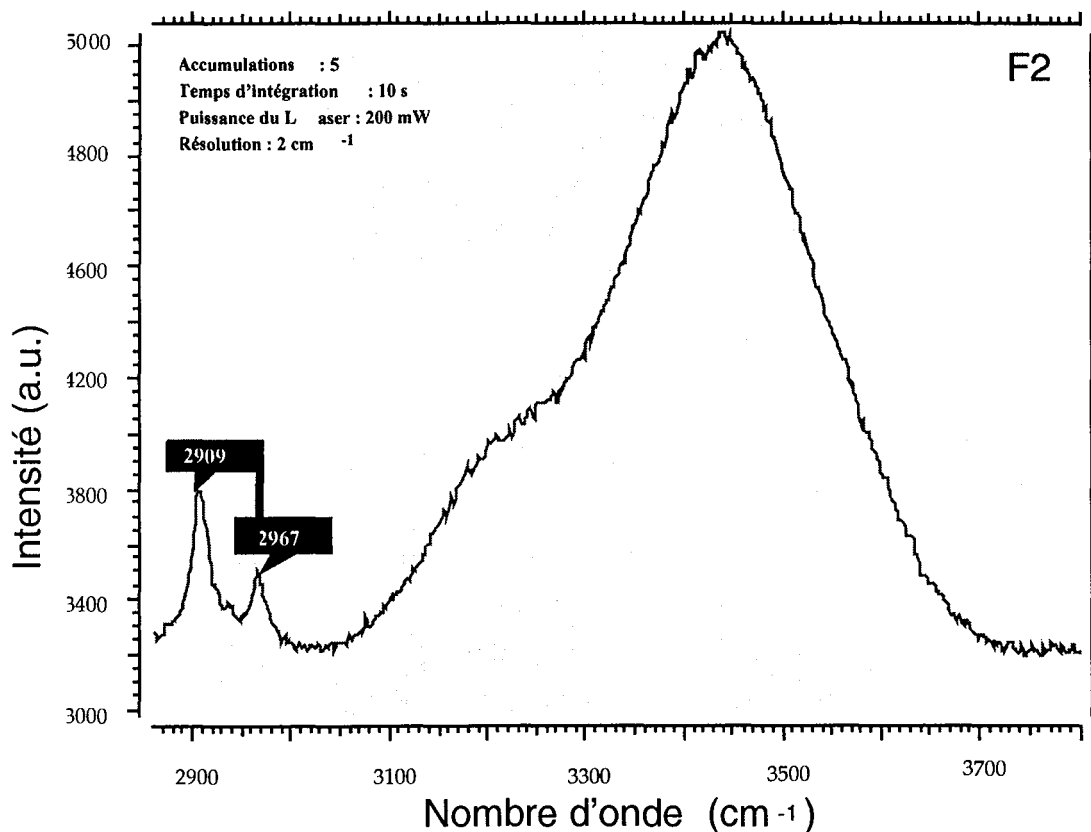


Figure II-68 : Spectre Raman montrant la présence d'hydrocarbures autres que le méthane et l'éthane dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse ($T_R = -26^\circ\text{C}$ et $T_h = 115^\circ\text{C}$) piégée dans un quartz Qz2 de l'échantillon FOD (groupe F2). Il faut noter l'absence de CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 et de C_2H_6 ainsi qu'une forte déformation du massif de l'eau démontrant une forte teneur en Cl (>6 m) dans la phase liquide adjacente.

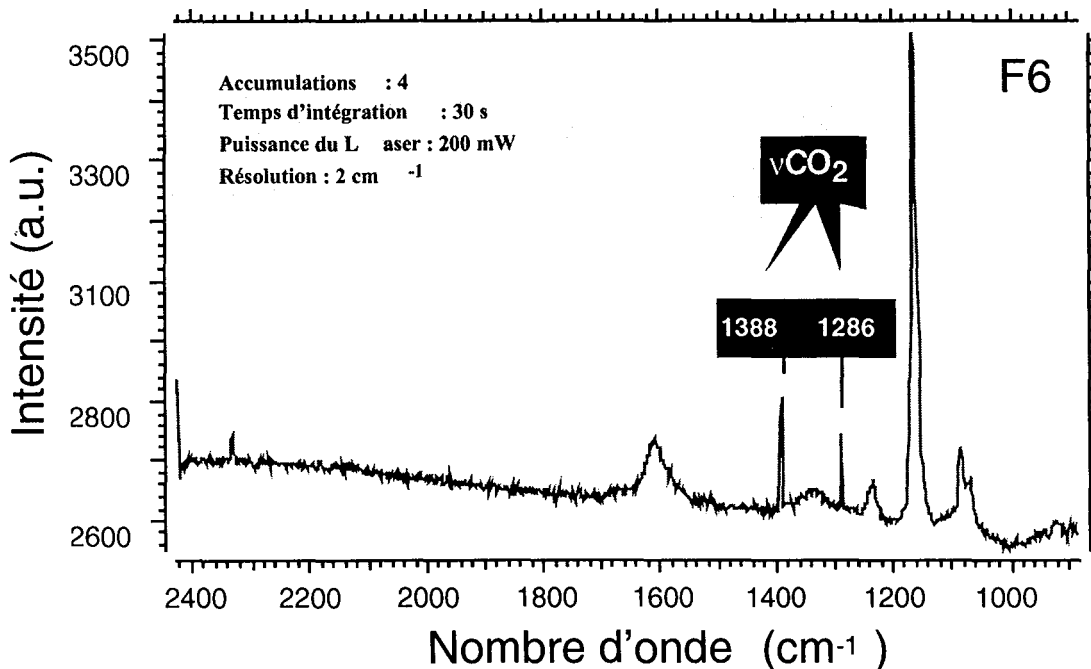


Figure II-69 : Spectre Raman montrant la présence de CO_2 dans la phase vapeur d'une inclusion fluide aqueuse IF1 (A) ($T_R = -2.7^\circ\text{C}$ et $T_h = 272^\circ\text{C}$) piégée dans un quartz Qz3 de l'échantillon MP-OK-48 (groupe F6). Il faut noter l'absence de N_2 , H_2 , O_2 et de C_2H_6 .

Les six spectres présentés démontrent : (1) la présence de traces parfois importantes de dioxygène (*Figure II-67*), de méthane (*Figure II-66*) et de dioxyde de carbone (*Figure II-69*) dans les fluides F6 liés au fonctionnement des réacteurs, (2) la présence de traces de méthane dans les fluides peu salés F8 (*Figure II-64*) et F9 ; il faut souligner la présence de CH₄ dans les phases liquide et vapeur du fluide F9 (*Figure II-65*) et (3) la présence de composés hydrocarbonés autres que l'éthane ou le méthane dans le fluide salé F2 (*Figure II-68*) ; la forte déformation du massif de l'eau de ce spectre est causée par une forte concentration en Cl dans la phase liquide de ce fluide F2 (*cf. VII:4:2:1.*).

VII:4:2. Composition de la phase liquide

Les phases liquides de chaque groupe de fluide (F1 à F9) ont été caractérisées sur le plan qualitatif et quantitatif (concentrations relatives et absolues) en cations et anions majeurs, et uniquement sur le plan qualitatif en composés hydrocarbonés. Le détail des techniques utilisées (LA-OES, Micro-Raman, Micro-FT-IR et Crush-leach) est exposé dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. II:4-5-6.*).

VII:4:2:1. Caractérisation ionique (chlorinité, rapports cationiques, teneurs anioniques)

* *La chlorinité*

Une forte chlorinité du fluide conduit à la déformation du massif de l'eau dans le spectre Raman (LHOMME *et al.*, 1999 ; *cf. Annexes Analytiques II:4:4.*). Ce phénomène, calibré au CREGU, a été utilisé pour évaluer les concentrations en Cl de chaque fluide. Les inclusions analysées (en collaboration avec T. LHOMME et J. DUBESSY) ont été choisies parmi celles précédemment étudiées en microthermométrie et selon des critères imposés par l'analyse destructive LA-OES qui a suivi. Les résultats sont reportés dans le *Tableau II-16*.

Les concentrations en Cl augmentent progressivement avec la salinité des fluides depuis 0,5 moles/kg d'eau (m) pour F9 jusqu'à 5,8 m pour F3. Les fluides plus salés F1 et F2 présentent une très forte molalité en Cl, supérieure à 6 m, mais elle n'a pas pu être déterminée plus précisément, la calibration n'étant pas effectuée pour des salinités aussi fortes.

Afin de : (1) tester la cohérence entre salinité et molalité en Cl et (2) recalculer les teneurs ioniques absolues, les rapports cationiques du fluide contenu dans les inclusions ont été ensuite mesurés par micro-spectroscopie d'émission optique après ablation laser (LA-OES).

Types d'inclusions	Inclusions	Teut. (°C)	Tfg (°C)	Th (°C)	Groupe	Molalité Cl (moles /kg eau)	Spectre LAOES
FIP post Qz2 N15°	F1-3-2/1c	n.v.	-56.4	n.v.	F1	>6	Figure II-15
IF 1 Qz2	F1-10-2/1c	-83.7	-58	110.2	F1	>6	
IF 1 Qz2	F1-11-2/1c	-89	-56.7	112.6	F1	>6	
IF 1 Qz2	F1-12-2/1c	-92.9	-56.9	116	F1	>6	
FIP post Qz1 N45°	F2-10-1a/2a	-59.6	-32.2	117.2	F2	>6	
FIP post Qz1 N45°	F2-13-1a/2a	n.v.	n.v.	n.v.	F2	>6	
FIP post Qz1 N15°	F2-5-1b/2a	-45	-25.1	122.5	F2	>6	
FIP post Qz1 N15°	F2-4-1b/2a	-45.2	-26.1	118.5	F2	>6	
FIP post Qz1 N30°	F2-2-1c/2a	-56.3	n.v.	n.v.	F2	>6	
FIP post Qz1 N30°	F2-4-1c/2a	-56.3	-25	117.3	F2	>6	
FIP post Qz2 N165°	F3-3-4a/22a	-55.6	-23.9	125.6	F3	5.8	Figure II-15
FIP post Qz2 N165°	F3-12-4a/22a	n.v.	-16	n.v.	F3	3.3	
FIP post Qz2 N165°	F3-16-4a/22a	-46.7	-17.5	153.6	F3	3.7	
FIP post Qz2 N25°	F4-10-2b/2a	n.v.	-9.2	137.6	F4	2.3	Figure II-15
FIP post Qz2 N25°	F4-7-2b/2a	n.v.	-10.2	193.8	F4	2.5	
FIP post Qz2 N25°	F4-5-2b/2a	n.v.	-9	n.v.	F4	2.3	
IF 1/Apatite	F5-1/ Ap SF84	n.v.	-12.5	332	F5	n.d.	
IF 1 Qz3	F6-6-2/7b	n.v.	-2.8	297	F6	n.d.	
FIP post Qd N140°	F7-10-5/13b	n.v.	-1.9	209	F7	n.d.	Figure II-15
FIP post Qd N140°	F7-11-5/13b	n.v.	-2	215	F7	1	
FIP post Qd N140°	F7-13-5/13b	n.v.	-2	n.v.	F7	n.d.	
FIP post Qd N140°	F7-6-5/13b	n.v.	-1.9	190	F7	n.d.	
FIP post Qz1 N50°	F8-23-1a/22a	n.v.	-1.3	129.3	F8	2	Figure II-15
FIP post Qz1 N50°	F8-24-1a/22a	n.v.	-1.2	126	F8	1	
FIP post Qz1 N50°	F8-21-1a/22a	n.v.	-0.9	129.8	F8	1	
FIP post Qz1 N150°	F9-10-3a/22a	n.v.	-0.2	150.9	F9	0.5	Figure II-15
FIP post Qz1 N150°	F9-6-3a/22a	n.v.	-0.4	123.4	F9	0.5	
FIP post Qz1 N150°	F9-14-3a/22a	n.v.	-0.8	119.2	F9	0.5	
FIP post Qz1 N150°	F9-17-3a/22a	n.v.	-1.7	195.2	F9	0.4	
FIP post Qz1 N150°	F9-17-3a/22a	n.v.	-1.7	195.2	F9	0.4	

Tableau II-16 : Molalités en Cl déduites de l'analyse spectrale Micro-Raman de la déformation du massif de l'eau sur les inclusions fluides représentatives des neuf groupes de fluides F1 à F9 caractérisés en microthermométrie. Correspondance avec les spectres LA-OES enregistrés sur les mêmes inclusions. n.d. : non déterminé.

*** Les rapports cationiques évalués en microanalyse LA-OES et les teneurs cationiques calculées avec la chlorinité et la salinité**

L'analyse (en collaboration avec C. FABRE et M.C. BOIRON) de la composition en cations Na, Ca, K et Li a été effectuée sur les inclusions fluides caractéristiques des neuf groupes de fluides mis en évidence. Elles ont été sélectionnées selon des critères importants pour garantir un effet maximum du tir laser et de la formation du plasma (c'est à dire une quantité de matière excitée maximum, sans interférences avec des objets autres que la phase liquide de l'inclusion). Par conséquent, seules les inclusions les plus grandes, de forme peu allongée plutôt ovoïde, sans pincements, situées au plus près de la surface du quartz, ne contenant pas de solides et quand

c'était possible, les plus éloignées d'autres inclusions fluides, dans un minéral hôte très limpide (souvent le quartz Qz2) ont été analysées.

Plusieurs tirs (entre cinq et douze) sont nécessaires pour vider l'inclusion de tout son contenu. Les spectres enregistrés pour chaque fluide correspondent au tir dont la réponse signal/bruit est la meilleure (*Figure II-70*). Les intensités des pics correspondants au Na, K, Li et Ca sont enregistrées, les rapports d'intensité sont calculés et corrigés de la calibration. Des rapports molaires et massiques sont alors obtenus. Une moyenne est calculée sur tous les tirs effectués. Ensuite, les résultats sont comparés d'une inclusion à l'autre avant d'être présentés dans les *Tableaux R-45 à R-51* du chapitre Résultats (*cf. V*) pour les neuf fluides, excepté F5 dont le minéral hôte, l'apatite ne permet pas cette analyse. Les pics non indexés sur la *Figure II-70* correspondent au Si.

La *Figure II-70* montre que les fluides salés F1 à F4 contiennent Na, Ca et Li excepté F3 qui ne contient pas de Li. Les fluides peu salés F6, F7, F8-F1 ne contiennent pratiquement que du Na. Les rapports cationiques Na/Ca calculés diminuent régulièrement entre F9 et F1 depuis 24 jusqu'à 0,8. Ceci signifie que F1 contient plus de Ca que de Na, en accord avec les résultats microthermométriques donnant une salinité de 30 pds%eq. CaCl₂ pour F1. Le rapport Na/Li ne varie pas régulièrement mais il reste cependant inférieur à 4 pour les fluides salés F1, F2 et F4 alors qu'il est plus élevé pour les fluides peu salés.

Sur la *Figure II-71*, il apparaît que les paléofluides d'Okelobondo présentent des rapports Na/Li et Na/Ca très faibles par rapport aux fluides actuels de référence pour lesquels on dispose d'analyses détaillées (compilation M.C. BOIRON) notamment : (1) des fluides hydrothermaux intragranitiques (MICHARD, 1990) ou (2) des fluides profonds de bassins pétroliers (CARPENTER *et al.*, 1974 ; KHARAKA *et al.*, 1987). Les fluides les plus salés d'Okélobondo possèdent des rapports Na/Ca les plus bas, similaires à ceux des fluides de bassins pétroliers. Les rapports Na/Li sont atypiques car très faibles. Seuls les fluides profonds du graben du Rhin (PAÛWELS *et al.*, 1993) indiquent des rapports Na/Li aussi bas. Les fluides F6 liés au fonctionnement des réacteurs présentent des rapports Na/Ca plus faibles et des rapports Na/Li plus élevés que les fluides peu salés F8 et F9.

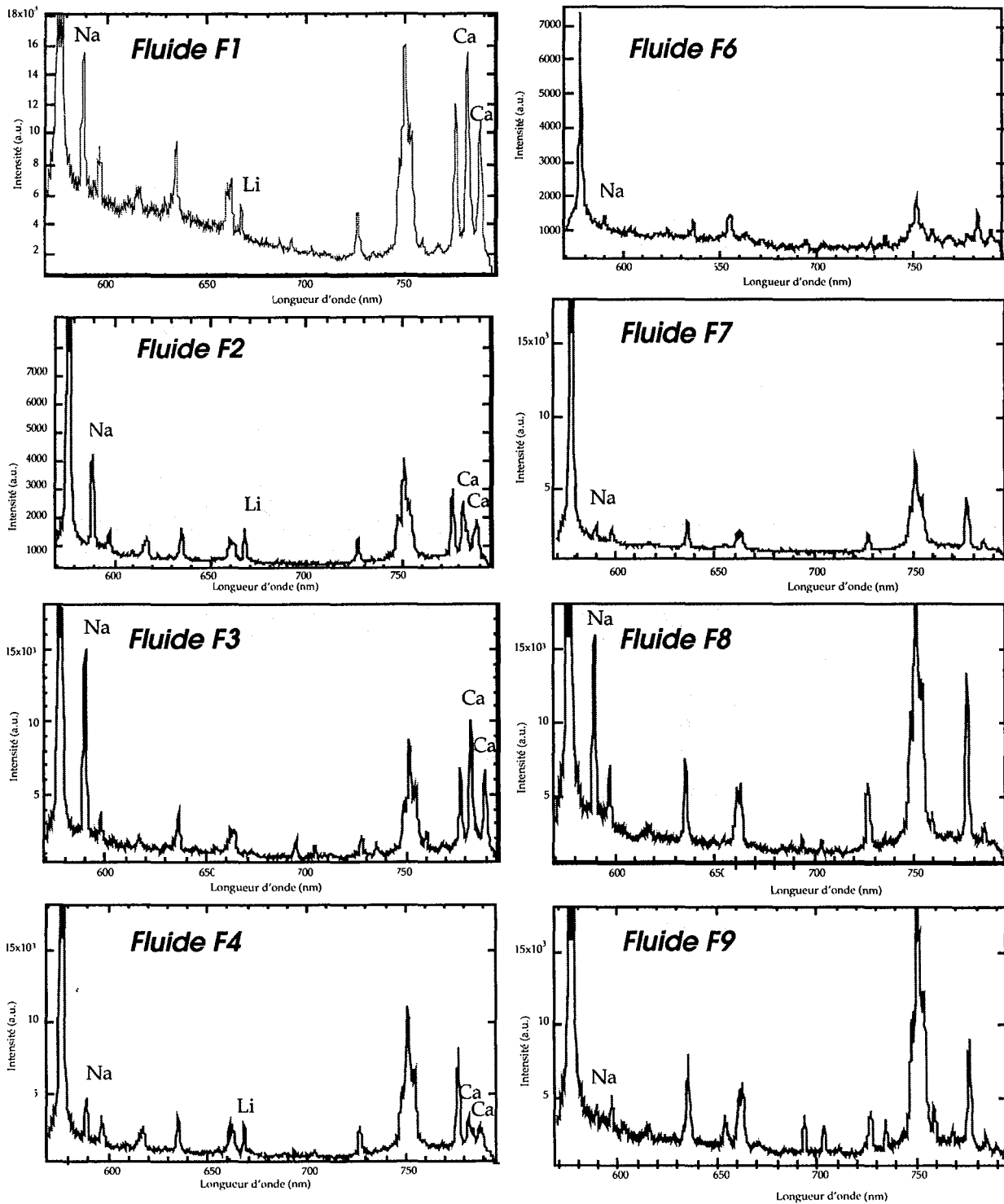


Figure II-70 : Spectres enregistrés dans 8 inclusions fluides représentatives des 8 groupes de fluides F1 à F9 (F5 excepté car le minéral hôte est l'apatite) caractérisés en microthermométrie. Ces spectres ont été enregistrés lors d'un tir laser bien précis et correspondent à l'analyse surlignée en gris dans les Tableaux R-45 à R-51 du chapitre Résultats. Il faut noter la présence de quantités importantes de Li et Ca dans les fluides les plus salés F1-F2-F4 excepté F3 sans Li.

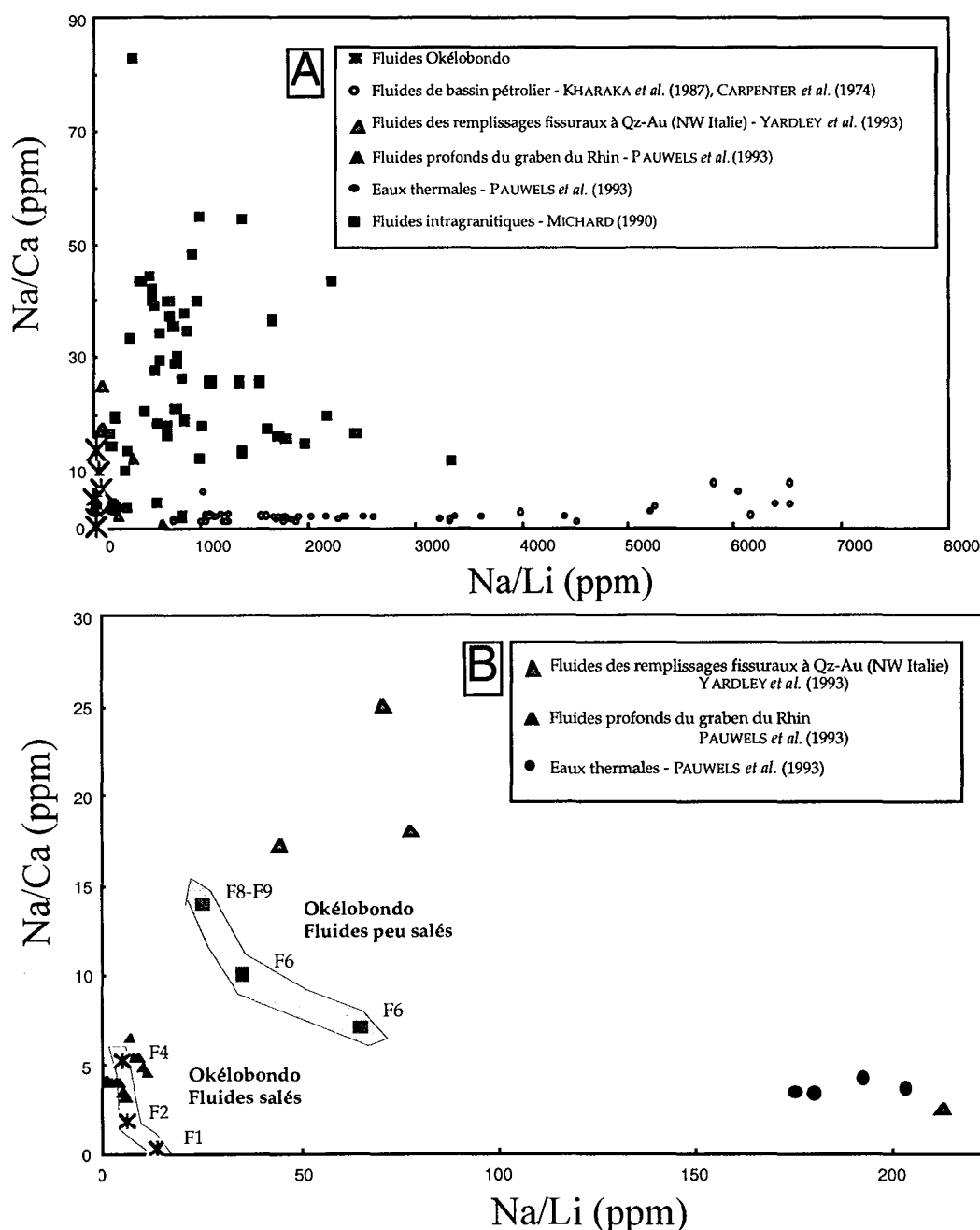


Figure II-71 : Diagramme Na/Ca en fonction de Na/Li appliqué aux paléofluides d'Okélobondo. (A) Les échantillons d'Okélobondo présentent des rapports très faibles en comparaison de ceux des paléofluides tirés de la littérature (compilation M.C. BOIRON). (B) Les fluides peu salés F6-F8-F9 présentent des rapports Na/Ca et Na/Li supérieurs à ceux des fluides très salés F1-F2-F4.

Un récapitulatif des rapports cationiques molaires ou massiques ainsi que les salinités correspondantes des fluides est donné dans le *Tableau II-17*. Sur la base de l'électroneutralité, les teneurs cationiques absolues ont été estimées à partir des rapports cationiques connus et de la teneur en chlore. Celle-ci dérive soit de la chlorinité estimée en microspectroscopie Raman (*Tableau II-16*), soit de la salinité issue des données microthermométriques. Les teneurs estimées du Na sont comprises entre 0,3 et 1,3 m pour les fluides peu salés (F8, F9 et F6). Elles sont

supérieures et comprises entre 1,2 et 5 m pour les fluides salés (F3). La concentration en Cl étant très forte pour F1 et F2, la teneur en Na devrait être aussi plus élevée. Les teneurs en K sont faibles (entre 0,07 et 0,3 m) pour les fluides peu salés. Le potassium n'a pas été détecté dans les autres fluides.

Les teneurs en Li et Ca du fluide F4 (respectivement 0,9 et 0,14 m) sont plus de dix fois supérieures à celles des fluides F8 et F9 (0,05-0,2 m et 0,01-0,06 m). Cependant, ces estimations ne sont valables que si le chlore est l'anion majeur. Il est nécessaire de vérifier cette hypothèse en mesurant la quantité d'autres anions. Seule une analyse chromatographique globale des fluides, extraits par écrasement des cristaux hôtes, a permis d'évaluer des concentrations en autres anions.

Référence inclusions	Groupes	Echantillon	Salinité (pds% eq. NaCl)	Na/K (mole)	Na/Ca (mole)	Na/Li (mole)	Na/K (ppm)	Na/Ca (ppm)	Na/Li (ppm)
IF A	F8-F9	MP-OK-41	0,2-3,2	3.8	24.4	7.7	2.3	14.0	25.5
IF A	F6	FOD	8.5	4.7	17.4	10.5	2.8	10.0	35.0
IF A	F6	MP-OK-48	5.7	n.c.	12.2	19.5	n.c.	7.0	65.0
IF n°F4-15-2b/2a	F4	OBD.96-2a	12,1-14,4	n.c.	9.1	1.5	n.c.	5.2	4.9
IF n°F3-16-4a/22a	F3	OBD.96-22a	20-24,8	n.c.	5.4	no Li	n.c.	3.1	n.c.
IF n°F2-15/2a	F2	OBD.96-2a	28.9	n.c.	3.3	1.8	n.c.	1.9	6.1
IF n°F1-3-2/1c	F1	OBD.96-1c	30*	n.c.	0.7	4.0	n.c.	0.4	13.3

Référence inclusions	Groupes	Echantillon	Salinité (pds% eq. NaCl)	Na (moles/kg)	K (moles/kg)	Li (moles/kg)	Ca (moles/kg)	Cl (moles/kg)
IF A	F8-F9	MP-OK-41	0,2-3,2	0,27-1,36	0,07-0,35	0,04-0,18	0,01-0,06	0,4-2
IF A	F6	FOD	8.5	1.11	0.24	0.11	0.06	1.58
IF A	F6	MP-OK-48	5.7	0.86	n.d.	0.04	0.07	1.04
IF n°F4-15-2b/2a	F4	OBD.96-2a	12,1-14,4	1,21-1,32	n.d.	0,82-0,89	0,13-0,14	2,3-2,5
IF n°F3-16-4a/22a	F3	OBD.96-22a	20-24,8	2,71-4,76	n.d.	no Li	0,3-0,52	3,3-5,8
IF n°F2-15/2a	F2	OBD.96-2a	28.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>6
IF n°F1-3-2/1c	F1	OBD.96-1c	30*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>6

Cl estimée au Raman

Cl estimée avec la salinité issue de la microthermométrie (P OTTER et al., 1978)

Cl non calibrée au Raman

* salinité exprimée en pds% eq. CaCl₂

Tableau II-17 : Caractéristiques géochimiques de la phase liquide des fluides F1 à F9 mis en évidence en microthermométrie : salinité, rapports cationiques molaires et massiques déduits de l'analyse des spectres LA-OES après calibration. Estimation des teneurs cationiques en Na, Ca, Li et K à partir des molalités en Cl estimées en Micro-Raman ou des salinités estimées en microthermométrie. n.d. : non déterminé.

* Les teneurs et rapports ioniques évalués en analyse globale Ecrasement-Lessivage (Crush-leach)

Les analyses ont été réalisées sur trois échantillons de quartz sélectionnés en fonction de leur position dans la succession paragénétique globale et des données microthermométriques.

- OBD.96-1a : Quartz précoce Qz1 du stade I, signature du fluide F8 (2 pds%eq. NaCl),
- OBD.96-1c : Quartz tardif Qz2 du stade I, signature du fluide F1 (30 pds%eq. CaCl₂),
- OBD.96-22a : Quartz précoce Qz1 du stade II, signature du fluide F2 (29 pds%eq. NaCl).

Les analyses ont été effectuées par D. BANKS (Département des Sciences de la Terre de l'Université de Leeds). Les teneurs mesurées en Na, K, Li, Cl, Br, SO₄ corrigées de la salinité ont permis de calculer les rapports ioniques suivants : Na/Li, Na/K Cl/SO₄ et Cl/Br (*Tableau II-18*).

Données originelles Crush-leach	Salinité	Na	K	Li	Cl	Br	SO ₄
OBD.96-1a (Qz 1 du stade I : F8)	2	683	41	2.3	2439	47.5	86
OBD.96-1c (Qz 2 du stade I : F1)	30*	307	55	8.2	650	17.8	66
OBD.96-22 (Qz 1 du stade II : F2)	28.9**	215	36	1.4	439	13.9	30
Données en ppm	Salinité	Na	K	Li	Cl	Br	SO ₄
OBD.96-1a (Qz 1 du stade I : F8)	2	0.683	0.041	0.0023	2.439	0.0475	0.086
OBD.96-1c (Qz 2 du stade I : F1)	30*	0.307	0.055	0.0082	0.65	0.0178	0.066
OBD.96-22 (Qz 1 du stade II : F2)	28.9**	0.215	0.036	0.0014	0.439	0.0139	0.03
Données en ppm corrigées de la salinité	Salinité	Na	K	Li	Cl	Br	SO ₄
OBD.96-1a (Qz 1 du stade I : F8)	2	3222	193	11	11504	224	406
OBD.96-1c (Qz 2 du stade I : F1)	30*	40090	7182	1071	84881	2324	8619
OBD.96-22 (Qz 1 du stade II : F2)	28.9**	78063	13071	508	159395	5047	10893
Données en mmoles corrigées de la salinité	Salinité	Na	K	Li	Cl	Br	SO ₄
OBD.96-1a (Qz 1 du stade I : F8)	2	140	5	2	325	3	4
OBD.96-1c (Qz 2 du stade I : F1)	30*	1743	184	155	2394	29	90
OBD.96-22 (Qz 1 du stade II : F2)	28.9**	3394	335	74	4496	63	113
RAPPORTS IONIQUES en mmol	Salinité	Na/K	Na/Li	Cl/SO ₄	Cl/Br		
OBD.96-1a (Qz 1 du stade I : F8)	2	28	89	77	116		
OBD.96-1c (Qz 2 du stade I : F1)	30*	9	11	27	82		
OBD.96-22 (Qz 1 du stade II : F2)	28.9**	10	46	40	71		

Salinité estimée à 30 pds%eq. CaCl₂ et 1 pds%eq. de NaCl par T_{IG}=-50°C dans le système H₂O-NaCl-CaCl₂

Salinité estimée à 28.9 pds%eq. de NaCl par T_{IG}=103°C du cube de halite (GOLDSTEIN & REYNOLDS, 1994)

Tableau II-18 : Composition ionique des fluides F1-F2-F8 estimée par analyse chromatographique après écrasement des cristaux de quartz hôtes (Crush-leach).

En comparant ces teneurs ioniques absolues (en mmoles corrigées de la salinité), il apparaît que le fluide F2 contient presque deux fois plus de Cl que F1 mais deux fois moins de Li. Cette analyse Crush-leach confirme la nette différence géochimique entre le fluide F1 riche en CaCl₂ et le pôle extrême des fluides salés à NaCl, F2. Les teneurs en Br et SO₄ sont faibles par rapport aux teneurs en Cl. Les fluides F8, F2 et F1 sont donc essentiellement des saumures chlorurées. Les trois fluides F1, F2 et F8 présentent des rapports Cl/Br (*Figure II-72*) particulièrement bas (enrichissement en Br), plus faibles que la courbe d'évaporation de l'eau de mer (FONTES and MATRAY, 1993). Ceci implique le lessivage de minéraux enrichis en Br. Les rapports Cl/SO₄ et Na/K des fluides salés F1 et F2 sont comparables à ceux des fluides de bassins évaporitiques (8 ; AYORA *et al.*, 1994a et 1994b) (*Figure II-73*). Mais, la participation de fluides évaporitiques *sensu stricto* est à exclure car on est loin de ce type de milieu (4 km de profondeur). Par contre, un fluide déjà enrichi en Br lessivant des niveaux évaporitiques et carbonatés et pas uniquement des niveaux à NaCl peut expliquer les teneurs mesurées de F1-F2 et F8. Les eaux souterraines et de rivière présentent une salinité beaucoup plus faible (<0,1 g/l) que les paléofluides. A -200 m et -400 m de profondeur à Okélobondo, elles ne sont pas comparables aux paléofluides car les rapports Na/K et Cl/SO₄ s'évalent largement entre 1 et 1000 (GURBAN *et al.*, 1994). Les eaux souterraines semblent être plus riches en sulfates et avec des

rappports Na/K plus élevés que les paléofluides. L'eau de rivière présente des rapports très faibles. Considérée comme source de recharge météorique pour le fluide peu salé F8, en considérant une percolation au travers du socle, le fluide météorique s'enrichit plus rapidement en Na qu'en Cl, en s'équilibrant avec les plagioclases des granodiorites. Il est alors comparable aux eaux souterraines d'Okélobondo à -200 m ou aux sources chaudes intragranitiques (3 ; MICHARD, 1990) (flèches noires, *Figure II-73*). En effet, l'incursion de ces eaux dans le socle aura pour effet principal un réchauffement du fluide précurseur de F8. Son injection dans le bassin provoquera une rupture dans l'évolution Cl/SO₄ vs. Na/K, avec une augmentation du rapport Cl/SO₄ en s'équilibrant sensiblement avec les fluides F1-F2 très chlorurés pour aboutir au fluide F8 identifié. Confirmant l'analyse ponctuelle LA-OES sur les inclusions fluides, les fluides salés F1-F2 présentent des rapports Na/Li atypiques (très bas) et plus faibles que les fluides peu salés F8. Les rapports Na/K et Cl/SO₄ et à moindre degré Cl/Br confirment les différences entre F1-F2 et F8. Ces faibles rapports sont causés par des concentrations en SO₄ et Br qui peuvent résulter de la dissolution de niveaux évaporitiques et par des concentrations en K, issu de la dissolution des feldspaths potassiques (ce qui est le cas du microcline, Planche photographique X) des grès par des saumures à dominante chlorurée.

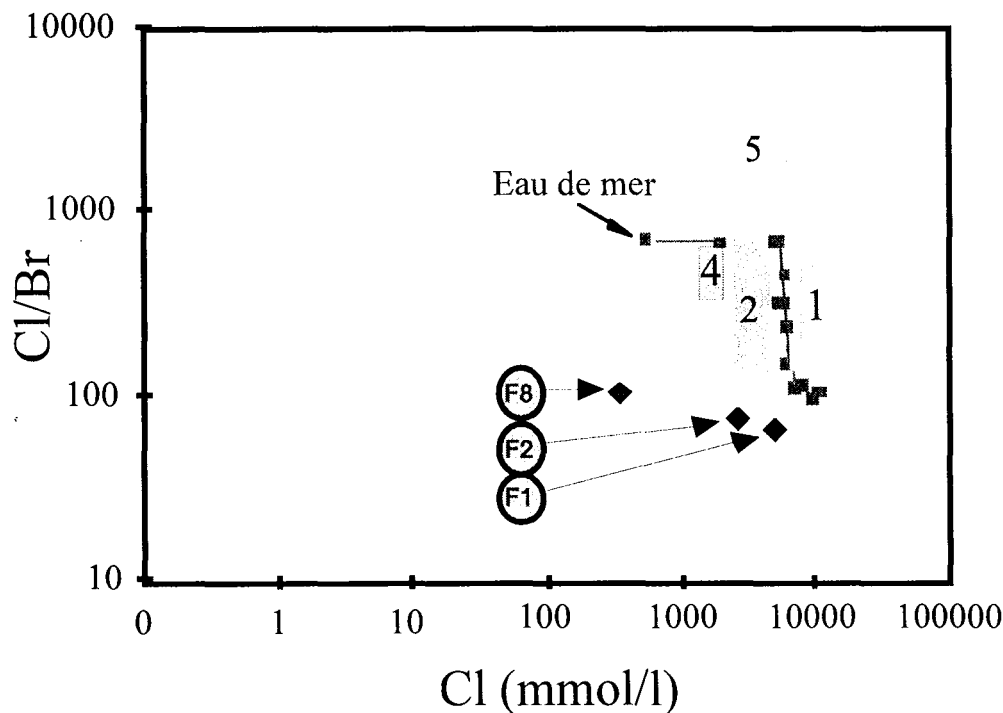


Figure II-72 : Diagramme Cl/Br versus Cl appliqué aux compositions des paléofluides F1, F2 et F8 du bassin de Franceville. *Fluides de référence* : 1- Bassins pétroliers (CARPENTER et al., 1974), 2- Bassins pétroliers (KHARAKA et al., 1987), 4 - Fluides de Soultz (PAUWELS et al., 1993), 5-Fluides profonds de bassins (FISHER et KREITLER, 1987). Courbe d'évaporation de l'eau de mer (d'après FONTES & MATRAY, 1993).

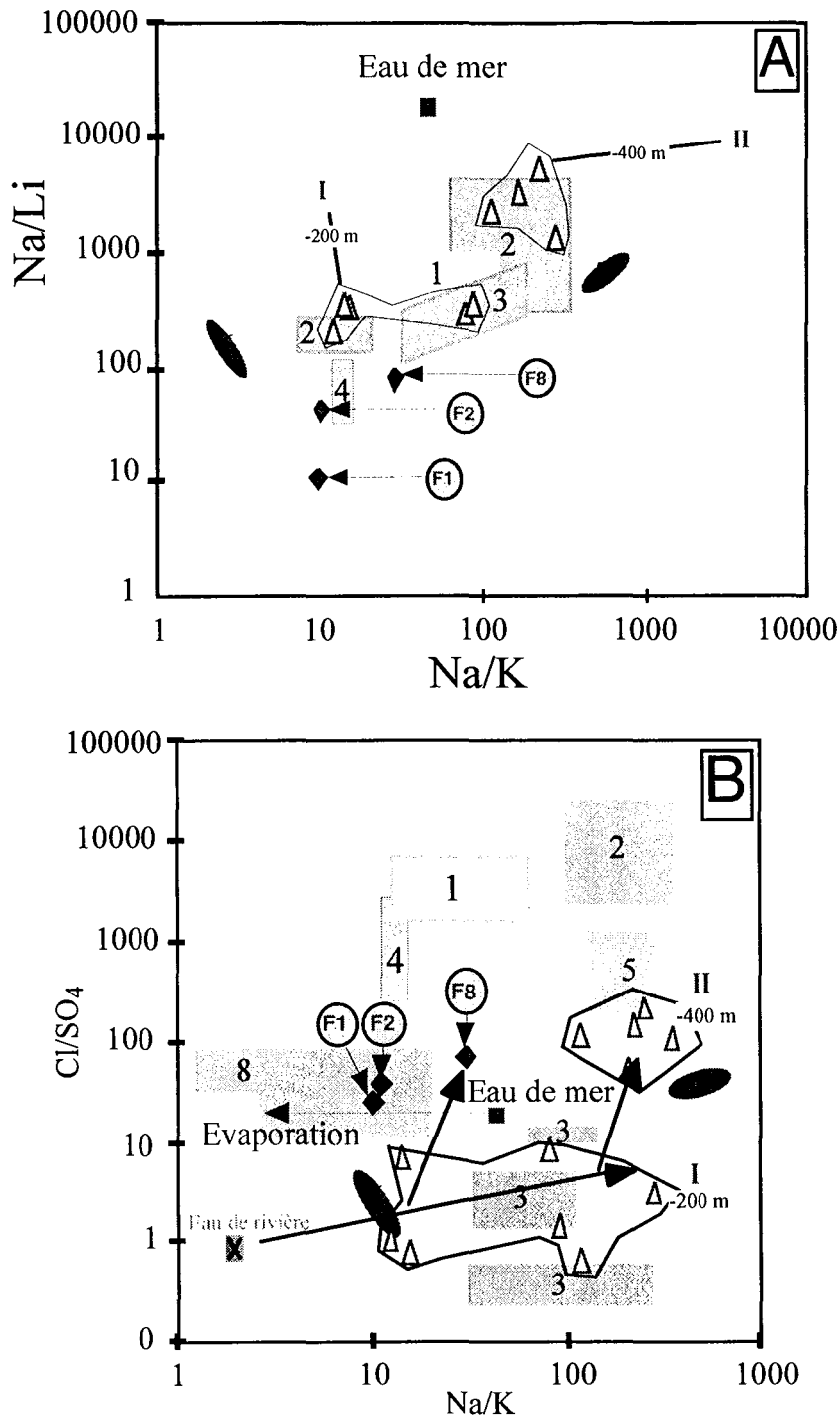


Figure II-73 : Diagrammes Na/Li versus Na/K (A) et Cl/SO₄ versus Na/K (B) appliqués aux compositions des paléofluides F1, F2 et F8 du bassin de Franceville. Fluides de référence : I- Eaux souterraines d'Okélobondo (-200 m de profondeur) (GURBAN et al., 1994), II- Eaux souterraines d'Okélobondo (-400 m de profondeur) et eau de la rivière Lékoné (GURBAN et al., 1994), 1- Bassins pétroliers (CARPENTER et al., 1974), 2- Bassins pétroliers (KHARAKA et al., 1987), 3 - Sources chaudes intragranitiques (MICHARD, 1990), 4 - Fluides de Soultz (PAUWELS et al., 1993), 5-Fluides profonds de bassins (FISHER et KREITLER, 1987), 6- Stripa, fluides de surface et 7- Stripa, fluides profonds (NORDSTROM et al., 1989), 8- Bassins évaporitiques, Espagne (AYORA et al., 1994a et b).

VII:4:2:2. Huiles

Des hydrocarbures ont été mis en évidence par spectrométrie Raman dans l'échantillon FOD (*Figure II-68*). Trois inclusions, notées IncHC1, IncHC2 et IncHC3, fluorescent nettement en lumière UV (Planche photographique XIX). Elles contiennent des hydrocarbures autres que le méthane ou l'éthane. Le principe de l'observation microscopique en fluorescence UV est brièvement expliqué dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. II:3.*). Plusieurs types d'hydrocarbures sont soupçonnés car les couleurs de fluorescence varient du jaune-blanc (IncHC1), au jaune-orange-rouille (IncHC2) et au jaune (IncHC3). Il faut noter que nous n'avons pas détecté d'autres inclusions fluides fluorescentes dans les neuf autres échantillons étudiés. Les trois inclusions hydrocarbonées ont été ensuite analysées en Micro-FT-IR (en collaboration avec J. PIRONON) afin de caractériser les hydrocarbures contenus dans celles-ci et responsables de la fluorescence UV. Le principe ainsi que les conditions analytiques de l'analyse Micro FT-IR sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. II:7.*). La *Figure II-74* présente les spectres enregistrés sur ces trois inclusions. Les spectres IR enregistrés montrent qu'elles ne contiennent ni CO₂, ni H₂O malgré la présence du massif dit "de l'eau" entre 3200 et 3745 cm⁻¹ sur les spectres des inclusions 2 et 3. Ce massif est cependant très déformé par rapport à celui de l'eau. En effet, l'effondrement de la bande de l'eau dite "libre" entre 3000 et 3500 cm⁻¹ (vibrations d'élongation de H₂O) et la subsistance d'un pic de l'eau dite "liée" entre 3500 et 3700 cm⁻¹ (vibrations d'élongation de Si-OH, silanols) montrent qu'il s'agit d'une eau interfoliaire provenant des nombreuses particules argileuses noirâtres environnantes (Planche photographique XVIII). Les hydrocarbures sont caractérisés par un nombre d'atomes de carbone X dans leur chaîne aliphatique. X correspond à la valeur n de la nomenclature des alcanes. Sur la *Figure II-74* et d'après les observations de PIRONON et BARRES (1990), les trois spectres enregistrés s'apparentent plus aux spectres d'alcane standards qu'à ceux d'alcane piégés dans des inclusions salées. Afin d'obtenir cette valeur pour les composés étudiés, X a été calculé avec la formule (1) définie par PIRONON et BARRES (1990), c'est-à-dire avec X_{std}, pour les trois inclusions (*Tableau II-19*). Les valeurs de X obtenues sont donc comprises entre 8,9 et 10,7 pour des aires variant entre 2,3 et 2,8. Cette relation peut être mieux visualisée sur la *Figure II-75*.

$$X_{std} = ((v_a CH_2 + v_s CH_2) / (v_a CH_3 + v_s CH_3)) + 0,1 / 0,27 \quad (1)$$

Par conséquent, les composés hydrocarbonés contenus dans ces trois inclusions sont des équivalents C₉ (nonane) et C₁₀ (décane). Donc, les fluides F2 associés aux cristallisations de quartz Qz2 du stade I contiennent parfois uniquement des hydrocarbures équivalent C₉ (nonane) ou C₁₀ (décane).

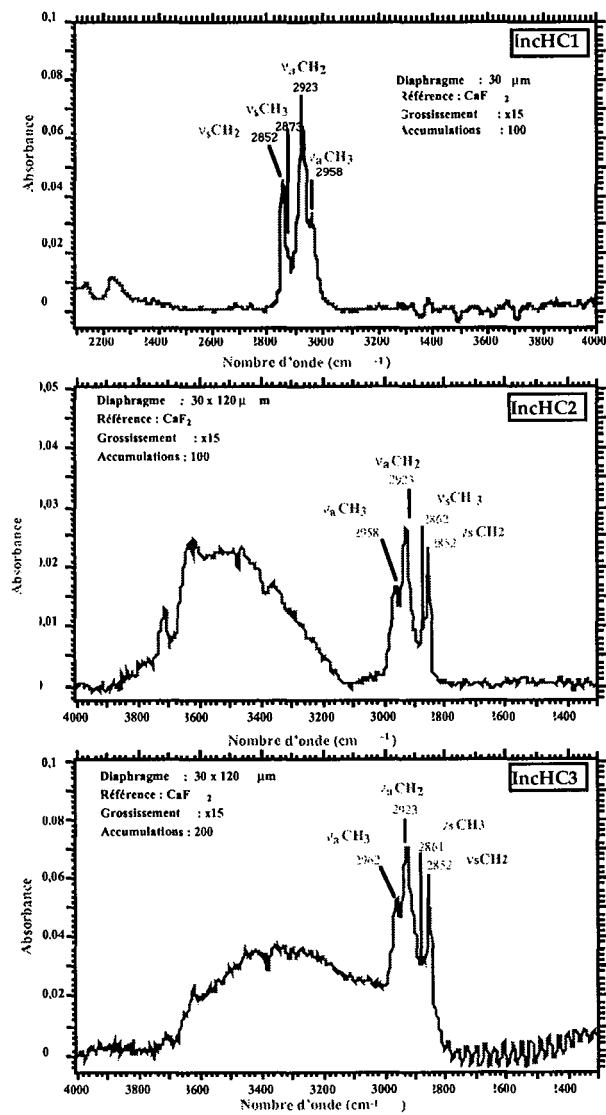


Figure II-74 : Spectres Infrarouge montrant la présence de groupements méthyl et méthylène dans les inclusions fluides non aqueuses n°IncHC1, n°IncHC2 et n°IncHC3 piégées dans un quartz Qz2 de l'échantillon FOD.

Inclusion hydrocarbonée n°1

$\nu_a\text{CH}_3$	1,053
$\nu_a\text{CH}_2$	2,542
$\nu_s\text{CH}_3$	0,291
$\nu_s\text{CH}_2$	1,009
$(\nu_a\text{CH}_2 + \nu_s\text{CH}_2)/$	2,643
$(\nu_a\text{CH}_3 + \nu_s\text{CH}_3)$	

Inclusion hydrocarbonée n°2

$\nu_a\text{CH}_3$	1,027
$\nu_a\text{CH}_2$	2,531
$\nu_s\text{CH}_3$	0,246
$\nu_s\text{CH}_2$	1,079
$(\nu_a\text{CH}_2 + \nu_s\text{CH}_2)/$	2,836
$(\nu_a\text{CH}_3 + \nu_s\text{CH}_3)$	

Inclusion hydrocarbonée n°3

$\nu_a\text{CH}_3$	0,472
$\nu_a\text{CH}_2$	1,001
$\nu_s\text{CH}_3$	0,126
$\nu_s\text{CH}_2$	0,364
$(\nu_a\text{CH}_2 + \nu_s\text{CH}_2)/$	2,281
$(\nu_a\text{CH}_3 + \nu_s\text{CH}_3)$	

Tableau II-19 : Aires des bandes $\nu_a\text{CH}_3$, $\nu_a\text{CH}_2$, $\nu_s\text{CH}_3$ et $\nu_s\text{CH}_2$ et rapports de la somme des aires $(\nu_a\text{CH}_2 + \nu_s\text{CH}_2)/(\nu_a\text{CH}_3 + \nu_s\text{CH}_3)$ calculées par intégration des aires définies (cf II:7:2.).

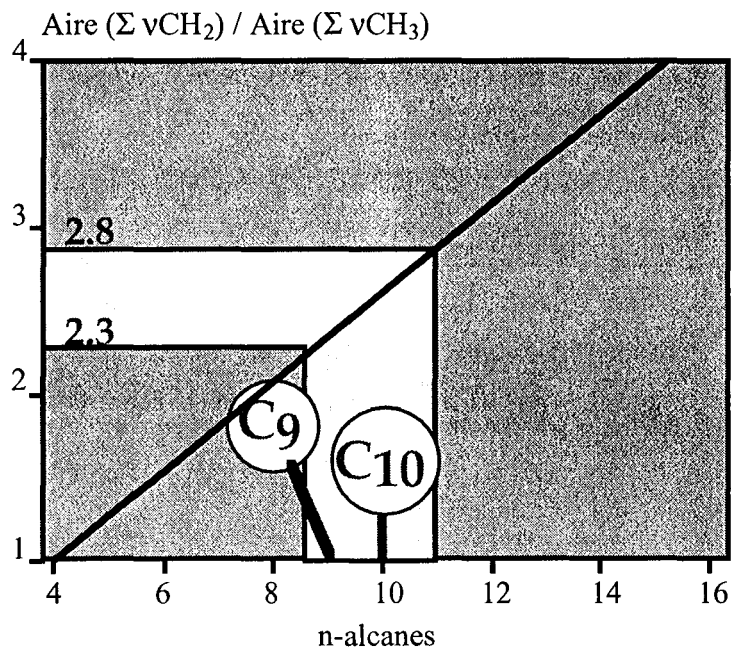


Figure II-75 : Influence de la longueur des chaînes des n-alcanes sur le rapport de la somme des aires $(v_aCH_2+v_sCH_2)/(v_aCH_3+v_sCH_3)$. La droite de calibration utilisée correspond à celles des n-alcanes standards (modifié d'après PIRONON et BARRES, 1990).

VII:4.3. Composition des phases solides des inclusions fluides

Les inclusions fluides observées contiennent de rares solides, souvent indétectables en microscopie optique. Des particules graphiteuses n'ont été observées qu'à deux reprises sous forme d'un tout petit solide noir. La présence de graphite a été fortement soupçonnée lors des micro-analyses Raman par la déviation de la ligne de base du spectre Raman à cause de la fluorescence provoquée par le carbone. Il faut noter que, selon DUBESSY (comm. pers.), ce graphite possède une structure très désordonnée à cause des différences d'intensité des pics par rapport à celles d'un graphite parfaitement ordonné. Les fluides contenant des particules de graphite sont salés F1, F2 et peu salés plus chauds F7 et F8.

Le seul sel solide rencontré est la halite sous forme de cube. Elle n'a été observée que dans le fluide F2. Les températures de fusion T_{fs} (°C) (Tableau R-40) des cubes de sel ont permis de déterminer la salinité de ce fluide F2 grâce à l'équation de GOLDSTEIN & REYNOLDS (1994). Malgré un comportement assez variable entre T_h et T_{fs} (2 cas où $T_{fs} < T_h$ et 5 cas où $T_{fs} > T_h$), la salinité du fluide F2 varie peu entre 28,3 et 28,9 pds%éq. NaCl.

VII:4.4. Synthèse des données obtenues

La Figure II-76 récapitule les principales caractéristiques géochimiques des neuf types de fluides rencontrés. Il apparaît essentiellement quatre pôles différents de fluides : (1) des fluides

F8-F9, peu salés, chauds, (2) des fluides F1-F2-F3-F4 très salés (forte chlorinité, Ca, Li), plus froids et oxydants, (3) des huiles seules ou des fluides organiques mélangés avec des fluides salés F2 et (4) des fluides F6-F5 peu salés et très chauds strictement liés au fonctionnement et au refroidissement des réacteurs. Le pôle extrême F1 des fluides salés est cependant nettement différent des groupes F2-F3-F4, car il est essentiellement calcique. Les fluides F2-F3-F4 sont à dominante NaCl, F2 représentant le pôle saturé (à température ambiante) en NaCl. Les huiles C₉-C₁₀ seules et les fluides salés contenant des traces d'hydrocarbures ont été uniquement identifiés dans des quartz Qz2 des veines situées dans une zone minéralisée. L'interaction entre huiles et fluides salés doit donc avoir un rôle important dans le processus minéralisateur.

Les intervalles observés pour les T_h à une salinité donnée sont très larges pour chaque groupe (F1-F9). Une telle variation avait déjà été obtenue lors des travaux antérieurs (OPENSHAW *et al.*, 1978). Cette variation est compréhensible pour les fluides F5-F6 liés au fonctionnement des réacteurs. Mais dans le cas des sept autres fluides, l'explication des necking-down, peu observés dans notre cas, par des variations rapides des conditions P-T fournies par OPENSHAW *et al.* (1978) n'est pas suffisante. L'épisode plus chaud F7 entre les stades I et II correspond à des recristallisations orientées recoupant veines et grès. Ceci implique des températures plus fortes. Cette élévation de température entre les stades I et II de même que le fonctionnement local du réacteur est capable de perturber les plans d'inclusions fluides et donc d'augmenter les T_h. D'ailleurs, les modes des T_h sont généralement dans la moitié inférieure de la gamme de températures (F2) avec un étirement de la distribution vers le haut. Des formes très déchiquetées d'inclusions ainsi que des décrépitations ont été observées. Ces phénomènes en plus des necking-down sont des marqueurs d'événements thermiques postérieurs à la formation des inclusions.

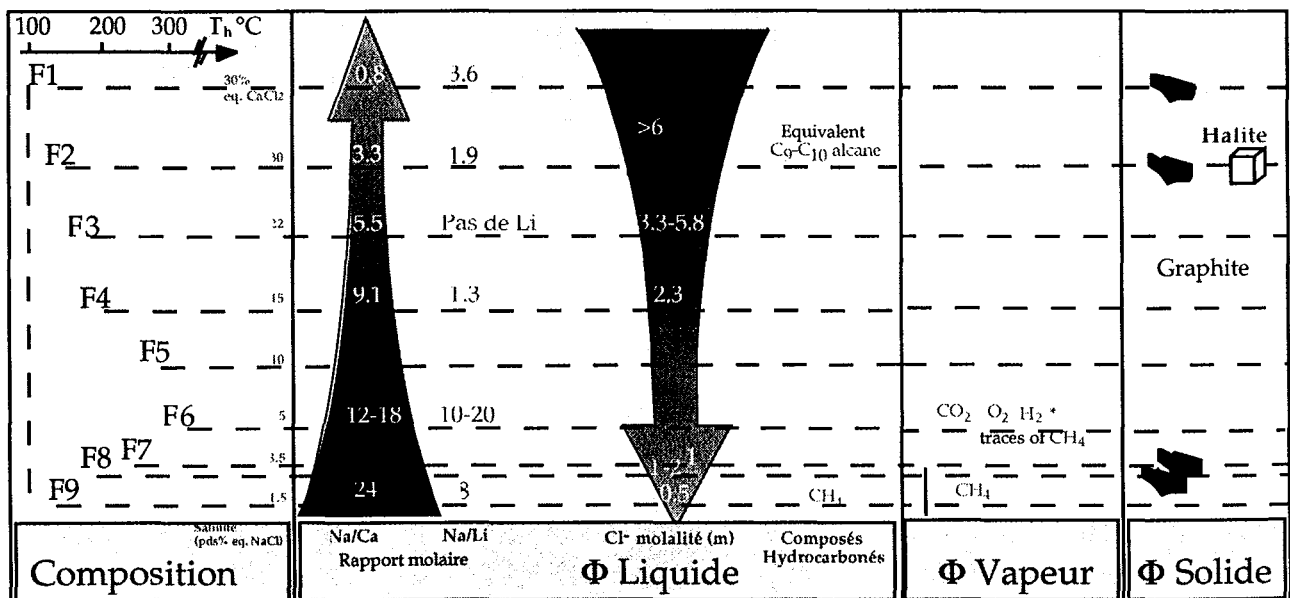


Figure II-76 : Schéma synthétique montrant les caractéristiques géochimiques des phases liquides, vapeurs et solides des neuf groupes de fluides identifiés en microthermométrie.

VII:4:5. Caractéristiques isotopiques

VII:4:5.1. Distribution de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$

Les compositions isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de six échantillons de calcite et en $\delta^{18}\text{O}$ de dix échantillons de quartz des trois stades paragénetiques I, II et III ont été analysées au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg par M. L. POURCELOT. Le principe, les standards utilisés ainsi que la reproductibilité des analyses isotopiques sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:12.*). Les analyses sont reportées dans le *Tableau II-20*.

Stratigraphie	Echantillons de CALCITE		$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	Stade paragénetique
FApprocheFB	OBD.96-2	Okélo-OK84bis N130°/65°E	20.99	-10.20	Ca II
FApprocheFB	OBD.96-33	Okélo-Sud N105°/74°E	22.54	-15.98	Ca I
FApprocheFB	OBD.96-35	Okélo-Sud // strati	18.86	-9.78	Ca fibreuse II
Base FA	BA.2-779,1	Bangombé-profond	10.92	-14.13	Ca I
Niveaux FA	BA.135-46,85	Bangombé	14.15	-3.02	Ca III
Niveaux FA	BA.152-64	Bangombé	16.7	-3.70	Ca III
Echantillons de QUARTZ					
FApprocheFB	OBD.96-1c	Okélo-OK84bis N125°/65°E	17.2		Qz2 I
FApprocheFB	OBD.96-5/2	Okélo-OK84bis N160°/62°W	16.3		Qz2 II
FApprocheFB	OBD.96-11	Okélo-OK84bis N44°/66°W	15.2		Qz2 I
FApprocheFB	OBD.96-14	Okélo-OK84bis N127°/73°W	12.4		Qz2 II
FApprocheFB	OBD.96-24	Okélo-OK84bis N54°/68°E	16.1		Qz2 I
FB1a	OBD.96-42	Oklo N7°/85°W	17.7		Qz1 II
FB2	OBD.96-46	Carmo N105/74N	18.2		Qz1 I
FB2	OBD.96-47	Carmo N75°	17.4		Qz1 II
FB2	OBD.96-48	Carmo N92/85N	16.5		Qz2 II
FB2	OBD.96-49	Carmo N155/76N	19.2		Qz2 II

Tableau II-20 : Compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des échantillons de quartz et calcites appartenant aux trois stades paragénetiques I-II-III.

Quelque soit le stade auquel ils appartiennent, les quartz présentent des compositions isotopiques en ^{18}O assez homogènes et regroupées autour de 16-17‰ vs. SMOW, excepté l'échantillon OBD.96-14. Cet échantillon n'a pas été considéré dans la suite des calculs car le cristal de quartz fourni n'était pas suffisamment pur. En effet, microscopiquement, des particules de chlorites en rosettes ont été identifiées sur les faces de croissance des cristaux zonés des quartz Qz2 de la veine. Aucune corrélation ne peut être établie entre les quartz Qz1 et Qz2, entre les stades paragénetiques I, II et III ou entre les différentes orientations des veines. Seule la position stratigraphique des échantillons semble jouer un rôle, car les $\delta^{18}\text{O}$ des quartz fissuraux situés dans les grès du FB₂ sont en moyenne plus élevés que ceux dans les grès du FA et FB_{1a}. Pour la composition isotopique en ^{13}C des calcites, trois populations sont distinguées comparativement à la compilation des données effectuée par POURCELOT (1997) (*Figure II-77*) :

(1) deux calcites faiblement minéralisées, du stade I présentant des $\delta^{13}\text{C}$ très faibles ($\approx -15\text{‰}$ vs. PDB), (2) deux calcites fortement minéralisées, du stade II, dont une est fibreuse, présentant des $\delta^{13}\text{C}$ toujours faibles ($\approx -10\text{‰}$ vs. PDB) et (3) deux calcites "stériles", du stade III, présentant des $\delta^{13}\text{C}$ ($\approx -3\text{‰}$ vs. PDB).

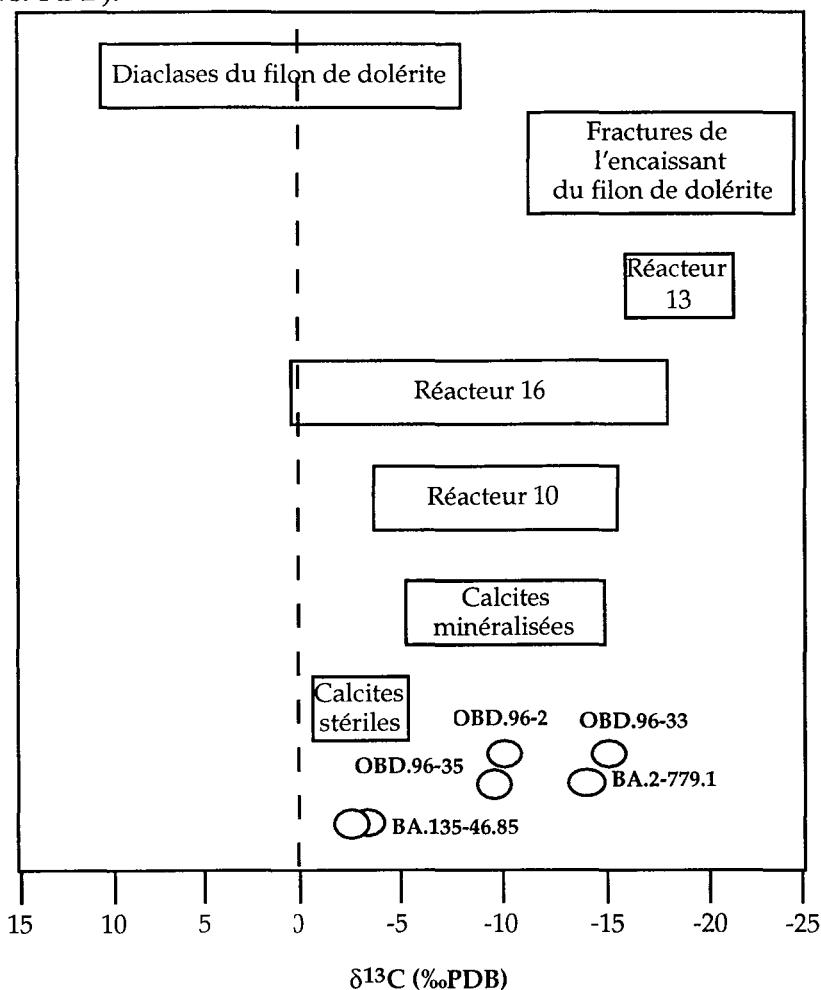


Figure II-77 : Diagramme montrant la composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ des calcites analysées comparée à celle des calcites issues du fonctionnement des réacteurs ou perturbées par l'intrusion de dolérites (compilation des données réalisée par POURCELOT, 1997).

Les compositions isotopiques en ^{18}O des calcites sont plus hétérogènes que celles des quartz. Là encore, seule la position stratigraphique semble jouer un rôle. La calcite fissurale la plus profonde, proche du socle (BA.2-779.1 m), présente le plus faible $\delta^{18}\text{O}$ ($\approx 11\text{‰}$ vs. SMOW), les calcites des niveaux gréseux situés dans les 100 derniers mètres du FA, un $\delta^{18}\text{O}$ moyen ($\approx 14\text{‰}$ vs. SMOW) et les calcites minéralisées, un $\delta^{18}\text{O}$ plus élevé ($\approx 19\text{‰}$ vs. SMOW).

VII:4:5:2. Origine des solutions mères

A partir des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, deux calculs peuvent être réalisés pour estimer la température de cristallisation du minéral analysé si les $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ des fluides sont connus ou à l'inverse les $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ si la température de cristallisation du minéral est connue. Les deux approches ont donc été couplées.

A partir des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ estimées des fluides (fluides diagénétiques siliceux responsables des nourrissages des quartz et des phénomènes d'illitisation et chloritisation contemporains de l'enfouissement maximal : 5 à 8 ‰ vs. SMOW ; GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a) et de l'équation de CLAYTON *et al.* (1972) (*cf. I:12:1.*), les températures de cristallisation des quartz ont été calculées (Tableau II-21). Les températures sont plus basses pour les quartz des fissures dans les grès du FB_{1a} et FB₂ (180-205°C) que pour les quartz des fissures des zones minéralisées dans les grès du FA proche du FB (195-225°C). Ces températures sont cependant supérieures aux températures minimales de piégeage (T_h) des fluides, mesurées en microthermométrie, dans les quartz Qz1 ou Qz2 des stades I et II.

Echantillons de CALCITE		$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	Stade paragénétique	T° crist° (6)	T° crist° (9)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz}}$ (6)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz}}$ (9)
OBD.96-2	Okélo-OK84bis N130°/65°E	20.99	-10.20	Ca II	165	190	-9	-8
OBD.96-33	Okélo-Sud N105°/74°E	22.54	-15.98	Ca I	150	175	-1.6	-1.4
OBD.96-35	Okélo-Sud // strati	18.86	-9.78	Ca fibreuse II	180	200	-8	-6
BA.2-779,1	Bangombé-profond	10.92	-14.13	Ca I	230	250	-9	-8
BA.135-46,85	Bangombé	14.15	-3.02	Ca III	215	230	1	2
BA.152-64	Bangombé	16.7	-3.70	Ca III	195	215	0	1
Echantillons de QUARTZ					T° crist° (5)	T° crist° (8)		
OBD.96-1c	Okélo-OK84bis N125°/65°E	17.2		Qz2 I	195	250		
OBD.96-5/2	Okélo-OK84bis N160°/62°W	16.3		Qz2 II	210	270		
OBD.96-11	Okélo-OK84bis N44°/66°W	15.2		Qz2 I	230	300		
OBD.96-14	Okélo-OK84bis N127°/73°W	12.4		Qz2 II	290	390		
OBD.96-24	Okélo-OK84bis N54°/68°E	16.1		Qz2 I	210	270		
OBD.96-42	Oklo N7°/85°W	17.7		Qz1 II	190	240		
OBD.96-46	Carmo N105°/74N	18.2		Qz1 I	180	230		
OBD.96-47	Carmo N75°	17.4		Qz1 II	190	245		
OBD.96-48	Carmo N92°/85N	16.5		Qz2 II	205	260		
OBD.96-49	Carmo N155°/76N	19.2		Qz2 II	170	210		

Calculs réalisés à partir de

GAUTHIER-LAFAYE *et al.* (1989) : entre 6 et 9 pour mille : $\delta^{18}\text{O}$ du fluide lié à la diagenèse carbonatée

GAUTHIER-LAFAYE *et al.* (1989) : entre 5 et 8 pour mille : $\delta^{18}\text{O}$ du fluide lié à la diagenèse siliceuse

Tableau II-21 : Températures de cristallisations (°C) et compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ calculées à partir des compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ des échantillons de quartz et calcites et des compositions isotopiques des fluides estimées par GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a). Approche 1.

A partir des valeurs $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluides}}$ estimées des fluides (fluides diagénétiques carbonatés responsables de la minéralisation et contemporains de la remontée du bassin : 6 à 9 ‰ vs. SMOW ; GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a) et de l'équation de CRAIG (1965) (*cf. I:12:1.*), les températures de cristallisation des calcites ont été estimées (Tableau II-21). Les températures de cristallisation sont basses pour les calcites postérieures aux quartz des stades I et II (150-190°C).

Elles sont plus élevées pour les calcites fibreuses (180-200°C). Malgré une appartenance à des stades paragénetiques différents, une corrélation positive avec la profondeur est visible, les échantillons de calcites à -50 m sous le contact FA/FB présentent des températures de cristallisation plus élevées (200-230°C) et nettement plus élevées pour la calcite fissurale de fond de bassin à environ -800 m sous ce contact FA/FB (230-250°C). Comme pour les quartz, toutes ces températures sont légèrement plus élevées que les températures minimales de piégeage (T_h) des fluides, mesurées en microthermométrie. Bien que l'équation de FONTES et POUCHAN (1975) soit uniquement valable dans des contextes de basse température, elle a été appliquée afin de raisonner qualitativement l'origine du carbone du CO_2 à partir duquel ont précipité les calcites. Il apparaît que les échantillons d'Okélobondo (calcites post quartz des stades I et II et calcites fibreuses du stade II des zones minéralisées des grès du FA) et l'échantillon de Bangombé profond (calcite de fissure dans les grès fins du FA à -779 m) présentent des $\delta^{13}C_{CO_2}$ faibles (négatifs). Ceci signifie une prépondérance d'un réservoir de type matière organique ($-30 < \delta^{13}C_{CO_2} < -20$ ‰ vs. PDB ; CORTIAL *et al.*, 1990) dans la source du carbone pour la composition de ces calcites. A l'opposé, les échantillons de Bangombé sont nettement enrichis en ^{13}C , ce qui signifie que la contribution isotopique du fluide est dominée par un pôle de carbone oxydé provenant des carbonates, peut-être issus de la dissolution de niveaux carbonatés des grès du FA ou même du FB. Il faut effectivement rappeler ici qu'environ 200 m de grès du FA, à Bangombé depuis la cote -57 m jusqu'à la cote -273 m (sondage BA.2), sont composés d'une phase interstitielle carbonatée. Le diagramme de la *Figure II-78* illustre la corrélation entre $\delta^{18}O$ et la position stratigraphique (profondeur dans les grès). Les calcites stériles du stade III présentent des $\delta^{13}C$ proches de ceux des calcites fissurales du FB du bassin voisin de Lastourville ou des niveaux dolomitiques du FB (SAVARY, 1995) (*Figure II-78*). La calcite fissurale profonde présente une composition isotopique en ^{18}O proche des saumures de bassin définis par SHEPPARD (1984).

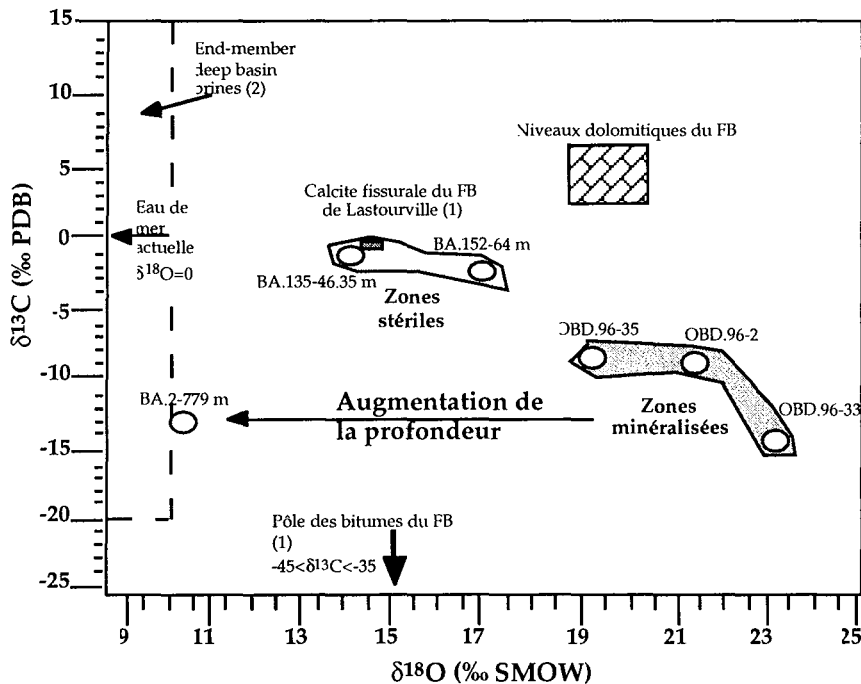


Figure II-78 : Diagramme interprétatif de la composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des calcites analysées (points jaunes) comparées aux pôles, considérés comme source de carbone. (1) données issues de SAVARY (1995), (2) données issues de SHEPPARD (1984).

Les températures de cristallisations des quartz et calcites estimées à partir des isotopes de l'oxygène sont donc anormalement élevées, si l'on considère un enfouissement maximum de 4 km et les températures corrigées de la pression obtenues avec les données microthermométriques. Cela signifie que les valeurs des compositions isotopiques fournies par GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a), utilisées dans les estimations des températures de cristallisations, sont inadéquates pour les minéraux de fracture. Les compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ des fluides à partir desquels les carbonates et les quartz ont précipité, ont été alors recalculées en utilisant comme températures, celle obtenues à partir des diagrammes P-T (Figures II-80 à II-84) réalisés postérieurement. Il s'agit là de la seconde approche. Les températures corrigées de la pression utilisées sont les suivantes :

- $T=140^{\circ}\text{C}$ pour les cristallisations tardives de quartz du stade I, reliées à une incursion de fluide très salé F1 et F2,

- $T=200^{\circ}\text{C}$ pour les cristallisations précoces de quartz du stade I, reliées à une incursion de fluide peu salé F8, cette température a été aussi utilisée pour la calcite fissurale profonde BA.2-779,1 m,

- $T=170^{\circ}\text{C}$ pour les cristallisations de quartz du stade II, reliées à un mélange des fluides peu et très salés F3, ainsi que pour les cristallisations de calcite du stade III dans les niveaux gréseux du FA.

Les compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluide}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ recalculées des fluides sont présentées dans le *Tableau II-22* suivant. Concernant les quartz, excepté le calcul pour l'échantillon OBD.96-14 douteux, il apparaît que les fluides salés F1-F2-F3 sont appauvris en ^{18}O (0,1-2,8 ‰ vs. SMOW) relativement aux fluides peu salés F8 qui ont réagi avec le socle et se sont enrichis en ^{18}O (3,5-4,4 ‰ vs. SMOW). Les données ^{18}O des calcites indiquent que les fluides salés sont enrichis en ^{18}O et les fluides peu salés, appauvris en ^{18}O . Les deux groupes de fluides, salés (F1-F2-F3) et peu salés (F8-F9) présentent des $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ faibles entre 1 et 9 ‰ vs. SMOW (*Figure II-79*). Les calcites minéralisées se distinguent par un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ élevé (>7 ‰ vs. SMOW). Les données en ^{13}C des calcites confirment que les fluides salés à l'origine de la cristallisation des calcites minéralisées sont plutôt associés à une source organique de carbone.

Echantillons de CALCITE		$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	Stade paragénétique	Appartenance Fluides	T° fluides*	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ gaz
OBD.96-2	Okélo-OK84bis N130°/65°E	20.99	-10.20	Ca II	F2-II	140	-9.6	-23.0	7.2	-10.7
OBD.96-33	Okélo-Sud N105°/74°E	22.54	-15.98	Ca I	F1-I	140	-8.1	-21.5	8.7	-16.5
OBD.96-35	Okélo-Sud // strati	18.86	-9.78	Ca fibreuse II	F3-II	170	-11.7	-23.0	7.3	-8.3
BA.2-779,1	Bangombé-profond	10.92	-14.13	Ca I	F8-I	200	-19.4	-28.9	1.1	-10.7
BA.135-46,85	Bangombé	14.15	-3.02	Ca III	F9-III	170	-16.3	-27.5	2.5	-1.5
BA.152-64	Bangombé	16.7	-3.70	Ca III	F9-III	170	-13.8	-25.1	5.1	-2.2

Echantillons de QUARTZ		$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
OBD.96-1c	Okélo-OK84bis N125°/65°E	17.2
OBD.96-5/2	Okélo-OK84bis N160°/62°W	16.3
OBD.96-11	Okélo-OK84bis N44°/66°W	15.2
OBD.96-14	Okélo-OK84bis N127°/73°W	12.4
OBD.96-24	Okélo-OK84bis N54°/68°E	16.1
OBD.96-42	Oklo N7°/85°W	17.7
OBD.96-46	Carmo N105°/74N	18.2
OBD.96-47	Carmo N75°	17.4
OBD.96-48	Carmo N92°/85N	16.5
OBD.96-49	Carmo N155°/76N	19.2

* Températures des fluides piégés estimées grâce à la reconstruction P-T avec P=1kbars

Tableau II-22 : Compositions isotopiques des fluides $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ calculées à partir des températures de cristallisation des minéraux estimées à partir des températures de piégeage des fluides. Approche 2.

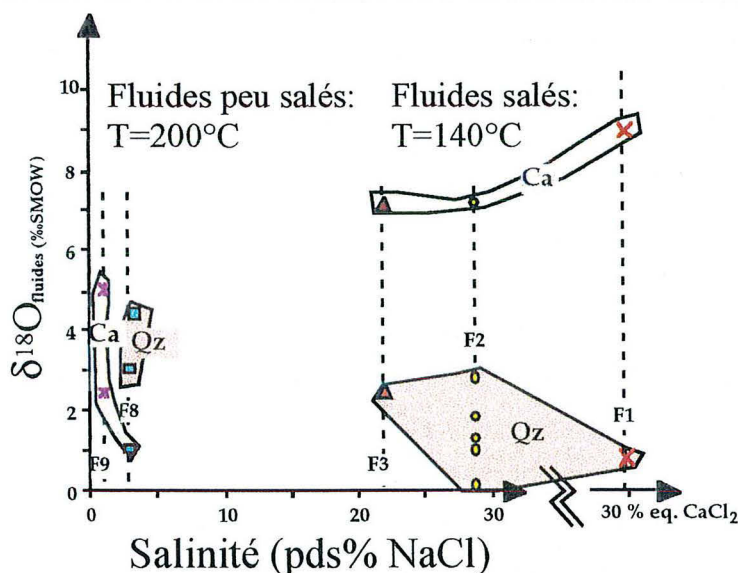


Figure II-79 : Compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ et salinités des fluides du bassin de Franceville basées sur les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans les quartz et calcites fissurés.

VIII: Discussion

VIII:1. Nature lithologique des formations du socle

Les roches plutoniques du sommet du socle appartiennent aux séries TTG archéennes. Ce sont soit des tonalites soit des granodiorites. Les pôles les plus potassiques sont des leucogranodiorites. Elles sont constituées essentiellement de quartz et plagioclases. Des pertes au feu importantes (de 1,5 à 3,5 %) suggèrent qu'elles ont été altérées. Elles constituent la source principale du matériel gréseux dans le bassin sédimentaire de Franceville.

VIII:2. L'altération du socle et des grès

D'une manière générale, les granodiorites archéennes du sommet du socle et les grès des formations FA à FB₂ dans le bassin de Franceville présentent toutes deux des altérations pervasives et des remplissages fissuraux.

VIII:2:1. Altérations pervasives

Les cristaux de quartz sont fissurés à la fois dans le socle et les grès. Les micas et les feldspaths sont presque entièrement séricitisés. L'association chlorite - illite pseudomorphe le minéral originel ou forme des liserés autour des grains détritiques de quartz. Elle peut colmater les microfissures affectant certains cristaux. Cette association minérale peut également remplir les vides créés par la corrosion et la fissuration des grains détritiques de quartz. Les biotites du socle sont altérées en chlorites. Les biotites des grès sont presque totalement altérées en chlorites. Les minéraux accessoires (monazite et zircon) des grès sont très altérés. Quelques cas de monazite présentant des golfes de dissolution sont à noter dans le socle. La présence d'albite et d'épidote identifiées par SERE (1996) pourrait être rattachée à des altérations tardi-magmatiques. Plusieurs associations minérales (chlorite, quartz, calcite, sulfures) correspondent aussi à des remplacements de grains détritiques des grès ou de cristaux des granodiorites. Elles ont été reliées au stade paragéométrique I. La présence de carbonates interstitiels (calcite et ankérite) dans la granodiorite et dans les grès du FA, montre qu'un épisode d'altération carbonatée a affecté conjointement le sommet du socle et les niveaux gréseux du FA. Cet épisode est postérieur à un épisode oxydant de grande ampleur car les carbonates englobent et corrodent de grandes aiguilles d'hématite dans la phase interstitielle du conglomérat de base du FA. Les calcites du sommet du socle archéen du bassin de Franceville contiennent moins de Fe, Mn et Mg que les calcites des grès. Une altération ankéritique semble affecter les niveaux carbonatés du FA et du FB₁. L'altération carbonatée affectant le socle et le conglomérat sus-jacent a été reliée aux carbonates du

stade I dans les grès du FA au centre et en bordure du bassin de Franceville. Les fluides diagénétiques responsables de ces néoformations de carbonates du stade I, après s'être équilibrés avec les niveaux gréseux à ciment carbonaté, ont été capables d'affecter aussi le sommet du socle et les grès du FB₁.

VIII:2:2. Néoformations dans les fractures

Plusieurs associations minérales similaires (chlorite, quartz, calcite, sulfures) ont été identifiées dans les fissures des grès ou des granodiorites du socle. Aussi, le même processus d'altération carbonatée dans la granodiorite encaissante et dans les grès du FA a permis la néoformation de carbonates (calcite et ankérite) dans les fissures. Les teneurs en Fe et Mn sont plus fortes dans les carbonates fissuraux (calcite et dolomite) que dans les carbonates interstitiels des grès. Quelque soit le stade I, II ou III, ces teneurs sont d'autant plus importantes quand les fissures affectent les grès au centre et au fond du bassin. Les trois stades de remplissage fissural dans le socle et dans les niveaux gréseux conglomératiques de base du FA correspondent aux trois stades observés par ailleurs dans le reste de la couverture sédimentaire depuis le FA jusqu'au FB₂. La succession chlorite/quartz puis carbonate a été établie dans trois niveaux stratigraphiques des grès du FA et du FB : (1) les grès minéralisés du FA proche du contact avec les pélites du FB, en bordure de bassin, à Okélobondo et Oklo, (2) l'ensemble de la série de grès stériles du FA en bordure (Mabinga) et au centre du bassin (1000 m ; Bangombé) et (3) les grès stériles du FB_{1a} et du FB₂ en bordure de bassin à Oklo et Carmo.

La succession paragénetique des cristallisations dans les fractures a été subdivisée en trois stades I-II-III (*Figure II-47*) corrélés aux trois phases tectoniques décrites par HASSENFORDER *et al.* (1994) (*Figure II-6*):

- Le stade I correspond à la diagenèse siliceuse pendant une première phase extensive N-S réactivant les systèmes faillés E-W, NW-SE et NE-SW avec : (1) phénomènes de silicification/désilicification responsables des nourrissages et des dissolutions des grains de quartz détritique, (2) illitisation et chloritisation (Chl 1 (Fe/(Fe+Mg)=0,92)) des grains de quartz, (3) altération des minéraux accessoires (zircons et monazites) et recristallisation des phases telles que la florencite, des zirconosilicates au sein des chlorites diagénétiques et des silicates de Th, (4) recristallisation orientée dans le prolongement de plans d'inclusions fluides parallèles à la fracturation principale, (5) formation d'une succession de chlorites (la daphnite Chl 2 (Fe/(Fe+Mg)=0,87) en gerbes en bordure des veines et la daphnite fibroradiée Chl 3 (Fe/(Fe+Mg)=0,8) cristallisant après les quartz précoces Qz1), kaolinite et quartz (des microcristaux de quartz en bordure de veine associés aux daphnites Chl 2, des cristaux aciculaires laiteux de quartz "précoce" Qz1 et des cristaux automorphes de faciès limpide, très fracturés de quartz "tardif", géodique souvent zoné Qz2) et calcite avec quelques rares sulfures de Fe et Cu

associés à des granules de matière organique parfois riche en U et/ou S, (6) recristallisation orientée de quartz "en lattes" Qz1'.

- Le stade II correspond à l'épisode minéralisateur pendant une seconde phase extensive N-S plus marquée réactivant les systèmes faillés N-S, NW-SE et NE-SW avec : (1) formation de faibles quantités de chlorite et de quartz, (2) cristallisation de différents types de calcites (microcristalline, fibreuses roses ou blanches) dans la veine ou dans le grès encaissant ainsi que de nombreux sulfures associés à la matière organique fortement minéralisée, (3) dépôt des sphérolites de pechblende dans la veine ou dans le grès encaissant et (4) la cristallisation d'un quartz automorphe Qz3 correspondant à la silicification causée par le fonctionnement des réacteurs nucléaires et contenant des inclusions primaires ayant piégé un fluide chaud.

- Le stade III induit par une phase compressive reliée aux rejeux dextre-inverse N15°, senestre-inverse N165° et à des réactivations NW-SE dextre et NE-SW senestre : Il correspond approximativement à la même succession minérale que le stade I, mais il est suivi par un épisode important d'oxydation des sulfures et de la minéralisation permettant la formation des minéraux secondaires (zippéite, gypse, hydroxyapatite, jarosite).

Il y a deux contrôles possibles pour les cristallisations de quartz secondaire dans les grès qui se présentent microscopiquement sous forme de zones de nourrissage (silicifications), soit au contraire, sous forme de corrosions souvent orientées (désilicifications).

D'une part, on a un modèle classique de "pressure-solution" (GRATIER *et al.*, 1993). La silicification se forme par colmatage des pores par de la silice secondaire et la désilicification par destruction de la structure de la roche. Selon GAUTHIER-LAFAYE (1986), les nourrissages sont le plus souvent localisés dans les grès de granulométrie moyenne à grossière, alors que les dissolutions sont plutôt associées aux grès de granulométrie fine. Le contrôle sédimentologique des silicifications et désilicifications est donc réel aussi bien au centre (Bangombé) qu'en bordure de bassin (Oklo). D'autre part, on a un contrôle tectonique où les failles N-S constituent un vecteur commun à la minéralisation et aux silicifications. A Okélobondo, sur un même niveau stratigraphique de grès grossier, de part et d'autre d'un réseau de failles N-S, on trouve le grès en dissolution et de l'autre côté, le grès en nourrissage. A Bangombé, la silicification affecte les grès grossiers du FA unité a dont l'épaisseur de la zone en nourrissage semble plus grande au niveau des failles. De plus, les minéralisations se pincent au niveau des failles et sont parfois limitées par celles-ci (Bangombé, Mikouloungou). GAUTHIER-LAFAYE (1986) considère un seul processus de mobilisation de la silice sous l'effet de la compaction, processus guidé par la porosité du grès et le contexte structural pour ces différents types de nourrissage et corrosion. Donc, ce phénomène pourrait être guidé par l'intermédiaire des ouvertures des systèmes faillés permettant alors la remontée de fluides chauds expulsés du fond du bassin.

Si les néoformations minérales dans les fractures et l'altération des minéraux accessoires constituent des témoins indirects (des traceurs géochimiques des paléocirculations fluides), l'étude des témoins directs des paléofluides, c'est-à-dire les inclusions fluides a permis de préciser certaines caractéristiques géochimiques.

VIII:3. Nature et origine des paléofluides

Le bilan suivant permet d'établir dans le détail toutes les caractéristiques géochimiques des fluides, essentiellement des saumures chlorurées.

VIII:3:1. Les fluides diagénétiques et minéralisateurs

Deux saumures diagénétiques sont distinguées parmi les fluides salés : F1 est le fluide le plus salé (30 pds%eq. CaCl_2 et 1 pds%eq. NaCl) et le plus froid ($T_h = 95$ et 120°C). F2 est un fluide important très salé (28,9 pds%eq. NaCl) avec des températures T_h faibles entre 100 et 150°C . Elles possèdent de fortes concentrations en chlore (>6 m). Elles possèdent des rapports Na/Ca les plus bas, similaires à ceux des fluides de bassins pétroliers (CARPENTER *et al.*, 1974). Elles contiennent des particules de graphite. Les rapports Na/Li , inférieurs à 4, sont atypiques car très faibles. Le fluide F2 contient presque deux fois plus de Cl que F1 mais deux fois moins de Li . Le rapport cationique $\text{Na}/\text{Ca} = 0,8$ signifie que F1 contient plus de Ca que de Na . Il existe donc une nette différence géochimique entre le fluide F1 riche CaCl_2 et le pôle extrême F2 des fluides salés, saturé en NaCl (à température ambiante). F1 s'est équilibré avec des niveaux évaporitiques riches en Ca ou carbonatés présents dans les grès du FA. En ce qui concerne les évaporites, des anhydrites épigénétiques ont été identifiées dans les fissures et en position interstitielle dans le socle. On peut aussi envisager les niveaux sédimentaires évaporitiques ou carbonatés du centre du bassin (GAUTHIER-LAFAYE, 1986) comme source de Ca .

Les deux fluides suivants F3 et F4 correspondent à un mélange de F1-F2 avec des fluides peu salés. Ils n'apparaissent uniquement que lors du stade II. F3 est un fluide salé (20-25 pds%eq. NaCl) et de température moyenne ($T_h = 120-170^\circ\text{C}$). F4 est un fluide moyennement salé (12,1-14,4 pds%eq. NaCl) et de température assez forte ($T_h = 140-195^\circ\text{C}$). Ils possèdent des concentrations en chlore moyennes (de 2,3 (F4) à 5,8 m (F3)). GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) proposaient un fluide contemporain de la minéralisation uranifère avec un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ de 6 à 9 ‰ vs. SMOW ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 19,5$ à $22,8$ ‰ vs. SMOW avec $T = 100-140^\circ\text{C}$). Nous proposons des fluides salés F1-F2-F3 appauvris en ^{18}O présentant des $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ compris entre 0,1-8,7 ‰ vs. SMOW avec $T = 140^\circ\text{C}$) piégés dans les quartz et calcites. A partir d'analyses isotopiques ^{13}C , POURCELOT (1997) propose un fluide minéralisateur à l'origine des cristallisations de la calcite de

la phase à calcite, UO_2 et bitumes, avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -5$ à -15 ‰ vs. PDB ($T = 140^\circ\text{C}$). MENET-DRESSAYRE (1992) suggère une origine organique du carbone constituant la calcite à cause des faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (entre -10 et -20 ‰ vs. PDB). Nos mesures de la composition isotopique ^{13}C des calcites confirment que les fluides salés à l'origine de la cristallisation des calcites minéralisées des stades I et II sont plutôt associés à une source organique de carbone car les $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ sont faibles (≈ -10 à -15 ‰ vs. PDB). Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ faibles signifient aussi une prépondérance du réservoir des matières organiques dans la source du carbone. GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) évoquaient une migration de fluides oxydants dans les grès associée à des phénomènes de dissolution des minéraux détritiques uranifères de type placer archéen pour expliquer la genèse des fluides enrichis en U. Ces fluides oxydants ont circulé dans les grès et seraient responsables des néoformations d'hématite entre les grains détritiques et les zones nourries de quartz des grès. Ils sont associés aux circulations de fluides diagénétiques salés du stade I.

Les fluides salés F1 à F4 contiennent Na, Ca et Li excepté F3 qui ne contient pas de Li. Les fluides peu salés F6, F7, F8-F9 ne contiennent pratiquement que du Na. Les fluides peu salés F8-F9 présentent des teneurs plus faibles en Na (0,3 et 1,3 m) que les fluides salés (1,2 et 5 m pour F3), assez faibles en K (0,07 et 0,3 m). Les teneurs en Li et Ca (Li = 0,05-0,2 m et Ca = 0,01-0,06 m) sont près de dix fois inférieures à celles des fluides salés (Li = 0,9 m et Ca = 0,14 m pour F4). Le potassium K n'a pas été détecté dans les fluides salés.

VIII:3:2. Les fluides météoriques

F8 est un fluide peu salé (1,7-6,5 pds%eq. NaCl) avec des températures T_h moyennes entre 130 et 175°C . F9 est un fluide très peu salé (1,7 pds%eq. NaCl) et de température faible ($T_h = 100-110^\circ\text{C}$). Ils possèdent les plus faibles concentrations en chlore (0,4 à 2 m). Les rapports Na/Ca, supérieurs à ceux des fluides très salés F1-F2-F4, montrent que ces fluides peu salés sont plus proches des fluides intragranitiques (MICHARD, 1990). L'eau de la rivière Lékoni peut être considérée comme le fluide source de la recharge météorique pour le fluide peu salé F8. En considérant une percolation à travers le socle, le fluide météorique s'enrichit plus rapidement en Na qu'en Cl, en s'équilibrant avec les plagioclases des granodiorites. Son injection dans le bassin a provoqué une rupture dans l'évolution Cl/SO₄ vs. Na/K, avec une augmentation du rapport Cl/SO₄ pour aboutir au fluide F8 identifié. POURCELOT (1997) montre que ce fluide diagénétique est légèrement enrichi en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} = 3-11$ ‰ vs. SMOW avec $T = 190^\circ\text{C}$). GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) donnaient un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ compris entre 5 et 8 ‰ vs. SMOW pour des fluides diagénétiques en fixant la température à 175°C . Nos données montrent que les fluides peu salés F8-F9 qui ont réagi avec le socle sont peu différents des fluides salés. Ils présentent des $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ entre 1,1-5,1 ‰ vs. SMOW. A partir d'analyses isotopiques ^{13}C , POURCELOT (1997)

propose un fluide diagénétique stérile, à l'origine des cristallisations de calcite stérile, avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = 0$ à -5 ‰ vs. PDB ($T = 140^\circ\text{C}$). Nos données montrent que la contribution isotopique en ^{13}C des fluides peu salés F8-F9 est dominée par un pôle de carbone oxydé provenant des carbonates, peut-être issus de la dissolution de niveaux carbonatés des grès du FA, car les calcites "stériles" du stade III piégeant F9 présentent des $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ plus élevés (≈ -3 ‰ vs. PDB). La présence de traces de méthane dans F8 et F9 peut être expliquée : (1) par une diffusion de méthane issu de la maturation des matières organiques ou (2) par une contamination issue de la circulation des fluides F6 engendrés par le fonctionnement des réacteurs.

F7 est un fluide peu salé (1-4,2 pds%eq. NaCl), de température plus élevée que F8 ($T_h = 120$ - 280°C avec un mode à 200°C) piégé dans les inclusions secondaires des recristallisations orientées de quartz Qz1'. F7 et F8 contiennent des particules de graphite.

VIII:3:3. Les fluides hydrocarbonés

Les huiles C_9 - C_{10} seules et les fluides salés contenant des traces d'hydrocarbures ont été identifiés dans des quartz Qz2 des veines situées dans une zone minéralisée, et pas ailleurs, donc l'interaction entre huiles et fluides salés joue effectivement un rôle important dans le processus minéralisateur. Ces fluides organiques dérivent de la maturation des matières organiques des pélites de la formation FB sus-jacente. Leur migration est associée au déplacement d'un front redox (Figure II-86).

VIII:3:4. Les fluides liés au réacteurs

F5 correspond au fluide lié au refroidissement des réacteurs. Il est plus salé et moins chaud que F6 qui correspond au fluide lié au fonctionnement des réacteurs. F6 est peu salé (5-8,5 pds%eq. NaCl) et des températures très élevées ($T_h = 288$ - 416°C). Les écarts de T_h sont très élevés. F6 contient des traces de méthane, dioxygène et de dioxyde de carbone. Ce résultat est en bon accord avec les précédentes conclusions de DUBESSY *et al.* (1988) et SAVARY (1995) ayant respectivement trouvés des inclusions à H_2 et H_2 - O_2 . La présence de dioxygène est expliquée par la radiolyse de l'eau dans les zones de réactions. Elle permet la formation de minéraux à fort degré d'oxydation tels Pb_3O_4 (minium) mis en évidence par SAVARY (1995). Le dioxyde de carbone a pu être formé par oxydation ménagée des hydrocarbures ou lors de la diagenèse. L'oxydation de la matière organique par le dioxygène moléculaire issu de la radiolyse ou par l'oxygène de l'eau modératrice des réactions est effectivement susceptible, dans un milieu aqueux chauffé, de générer beaucoup de CO_2 (LEWAN, 1992). La production de CO_2 pourrait ainsi modifier directement la pression partielle P_{CO_2} et donc influencer la cristallisation de calcite observée dans certaines microfissures disposées radialement autour du faciès pile. Il faut cependant souligner la possible

compétition de ce mécanisme avec un facteur limitant, à pouvoir réducteur, représenté par la présence d'hydrogène moléculaire issu de la radiolyse de l'eau ou d'hydrogène dans les molécules d'eau, et par la présence de sulfures sur les cristaux de quartz. Excepté ces concentrations en espèces volatiles, les fluides F6-F5 des réactions de fission ont une composition comparable à celle du fluide contemporain de la silicification régionale F8. Ces fluides aqueux de faible à moyenne salinité ont été chauffés lors du fonctionnement du réacteur avec de faibles enrichissements en sels. Les fluides hydrothermaux mis en mouvement, dans un environnement oxydant et chauffés par le fonctionnement des réacteurs sont donc des fluides peu salés de type F8 associés aux silicifications. Les salinités ainsi que les teneurs ioniques sont similaires à celles des fluides météoriques.

VIII:4. Reconstruction de l'évolution P-T-x-t du bassin de Franceville

Pour l'interprétation des données microthermométriques en terme de pression et température (*Figures II-80 à II-84*), deux types de relations ont été utilisées : (1) les gradients géothermiques de 30 et 50°C/km en considérant des régimes lithostatique et hydrostatique et en prenant une température de 10°C à la surface, (2) les courbes isobares à 4±0,8 km. Les isochores de T0 à T11 (*Figure II-85*) ont été tracés en intégrant les données microthermométriques modales du *Tableau II-15* dans le calcul P-T et en utilisant les paramètres v (volume molaire) et x (densité) définis par ZHANG et FRANTZ (1987) dans le système H₂O-NaCl (*cf. Figure A-12*).

VIII:4:1. Enfouissement et silicification dans les grès (stade I)

Le diagramme P-T de la *Figure II-80* montre l'enfouissement des grès du FA débutant le long d'un gradient hydrostatique de 30-40°C/km. Des gradients plus élevés 45°C/km et 41±12°/km trouvés respectivement par OPENSHAW *et al.* (1978) et SAVARY (1995) apparaissent anormaux dans un bassin sédimentaire. Quand la profondeur atteint 3-4 km, le régime devient lithostatique comme cela est observé dans la plupart des bassins sédimentaires (HEDENQUIST *et al.*, 1992 ; EGEBERG, 1992). L'enfouissement traverse le champ de stabilité thermique (87-114°C) des chlorites diagénétiques de type 1 défini dans la matrice des grès (*cf. VI:4:2. ; Figure II-47 ; Planche photographique XII*). Il s'agit là du début du stade I, c'est-à-dire de la diagenèse précoce, datée à 2036 Ma (BROS, 1993). La pression à l'enfouissement maximal a été sujette à différentes estimations entre 400 (GAUTHIER-LAFAYE, 1986) et 1000 bars (OPENSHAW *et al.*, 1978) basées sur l'application de géothermomètres chimiques et de régimes de pression différents. Elles ont conduit à différentes estimations de températures *in-situ*. Afin de se caler sur une estimation de pression la plus fiable, les études d'immiscibilités des fluides aqueux et des fluides à méthane réalisées par SAVARY (1995) dans les inclusions fluides du bassin de Lastourville ont

été utilisées. L'enfouissement maximal des grès du FA a été atteint à $1\pm 0,2$ kb dans ce bassin similaire au bassin de Franceville. Les domaines P-T construits pour les événements postérieurs, mais avant la remontée du bassin, seront donc contraints en pression entre 800 et 1200 bars. Les conditions diagénétiques maximales atteintes par les grès du FA sont donc : $4\pm 0,8$ km de profondeur, soit $1\pm 0,2$ kb en régime lithostatique et environ 130°C (température à laquelle le trajet P-T recoupe l'isobare 1 kb ; *Figure II-80*).

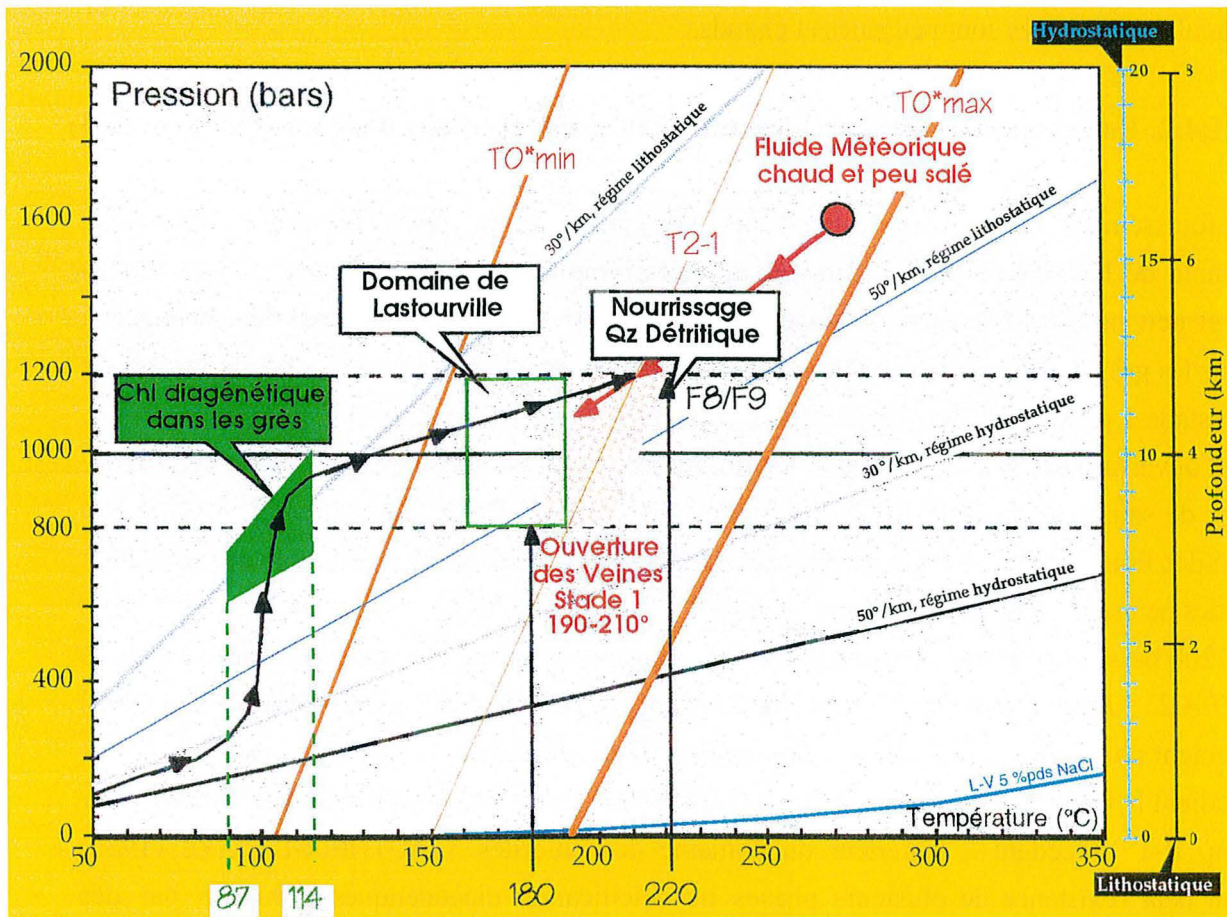


Figure II-80 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales au sein des grès rencontrés lors de l'enfouissement (Stade I ; de T0 à T2).

Les silicifications responsables des surcroissances de quartz du stade I sur les grains détritiques des grès correspondent à la circulation de fluides chauds et peu salés F8-F9. Le tracé des deux isochores TOminimum et TOmaximum délimite un domaine P-T très large. Le tracé d'un isochore à partir des données microthermométriques modales est confondu avec T2-1, correspondant approximativement à l'ouverture des veines à quartz du stade I. Ces fluides présentent donc des températures comprises entre 180 et 220°C (T_p). Ils sont en fort déséquilibre thermique avec les conditions diagénétiques atteintes (130°C). Ils sont donc plus chauds que l'environnement gréseux qu'ils traversent. Pour expliquer ces plus fortes températures, il est nécessaire d'envisager

un fluide provenant du socle plus profondément. Le pôle P-T initial indiqué de ce fluide météorique chaud et peu salé n'est que symbolique et ne correspond pas à une mesure.

Les PIF transgranulaires dans les grès, toujours recoupés par la veine principale sont les plus précoces. Les directions structurales majeures sont NE-SW et NW-SE et E-W, en accord avec les orientations des remplissages fissuraux du stade paragéométrique I et les orientations microstructurales. Ce sont les directions principales de paléocirculations fluides dans les grès pendant la première phase extensive, anté-flexuration N-S. Tous les fluides contenus dans les PIF transgranulaires des grès sont peu salés et chauds.

VIII:4:2. Enfouissement maximal, fracturation et silicifications dans les veines (stade I)

L'enfouissement maximal correspond au paroxysme de la première phase distensive, responsable de l'ouverture des fractures et de leurs remplissages lors du stade I. Les fluides chauds et peu salés F8-F9, issus du socle, s'injectent dans les vides laissés par les ouvertures, puis dans les grès du FA, généralement grossiers et très poreux. Les fluides piégés dans les quartz Qz1 du stade I présentent des températures comprises entre 190 et 210°C (T_p) (*Figure II-81*). Lors de l'ouverture des veines du stade I, les fluides peu salés F8 sont dominants avec une petite incursion de saumures diagénétiques plus froides (135-155°C, T_p) et très salées F1 et F2. Cette invasion des fluides salés dans les remplissages fissuraux correspond à un "hiatus" de circulation des fluides peu salés. Elle correspond au champ P-T défini par les isochores T3-1 et T3-2 entre 800 et 1200 bars. Elle permet la cristallisation de chlorites de type 2 et 3 dans les veines du stade I (*cf. VI:4:2. ; Figure II-47 ; Planche photographique XII*) à des températures (102-129°C) sensiblement plus faibles mais proches des conditions diagénétiques (130°C). D'ailleurs, le choix d'un gradient hydrostatique avec des pressions comprises entre 320 et 480 bars permet d'obtenir le champ P-T précédent à l'intérieur du domaine des chlorites. GAUTHIER-LAFAYE (1986) suggèrerait déjà l'existence de plusieurs phases de silicification diagénétiques rythmées par des hiatus marqués par des golfes de corrosion sur les cristaux de quartz détritiques et leurs nourrissages. Les conditions de cristallisation et de dissolution des quartz ne sont donc pas restées constantes pendant toute la durée de la diagenèse. La direction principale des paléocirculations fluides lors du stade I est la direction NW-SE.

VIII:4:3. Transition stade I - stade II

La transition entre la fin du stade I et le début du stade II correspond aux recristallisations orientées de quartz Qz1' piégeant un fluide peu salé et chaud F7 entre 280 et 310°C (T_p) (*Figure II-81*). La paléocirculation de ce fluide F7 correspond à un champ P-T défini autour de l'isochore T6-2 entre 800 et 1200 bars. Les températures très élevées restent difficilement expliquables. Elles pourraient toutefois être causées par un fluide météorique plus intensément réchauffé dans le socle, c'est-à-dire un fluide de type F8 de plus grande profondeur. Un effet local du réacteur OK84bis n'est pas à exclure car ce fluide F7 a été observé dans le même échantillon OBD.96-7b contenant le quartz Qz3 typique de l'épisode de silicification du réacteur. Par contre il a aussi été observé dans l'échantillon OBD.96-22, localisé dans le satellite sud de la mine d'Okélobondo, supposé loin de toute zone de réaction nucléaire naturelle. Cet épisode plus chaud F7 entre les stades I et II de même que le fonctionnement local du réacteur est capable de perturber l'ensemble des plans d'inclusions fluides peu cicatrisés du stade I et donc d'augmenter les T_h . Les modes des T_h généralement situé dans la moitié inférieure de chaque distribution de températures (F2) avec un étirement vers le haut, ainsi que les décrépitations d'inclusions sont des marqueurs d'événements thermiques postérieurs à la formation des inclusions. Au même titre que F6 et F5, F7 pourrait être responsable des larges distributions de T_h pour tous les groupes de F1 à F9.

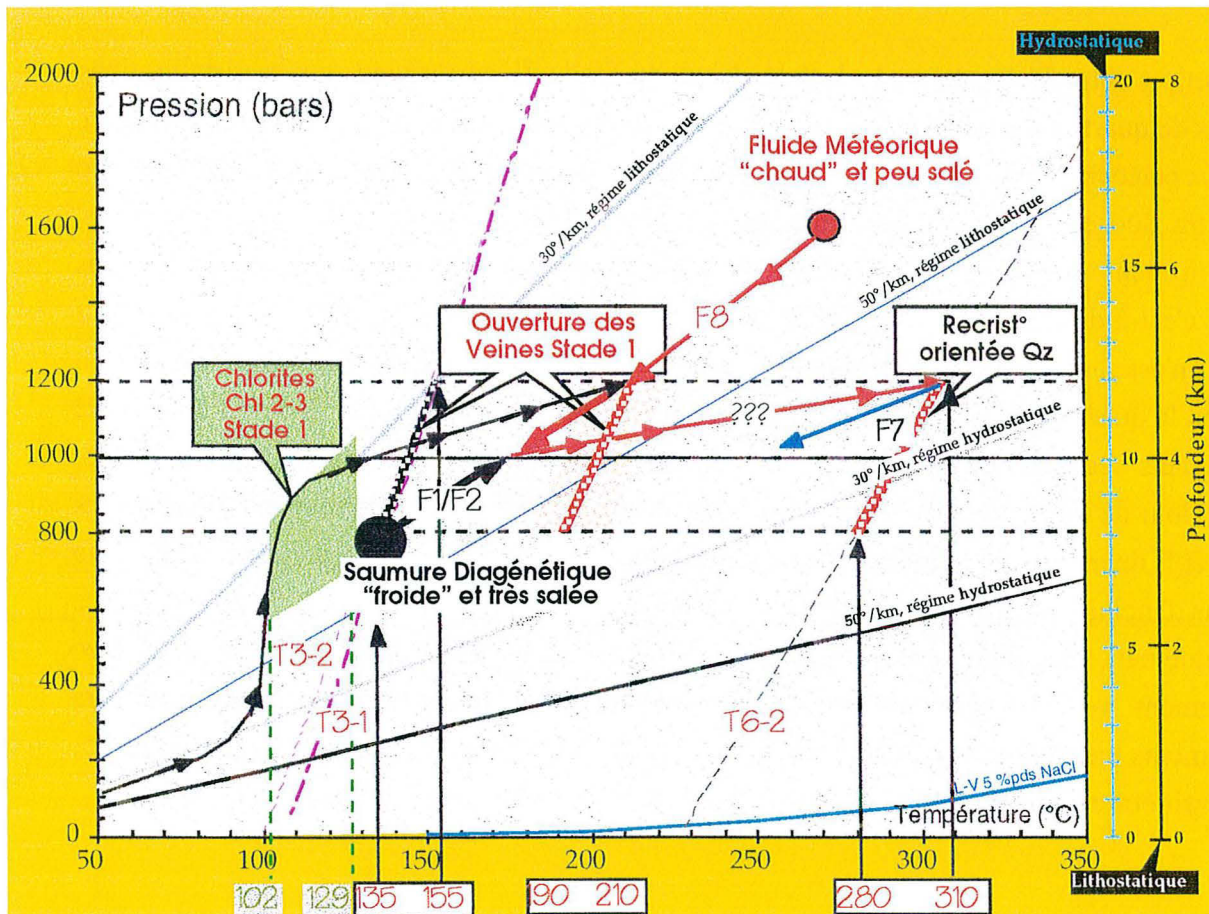


Figure II-81 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées au sein des grès et des fractures lors de l'enfouissement maximum (Stade I-Stade II ; de T3 à T6).

VIII:4:4. Minéralisation (stade II)

Lors du stade paragénetique II, l'épisode minéralisateur correspond à la circulation de fluides salés F2-F3-F4. F3 et F4 correspondent à un mélange entre une saumure diagenétique très salée F2 et des fluides météoriques moins salés F8 ou F7 (Figure II-82). Les températures de piégeage de ces fluides sont comprises entre 155 et 220°C (T_p). Cet épisode minéralisateur correspond au champ P-T défini par les isochores T7, T9-1, T9-2 et T9-4 entre 800 et 1200 bars. Il se déroule donc à températures supérieures aux conditions diagenétiques (130°C). L'âge le plus fiable de cette minéralisation primaire est 2050 Ma (GANCARZ, 1978). Les PIF intragranulaires dans les quartz précoces Qz1 ainsi que la plupart des remplissages fissuraux du stade paragénetique II possèdent des directions N-S ou NE-SW alors que les directions E-W ne sont plus visibles. Ces directions N-S correspondent aux principales failles réactivées durant la seconde phase extensive. Pendant le second stade, les fluides minéralisateurs F2, F3 et F4 sont donc plus importants et

généralement associés aux structures N-S ou NE-SW. Ils précèdent la formation des réacteurs car le quartz Qz3 est postérieur au quartz Qz2 du stade II.

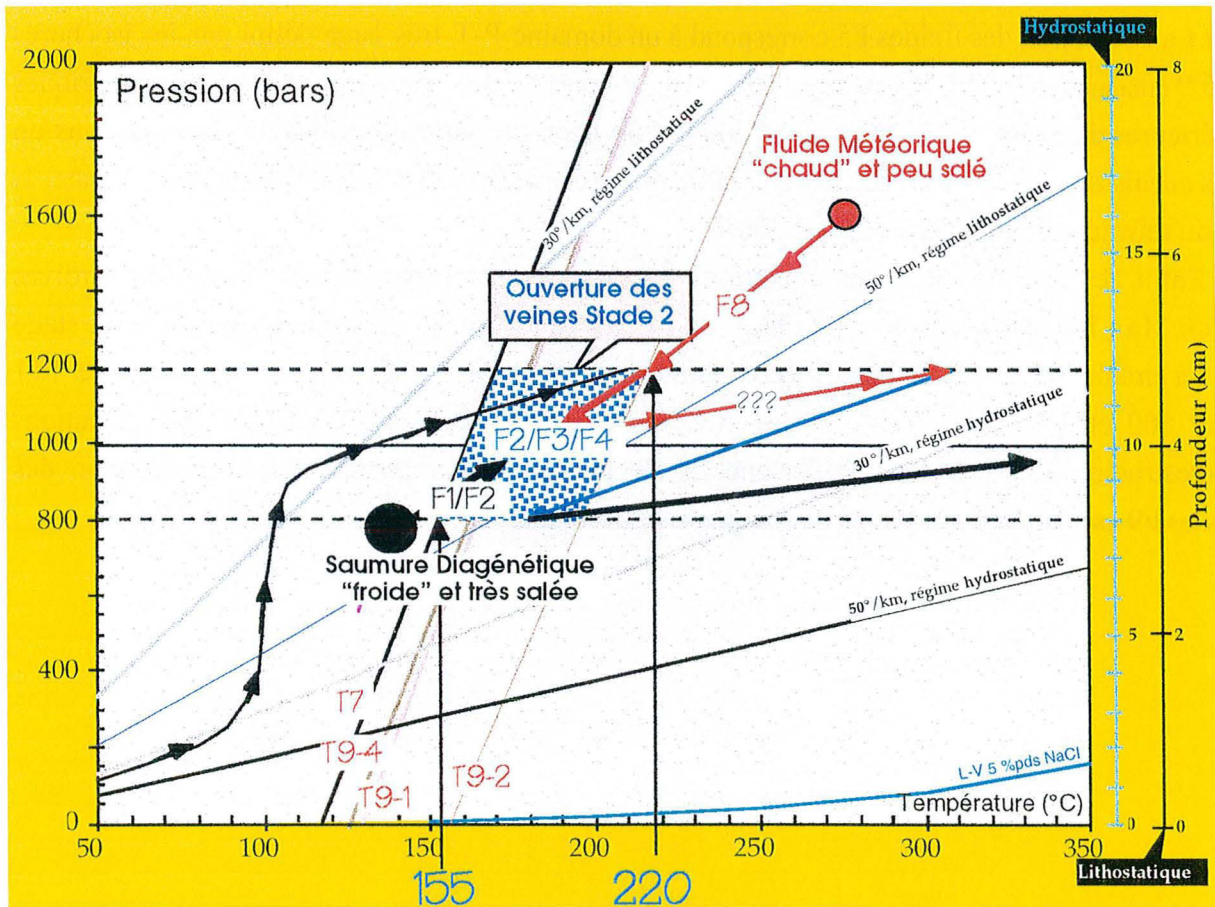


Figure II-82 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées lors du Stade II (de T7 à T9) pendant lequel se développe la minéralisation uranifère principale.

VIII:4:5. Fonctionnement des réacteurs (stade II) et rétablissement des conditions diagénétiques (stade III)

Après la minéralisation, toujours pendant le stade II, les circulations hydrothermales F6 engendrées par le fonctionnement des réactions de fission nucléaire naturelle provoquent un réchauffement local des grès, parallèlement à des silicifications (auréoles de nourrissage et néoformations de quartz Qz3 dans les veines). Les fluides F6 sont piégés à de très fortes températures entre 310 et 550°C (Figure II-83). Le gradient devient hydrostatique. La circulation des fluides F6 correspond à un domaine P-T très large défini par les isochores T10*minimum et T10*maximum (obtenus à partir des données microthermométriques antérieures de OPENSHAW *et al.* (1978) ; SAVARY, (1995)) entre 800 et 1200 bars. Nos mesures réalisées sur les inclusions primaires du quartz Qz3 ont permis de tracer un isochore T10. Ceci signifie que des cristallisations de quartz ont été possibles dans les géodes des veines du stade II à des

températures de l'ordre de 350-400°C. L'âge le plus fiable du début des réactions nucléaires naturelles est 1970 Ma (GAUTHIER-LAFAYE *et al.*, 1996). Le refroidissement post réaction est enregistré lors du piégeage d'un fluide chaud F5 dans les apatites, entre 200 et 440°C (*Figure II-84*). La circulation des fluides F5 correspond à un domaine P-T très large défini par les isochores T10**minimum et T10**maximum (obtenus à partir des données microthermométriques antérieures de SAVARY (1995)) entre 800 et 1200 bars. Des cristallisations de chlorites dans un grès encaissant proche du réacteur 10 à Oklo, étudiées par SAVARY (1995) permettent de caler la fin du refroidissement entre 200 et 250°C.

Enfin, le rétablissement des conditions de diagenèse correspond aux circulations tardives (1700 Ma ; BONHOMME *et al.* (1982)) de fluides peu salés F9 piégés dans la calcite du stade III. La circulation de ces fluides F9 correspond à un champ P-T défini autour d'un isochoire T11 entre 800 et 1200 bars. Les PIF les plus tardifs trans-veines-grès ainsi que les indications macrostructurales (sens des cisaillements dextre ou senestre) montrent que la circulation des fluides F9 est corrélée à la phase III compressive décrochante.

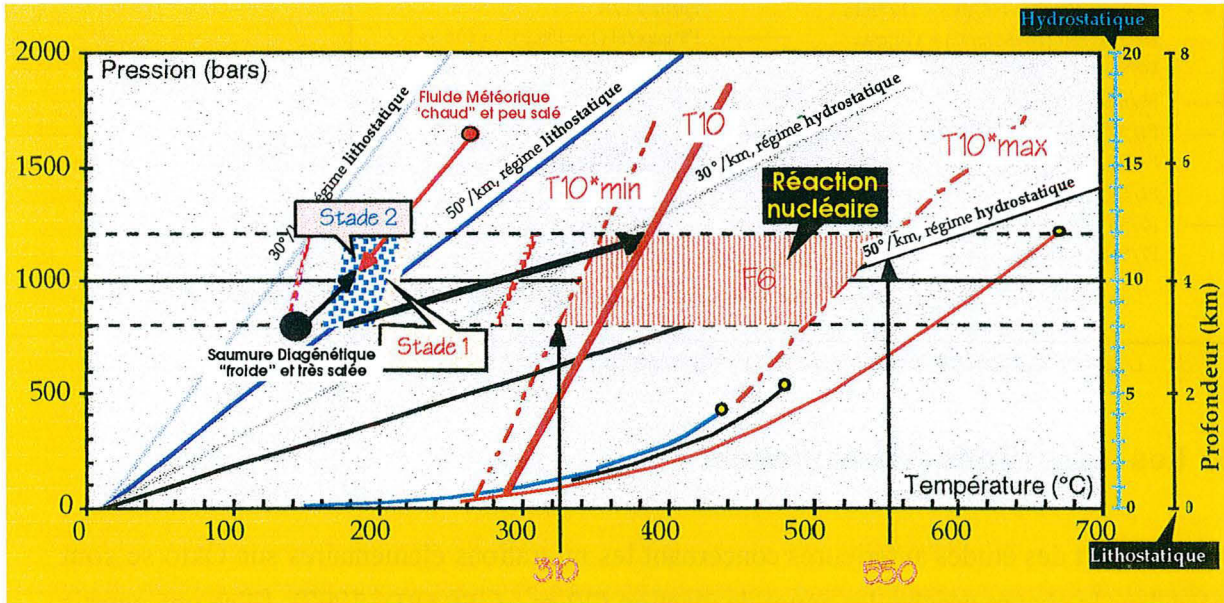


Figure II-83 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées lors du fonctionnement des réactions nucléaires (Stade II ; T10 et T10*).

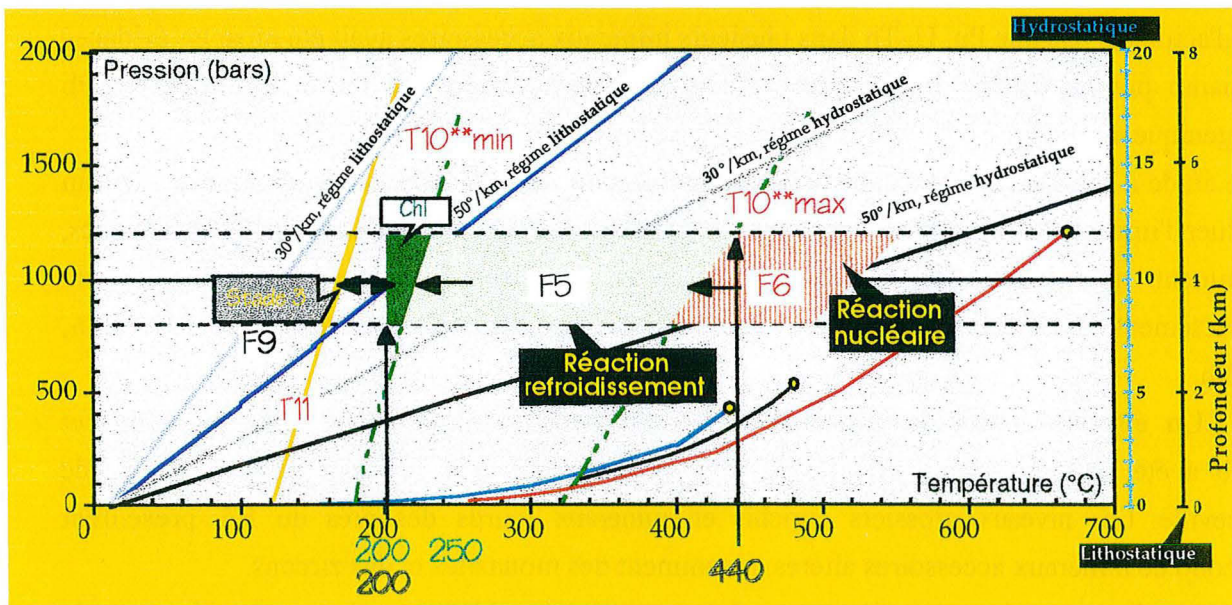


Figure II-84 : Diagramme P-T des fluides aqueux observés dans les néoformations minérales rencontrées lors du refroidissement post-réaction nucléaire et du rétablissement des conditions de diagenèse (Stade II-Stade III ; de T10** à T11).

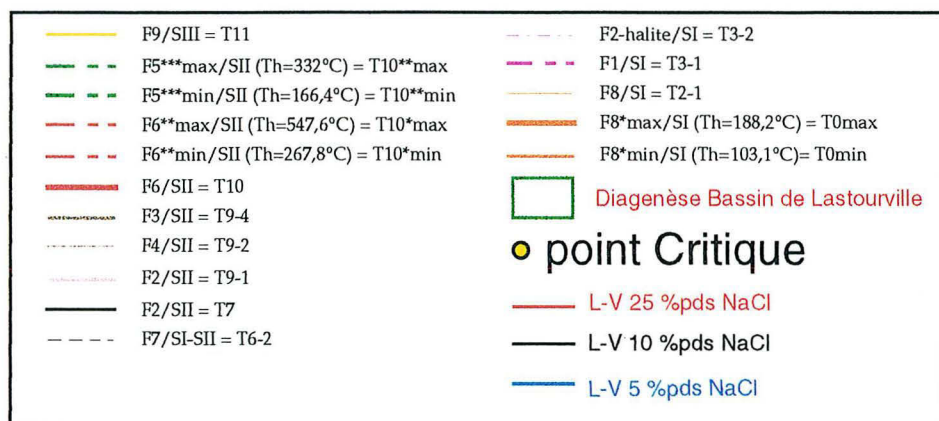


Figure II-85 : Légende des isochores tracés dans les diagrammes P-T

VIII:5. Les migrations élémentaires

La plupart des études antérieures concernant les migrations élémentaires sur Oklo se sont focalisées dans le champ proche des zones de réaction (20 m ; GERARD, 1997). Elles ont permis d'établir les conditions de migration ou de rétention des éléments fissiogéniques et des actinides (Tableaux II-9 et II-10). L'incorporation d'éléments fissiogéniques tels que Zr, REEs, Nd, Cs, Sm, Sr et d'actinides tels que Pu, U, Th dans plusieurs minéraux accessoires avait été mise en évidence en champ proche (SERE, 1996). Notre étude du comportement du Pb montre que du Pb radiogénique a migré près des zones de réaction à plusieurs reprises (1200, 650, 300 Ma). Notre étude a aussi et surtout concerné le champ lointain, dans tout le bassin de Franceville afin d'évaluer l'impact des migrations élémentaires induites par les paléocirculations diagénétiques, notamment au niveau des minéraux accessoires, véritables traceurs géochimiques du comportement des éléments analogues d'actinides et de produits de fission tels que Zr, REEs, Th, U et Pb.

Un épisode majeur de migration de Terres Rares, uranium, phosphore, zirconium et plomb a été découvert dans les grès silicifiés du Protérozoïque inférieur dans le bassin de Franceville. Les niveaux grossiers enrichis en minéraux lourds des grès du FA présentent beaucoup de minéraux accessoires altérés, notamment des monazites et des zircons.

Les zones dissoutes des monazites sont plus ou moins comblées par des recristallisations de silicates de Th. L'augmentation du rapport Th/U entre les monazites (Th/U=20) et les phases recristallisées (Th/U>50) est issue de la circulation d'un fluide oxydant, capable de mobiliser l'uranium, le phosphore et les terres rares. BROS (1993) souligne que : (1) la dissolution des feldspaths détritiques par la circulation des paléofluides diagénétiques puis la néoformation argileuse (illitisation-chloritisation) induit un fractionnement des terres rares légères lors d'étapes successives et (2) le rapport Sm/Nd (fractionnement du Sm, lessivage des terres rares légères dont Nd) a augmenté pendant la migration des hydrocarbures, suggérant une distance de migration

importante, à l'échelle du bassin. Ceci signifie que l'altération affecte aussi bien les minéraux accessoires que les feldspaths et permet un lessivage des Terres Rares légères. Les grès silicifiés possèdent, par conséquent, des rapports Th/La anormaux (proche de 1,8) supérieurs à ceux connus dans la plupart des métasédiments archéens et protérozoïques (0,25).

Ce processus d'altération affecte aussi les zircons présents dans les mêmes niveaux que les monazites. Elle permet la formation d'une phase enrichie en P et en Terres Rares, mais appauvrie en Zr et Si dans des fissures intracristallines et/ou dans les zones de croissance en bordure des cristaux. Le zirconium est donc mobile pendant l'altération des grains détritiques de zircons. Les phases zirconsilicatées observées en bordure des grains sont aussi présentes entre les fibres de chlorites des remplissages fissuraux. C'est une indication de la migration du Zr pendant un stade précoce de la diagenèse.

Par conséquent, l'altération des minéraux accessoires et les migrations élémentaires induites sont causées par les paléocirculations précoces de fluides diagénétiques du stade I. La même relation est observée pour le phosphore libéré par la dissolution des monazites dans les mêmes niveaux. Ce phosphore peut être incorporé dans la florencite anté-formation des chlorites diagénétiques de la matrice des grès. RAIMBAULT *et al.* (1996) proposaient déjà un premier fluide enrichi en Zr et U circulant dans les grès FA à proximité des réacteurs. Ce fluide permettrait : (1) un remplissage précoce et intense de la porosité des grès et (2) la cristallisation d'apatites riches en terres rares et la néoformation de phases zirconsilicatées enrichies en U, Th sur les bordures d'anciens zircons accumulés dans des zones de dissolution des grès. Ils évoquaient aussi de fortes concentrations de Zr dans la pechblende à Okélobondo. Cette mobilité du zirconium correspond à une première phase de migration élémentaire dans tout le bassin sédimentaire de Franceville. Les quartz détritiques sont extrêmement nourris jusqu'à former des quartz secondaires aux contours automorphes. Ce nourrissage des quartz est zoné, chacun des épisodes étant séparé par des liserés de sulfures et de pechblende et coffinite. Ceci montre que durant l'épisode de silicification, l'uranium était déjà mobile. Les saumures diagénétiques responsables de ces migrations de U, Zr et Pb sont enrichies en complexes phosphatés ou/et fluorés, respectivement à cause des dissolution/reprécipitation de monazite/florencite.

Des inclusions de galène sont présentes dans les zircons et les monazites. Le volume de galènes néoformées (2 à 14 vol.%) dépasse largement la concentration maximale de Pb (< 0,1 pds%) produite par décroissance radioactive de U et Th des minéraux accessoires. Ce plomb a été introduit dans les minéraux accessoires durant un épisode diagénétique précoce et il possède alors une signature non radiogénique. Grâce aux compositions isotopiques du Pb des galènes, la circulation de ces fluides diagénétiques a pu être datée entre 2104 Ma et 1719 Ma.

Il est donc nécessaire, dans l'approche des migrations élémentaires spécifiquement reliées au fonctionnement des réacteurs (c'est-à-dire des vecteurs de transferts des radioéléments), de considérer les migrations potentielles d'éléments analogues tels que U, Pb, Zr et les REEs reliées aux paléocirculations diagénétiques, avant et après (et pourquoi pas pendant) les réactions nucléaires. Notre travail démontre que des migrations d'éléments analogues sont possibles par l'intermédiaire des paléocirculations des fluides diagénétiques à l'échelle du bassin de Franceville. Il faudrait alors tester la présence de produits de fission et d'actinides dans les minéraux accessoires en champ lointain. Les mesures réalisées des compositions isotopiques du Pb en champ lointain montre que celui-ci est entièrement d'origine non radiogénique.

VIII:6.Un nouveau modèle de genèse des minéralisations uranifères

Afin de mieux visualiser les paléocirculations de ces différents fluides à l'échelle du bassin, j'ai choisi de représenter leurs aspects dynamiques dans un profil approximativement E-W de la bordure du bassin depuis le socle jusqu'aux pélites du FB (*Figure II-86*). L'étude de la nature et de l'origine des fluides couplée à la reconstruction des conditions P-T-x-t montre qu'il existe essentiellement quatre pôles de fluides dans le bassin de Franceville : (1) des fluides très salés F1-F2-F3-F4 semblables à des eaux connées (saumures diagénétiques), riches en sels (forte concentration en Cl, Ca et Li) oxydantes, (2) des fluides météoriques F8-F9, peu salés, contenant des traces de méthane, réchauffés dans le socle, (3) un fluide organique dérivant de la maturation des matières organiques du FB représenté par des huiles seules (hydrocarbures équivalent des C₉ (nonane) et C₁₀ (décane)) ou mélangé à des fluides salés type F2 et (4) des fluides F6-F5 strictement liés au fonctionnement et au refroidissement des réacteurs, contenant des traces d'espèces volatiles telles que le méthane, le dioxygène et le dioxyde de carbone. Seuls, les trois premiers sont représentés sur la *Figure II:86*.

La minéralisation correspondrait à un mélange des pôles (1), (2) et (3). La relation entre minéralisation et failles N-S est attestée par les occurrences dominantes de veines et de PIF orientés N-S lors du stade paragénétique II correspondant à l'épisode minéralisateur.

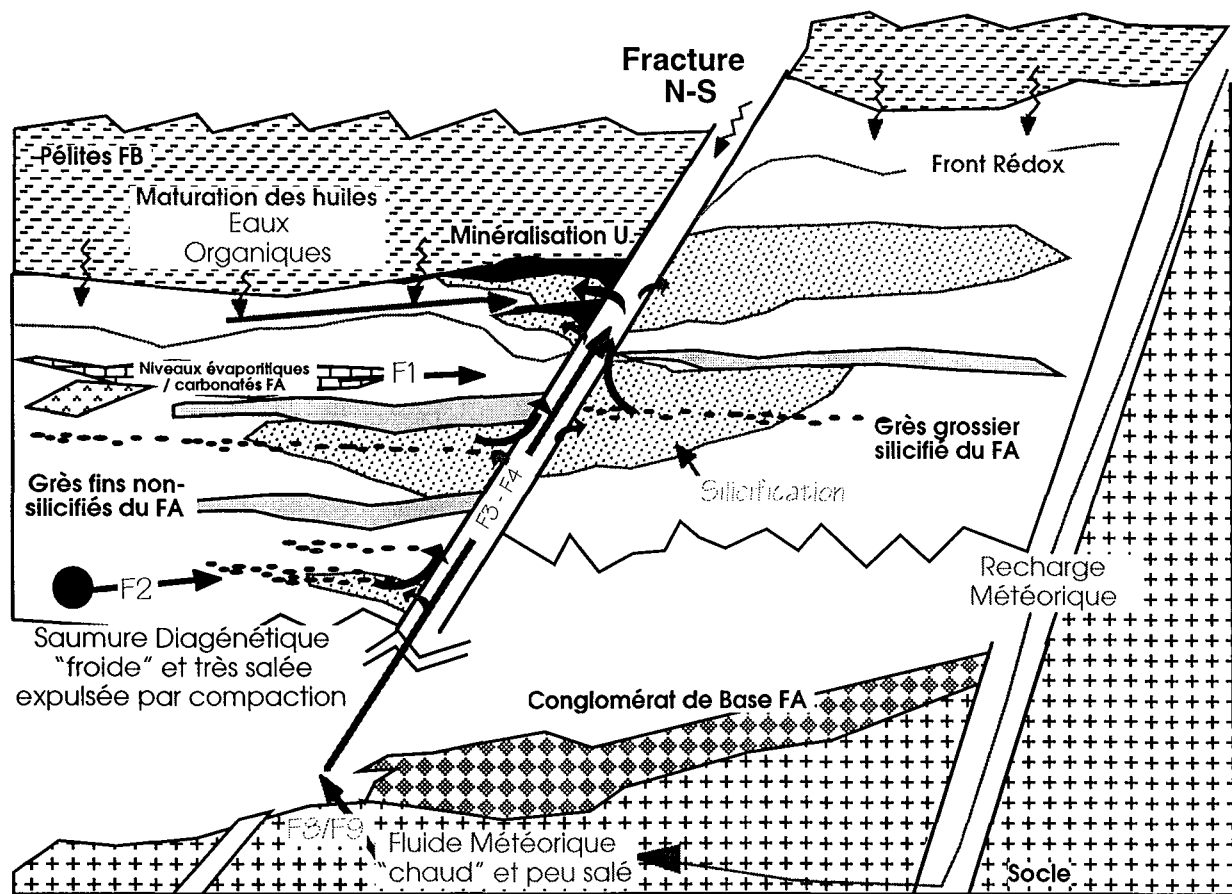
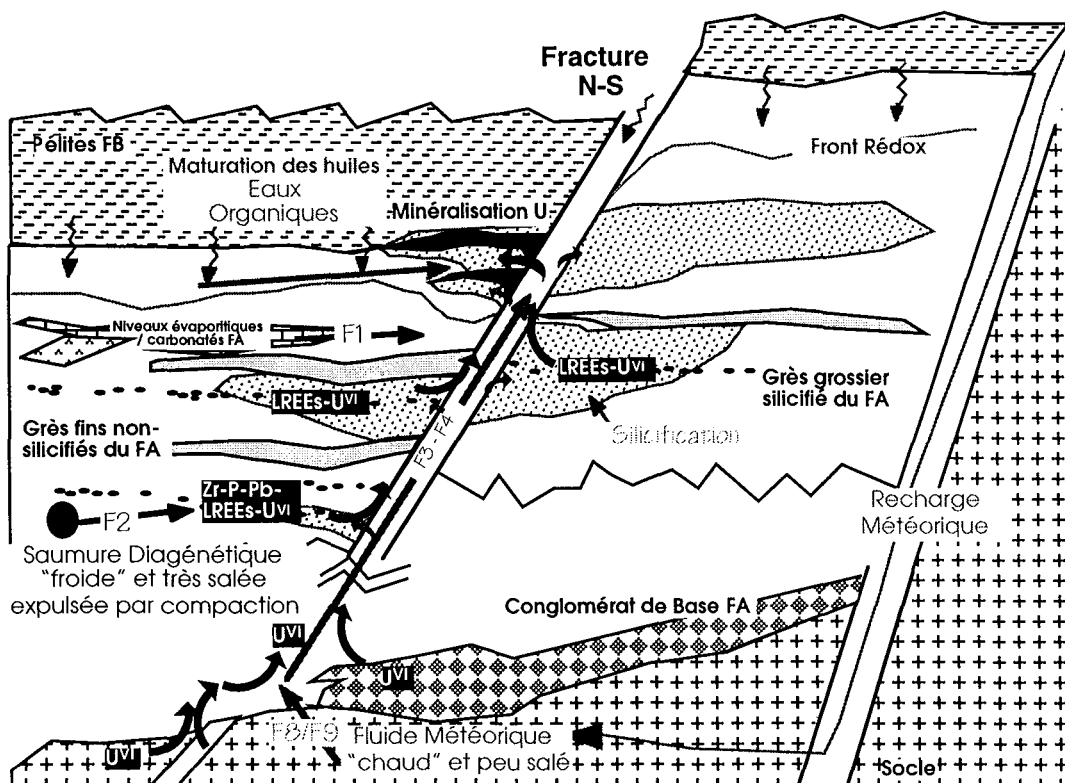


Figure II-86 : Schéma interprétatif du dispositif des paléocirculations fluides.

A partir de la connaissance de ces paléocirculations de fluides et des migrations élémentaires, nous avons essayé d'évaluer les sources d'uranium. Notre travail montre que la quantité d'uranium libéré par la dissolution des minéraux accessoires n'est pas négligeable. Une estimation simple de la quantité d'uranium et de terres rares légères lessivés a été réalisée à partir d'un bilan à l'échelle du minéral (monazite) et à l'échelle du bassin de Franceville. Elle montre que 75% des terres rares légères ont été remobilisées par des saumures diagénétiques et ont migré massivement dans les grès. La quantité maximum de terres rares légères libérées représente approximativement $308080 \cdot 10^3$ tonnes. Pour l'uranium, la quantité maximale est de $986 \cdot 10^3$ tonnes. Ce dernier résultat montre que la dissolution des minéraux accessoires est largement suffisante pour expliquer toutes les réserves d'uranium (41400 tonnes) du bassin de Franceville (GAUTHIER-LAFAYE, 1986). La présence d'autres sources d'uranium (uraninites détritiques dans le conglomérat de base du FA, lessivage de phases riches dans le socle) doit malgré cela être prise en compte. GAUTHIER-LAFAYE et WEBER (1989a) évoquaient une migration de fluides oxydants dans les grès associée à des phénomènes de dissolution des uraninites détritiques du conglomérat de base du FA pour expliquer la genèse des fluides enrichis en U. Ceci est effectivement possible

en considérant un lessivage du conglomérat de base par la recharge météorique ou par les saumures diagénétiques. L'altération du socle pourrait jouer un rôle non négligeable aussi dans la libération d'uranium (*Figure II-87*). Si le lessivage s'est opéré de façon synchrone pour les terres rares légères et l'uranium, des minéralisations en terres rares légères pourraient être identifiées au regard des quantités mises en jeu. Les terres rares sont beaucoup plus concentrées dans le cœur des zones de réaction fortement minéralisées que dans les faciès de bordure ou les grès encaissants moins riches. Il faut noter aussi la fréquente association d'un excès de terres rares légères dans les grès recoupés par des fissures de calcite. Des excès en terres rares légères ont été mis en évidence dans les fractures à carbonates jusqu'à 2 m des réacteurs (MENET-DRESSAYRE, 1992). Certains radioéléments (U, Terres Rares légères) peuvent en partie se substituer au Ca constitutif de la calcite alors que d'autres tels Y, Terres Rares lourdes et la fraction d'U résiduelle sont plutôt associés à des phases minérales secondaires telles que des sulfures et quelques zirconosilicates. Dans certains cas, les terres rares et l'uranium apparaissent dissociés révélant ainsi un fractionnement plus ou moins important avec une mobilisation préférentielle de l'uranium relativement aux terres rares. Il apparaît donc que les terres rares mobilisées et véhiculées avec l'uranium se sont bien concentrées dans les minéralisations uranifères, mais qu'un fractionnement soit à la mobilisation, soit au dépôt peut être responsable des quantités finales trouvées dans les minéralisations.



3^{ème} PARTIE :
PALEOCIRCULATIONS FLUIDES DANS
LES ARGILITES DE TOURNEMIRE
(FRANCE)



3^{ème} PARTIE :

PALEOCIRCULATIONS FLUIDES DANS LES ARGILITES DE TOURNEMIRE (FRANCE)

Introduction

Tournemire, une petite commune du sud de l'Aveyron faisant face au célèbre village de Roquefort, a été choisie comme site d'implantation d'un laboratoire expérimental souterrain (MAZEAS, 1991). La superposition des différents facteurs géologiques structuraux et hydrologiques ont permis à l'Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire (IPSN) de délimiter un site géotechnique, c'est à dire un volume autour d'un ancien tunnel SNCF présentant une homogénéité géologique dans lequel les caractéristiques géotechniques varient peu. Le tunnel de Tournemire abrite actuellement l'unique site français expérimental souterrain pour les recherches sur le stockage géologique profond. L'objectif de l'IPSN est de déterminer la perméabilité et les modes de circulation de l'eau dans les milieux argileux (GEOSTOCK, 1988). Après avoir présenté brièvement le site et exposé un bilan des résultats précédemment obtenus, une étude minéralogique et géochimique des remplissages fissuraux sera présentée sous la forme d'un article accepté à *European Journal of Mineralogy* intitulé « *Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from Tournemire tunnel site (Aveyron, France)* ». La nature et la source des fluides à l'origine de ces remplissages seront discutée en rapport au cadre structural et sédimentaire ainsi qu'au distributions spatio-temporelles des épisodes minéralisateurs peri-cévenols.

I: Cadre géographique

I:1. Le site de Tournemire

I:1:1. Localisation du massif de Tournemire

Tournemire est une commune du Sud de l'Aveyron (Les Causses), à 3 kilomètres du célèbre village de Roquefort sur Soulzon, à environ 25 kilomètres au Sud de Millau ou même à 120 kilomètres au nord de Montpellier (*Figure III-1*).

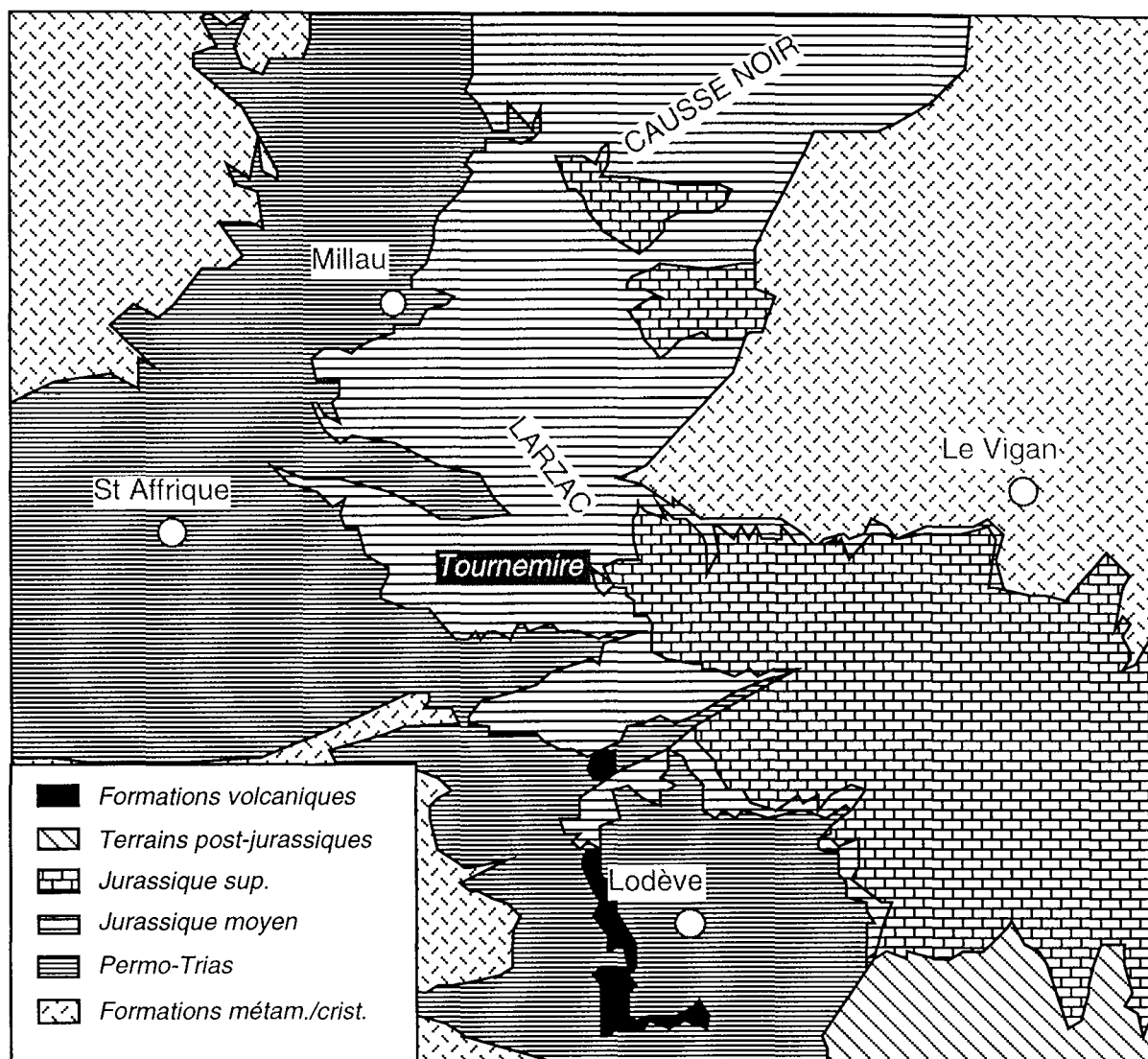


Figure III-1 : Localisation du site de Tournemire dans l'environnement géologique de la région des Grands Causses (d'après ROUIRE et ROUSSET, 1980). Echelle : 1/2 500 000.

Le massif de Tournemire est localisé sur la bordure occidentale du Causse du Larzac. Il fait face à la commune de Roquefort-sur-Soulzon. Il est encadré par la rivière Le Soulzon au Sud Sud-Ouest et la rivière Le Cernon au Nord. C'est un massif qui peut dépasser les 800 m d'altitude. La structure géologique détermine le modelé particulier du relief. La nature pétrographique des couches sédimentaires, calcaires et marneuses, et leur agencement, superposition régionale calcaires sur marnes, déterminent le paysage encadrant le site de Tournemire : (1) des plateaux arides avec corniches verticales et roches ruiniformes en bordure de plateau (Le Larzac) et (2) des vallons étroits à versants convexes sur pentes argileuses (vallées du Soulzon et du Cernon). L'orientation des vallons est très souvent due à l'existence de failles.

Au pied du plateau, ces failles, ainsi que la fracturation secondaire, conditionnent l'apparition de sources au contact des couches imperméables. C'est cette présence de l'eau en fond de vallée qui

constitue l'élément clé de l'implantation humaine ; le plateau n'offre guère que des cuvettes d'eau stagnante sur les replats souvent aménagés pour le bétail (lavogne).

I:1:2. Localisation du tunnel de Tournemire

Le tunnel ferroviaire de la Boutinenques, dit "tunnel de Tournemire" appartient à la ligne de chemin de fer Tournemire - Le Vigan, section de la ligne Albi - Le Vigan. Les travaux de construction de cette ligne furent terminés en 1896 (COLLARDEY, 1986).

L'exploitation SNCF a été arrêtée en 1955 et la voie maintenue pour raison militaire jusqu'en 1960. Le tunnel sera abandonné en 1981.

Le tracé quitte par le Nord la gare de Tournemire et rejoint, toujours en direction du Nord, la vallée du Cernon après un parcours souterrain de 1885 mètres selon une rampe ascendante d'environ 1,45% (*Figure III-2*). Il est pratiquement parallèle à la stratification car les couches pendent de 1% vers le Nord. La ligne est à voie unique et offre une légère courbure à proximité de l'entrée Sud (Planche photographique XX).

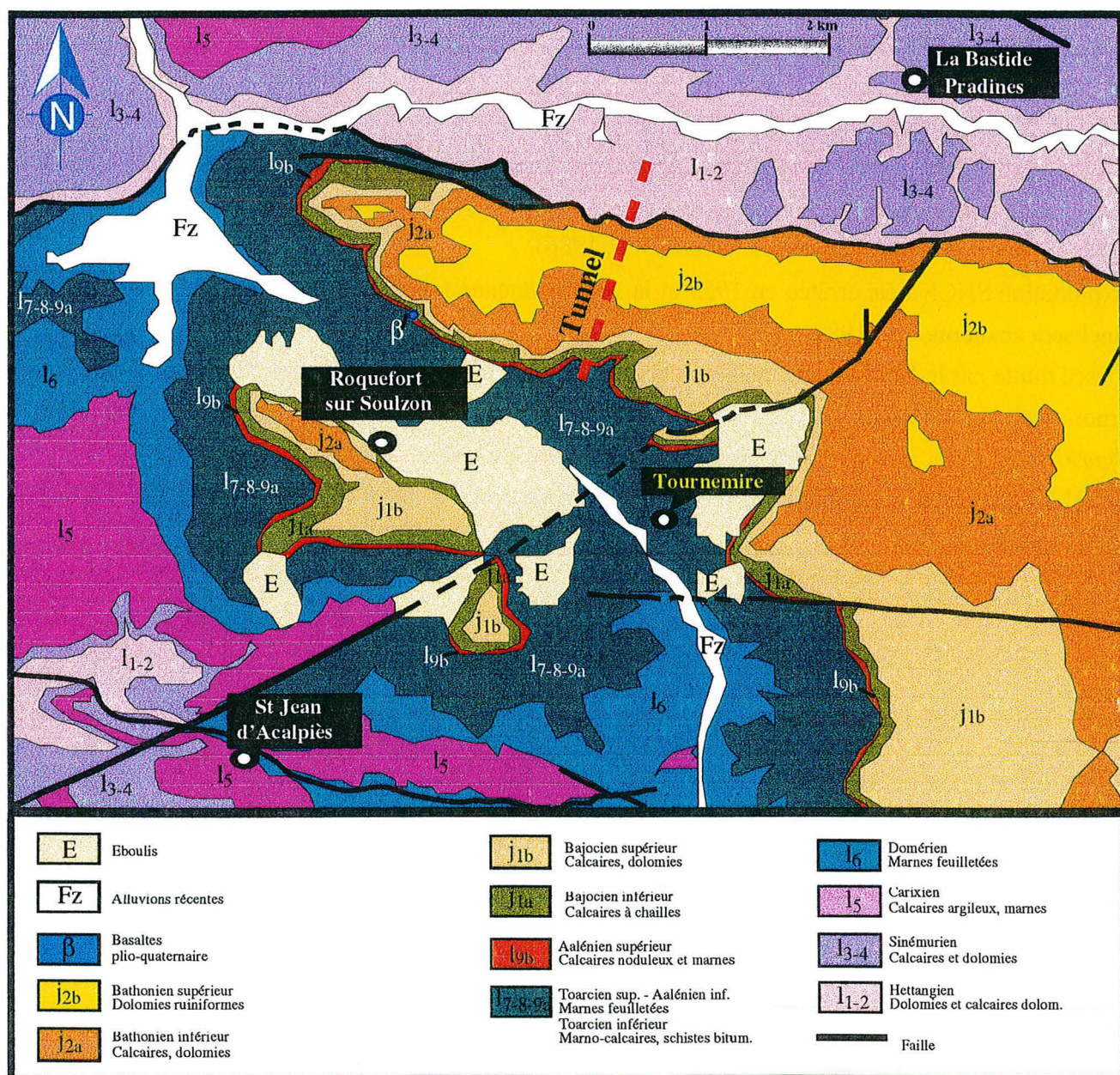


Figure III-2 : Localisation du tunnel de Tournemire sur la carte géologique BRGM (d'après MAZEAS, 1991). Echelle : 1/50 000.

L'entrée en terre côté Tournemire (PM 000) se fait à la cote 507 m environ (Repère IGN : 506,884 m) et la sortie (PM 1885) à 534 m (Repère IGN : 534,185 m). Le point le plus haut du plateau à l'aplomb de l'ouvrage se situe vers 800 m. La partie sur versant du tunnel est située sur la commune de Roquefort ; à partir de la falaise, le tracé est sous la commune de St Rome de Cernon.

Une source importante est captée au passage de la faille du Cernon vers le PM 1550 ; la plupart des concrétions et suintements apparaissant en voûte correspondent à la section entrée en terre du tunnel (soit les 200 premiers mètres) et aux 400 mètres entre la faille et la sortie Nord.

I:2. Données climatiques

Situées dans la partie sud-orientale du Massif Central, les Causses constituent une région placée à un carrefour climatique entre les influences méditerranéennes venues du Sud et les influences atlantiques venues de l'ouest. Sur cette trame viennent se greffer les conséquences locales de l'altitude et de l'exposition. Situé dans le bassin hydrographique de la Garonne, le département de l'Aveyron est pratiquement imperméable aux influences méditerranéennes. Les conditions climatiques varient dans le détail suivant l'exposition. L'été est long et tempéré, l'hiver froid (minimum janvier environ -3°C ; maximum juillet environ $+24^{\circ}\text{C}$). La sécheresse estivale est assez sensible et les fortes pluies d'automne marquent le paysage de ravinements. La pluviométrie annuelle se situe autour de 1150 mm. La température annuelle moyenne ($11,8^{\circ}\text{C}$) ainsi que la pluviométrie (860 mm) ont été établies à l'aide des données de la Météorologie Nationale pour la station de St Affrique pour la période 1964-1987 (RICARD, 1993).

II: Cadre géologique

II:1. Contexte stratigraphique

Les Grandes Causses du Massif Central ressemblent à une vaste dalle épaisse de calcaire qui a résisté à l'érosion. Ils trouvent leur origine dans un bassin sédimentaire d'axe sensiblement Nord-Sud, dont les contours originaux restent encore marqués par les bordures des Cévennes, de l'Aubrac et du Levezou (DEBELMAS, 1974 ; ROUIRE et ROUSSET, 1980). Ce dernier s'est formé sur une pénéplaine ébauchée à la fin du démantèlement des chaînes hercyniennes.

Son comblement débute au Stephano-Autunien et se termine au Jurassique supérieur. Les dernières couches calcaires et dolomitiques constituent l'ossature principale des 4 grands Causses : le Sauveterre, le Causse Méjean, le Causse Noir et le Causse du Larzac où se trouve le site de Tournemire. Du lit de la rivière Soulzou au sommet du Causse, les terrains sont représentés par environ 400 mètres de marnes et de calcaires du Lias et Dogger. Une colonne stratigraphique schématise la succession de ces couches (*Figure III-3*). L'essentiel du tracé a été creusé dans la partie médiane de cette série constituée de couches du Toarcien. Cet étage est représenté par une épaisse série argileuse, au premier abord très monotone où peuvent s'identifier des niveaux stratigraphiques repères. Cependant, le domaine étudié dans le cadre du laboratoire expérimental couvre le Jurassique du Carixien supérieur à l'Aalénien.

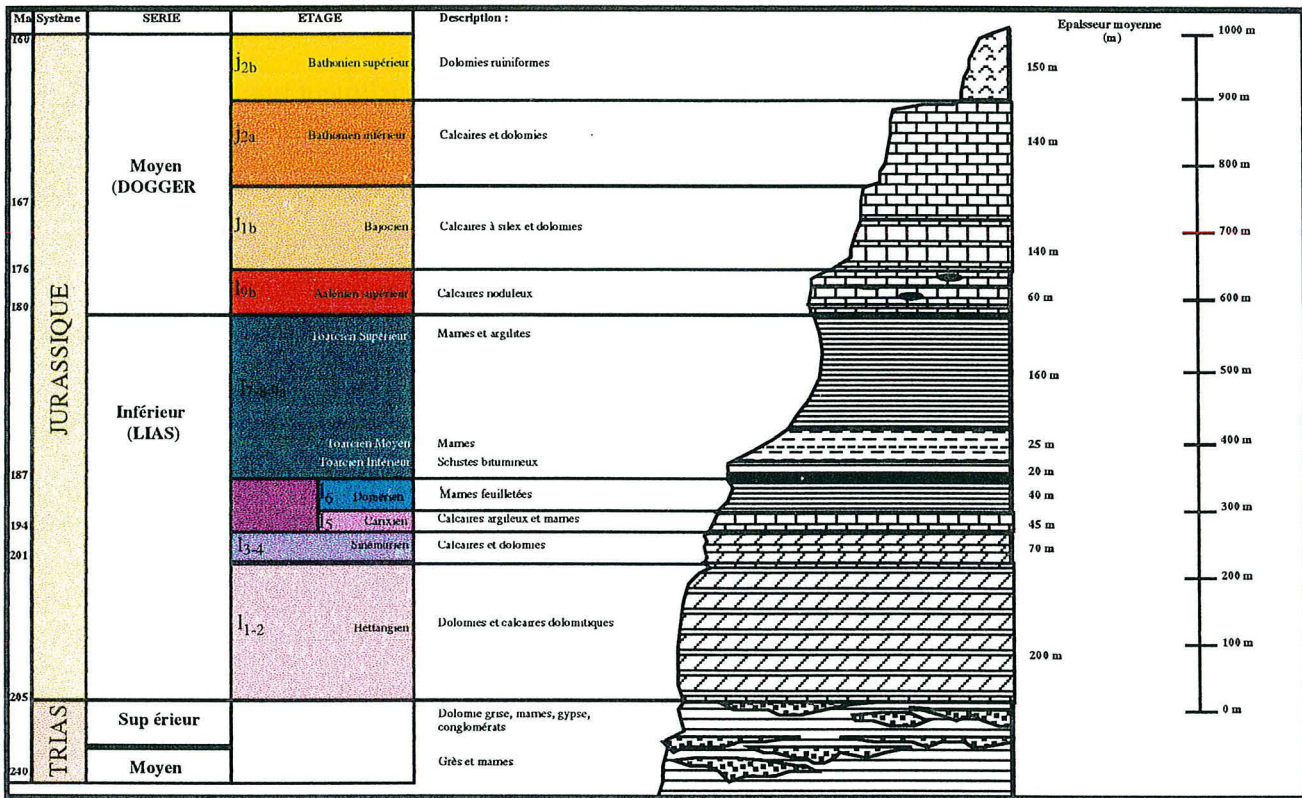


Figure III-3 : Série stratigraphique de Tournemire (d'après DE SLOOVERE et MAZEAS, 1988).

Aux épisodes transgressifs et épicontinentaux du Trias au Sinémurien, succède une forte subsidence engendrant une sédimentation à caractère argileux. C'est à partir du Domérien que le centre du bassin accentue cette subsidence tandis que la sédimentation prend un caractère argileux. Les marnes noires du Domérien affleurent sur le versant opposé du tunnel de Tournemire (Est de Roquefort). Leur débit en plaquettes à l'altération les différencie des affleurements toarciens. La notice de la carte géologique (1/50 000^{ème}) de Millau (MENNESSIER, 1984) indique des épaisseurs du Domérien de 30 à 60 m. Les relevés effectués autour de Tournemire ont permis de mesurer 38 mètres de Domérien vers le Bousquet face au tunnel. La série débute au toit du Carixien par des marnes contenant de la glauconie. Des horizons repères avec des niveaux de nodules à *Septaria* sont présents à l'intérieur des marnes.

Le début de l'Aalénien marque le retour brutal à une sédimentation carbonatée qui cessera au Jurassique supérieur.

Sur les bordures du bassin, les séries sédimentaires sont réduites, le maximum d'épaisseur est en revanche toujours observé dans la partie axiale. La situation de Tournemire, au centre du bassin, lui vaut cette série particulièrement dilatée du Toarcien atteignant 200 mètres avec les schistes cartons, alors qu'à 40 kilomètres à l'est, l'ensemble représente à peine quelques dizaines de mètres et peut même disparaître localement (AUBAGNE, 1979 ; BODEUR, 1979 ; JEANJEAN, 1982). Au Toarcien, la subsidence est donc accentuée au centre du bassin.

Le Toarcien de Tournemire correspond à un grand développement de faciès de marnes et d'argilites interrompus de part en part de quelques passages calcaires.

Les tendances générales de l'évolution lithologique se remarquent parfaitement sur le diagramme d'évolution des pourcentages de carbonates. Ces teneurs diminuent des schistes cartons (Toarcien inférieur) à la base du Toarcien supérieur pour ensuite se stabiliser vers 10% dans les argilites toarciennes. Une brusque augmentation des teneurs en carbonates marquent le début de l'Aalénien.

Les schistes cartons du Toarcien inférieur sont des marnes bitumineuses à fines laminations riches en ichnofossiles, contenant de minces amandes pyriteuses ou phosphatées, représentant des sections d'ammonites. Les schistes cartons sont riches en kérogène (10 à 15% TRÜMPY, 1983). Des bitumes apparaissent cependant macroscopiquement dans les fissures. Ils contiennent de la chlorite et de la kaolinite ainsi que quelques illites et interstratifiés dans les zones sommitales.

Les marnes à *Hildoceras bifrons* du Toarcien moyen d'une épaisseur de 26 m, présentent des couches en échelons marneuses et des bancs phosphatés surmontant un niveau calcaire décimétrique. Elles renferment de nombreux nodules pyriteux. La couleur est noire à grise. Ces marnes sont extrêmement fossilifères dans leur partie basale et contiennent de nombreuses bioturbations. La fréquence des bancs calcaires, dans la masse des marnes, est pratiquement négligeable et aléatoire dans les parties inférieures et moyennes tandis que vers le haut du Toarcien moyen, de niveaux plus carbonatés sont présents.

Les argilites du Toarcien supérieur d'une épaisseur de 160 m sur les 200 m du Toarcien se divisent en deux séquences d'égale épaisseur : (1) les argilites calcaires gris-bleu peu fossilifères, micacées gris-clair à ammonites écrasées phosphatées et (2) les argilites calcaires à nodules riches en bioclastes, notamment les restes exceptionnels d'un vertébré marin : *Plesiosaurus tournemirensis nov. sp.* (SCIAU, 1986, 1993 ; SCIAU *et al.*, 1990). Le tunnel est creusé, dans sa plus grande partie, dans les couches d'argilites calcaires à nodules.

La zone de transition entre le Toarcien supérieur et l'Aalénien inférieur correspond à l'apparition de bancs calcaires décimétriques et continus en alternance avec des marnes noires contenant en abondance un petit brachiopode (*Rhynchonella*) et des empreintes de *Cancellophycus*. Cet horizon est très important car il constitue le niveau de base des sources sous le Causse du Larzac. Les calcaires de l'Aalénien correspondent à une série massive de calcaires noduleux et calcaires à silex avec des intercalations marno-sableuses. La perméabilité globale du massif peut être augmentée à ce niveau par la circulation d'eau dans les diaclases verticales.

Les calcaires et dolomies du Bajocien et du Bathonien (Planche photographique XX) d'une épaisseur dépassant parfois 200 m constituent l'essentiel de l'ossature des plateaux des Causses. La partie supérieure est constituée de dolomies ruiniformes, très caractéristiques dans le paysage du Larzac.

Les dépôts ultérieurs au Jurassique supérieur sont pratiquement inexistantes jusqu'à l'Oligocène, soit une lacune entre -140 et -40 millions d'années. Le retrait de la mer et l'érosion font suite au soulèvement des Cévennes et au plissement pyrénéo-provençal (GOTTIS, 1952 ; SEGURET *et al.*, 1965). Sous les climats chauds et humides de l'ère tertiaire, commence la création du paysage karstique. La dissolution des roches carbonatées est facilitée par la fracturation des massifs, qui résulte de l'évolution tectonique du bassin. Les périodes froides du Quaternaire n'interrompent pas la dissolution et parachèvent le modelé du relief des falaises et des versants, sous les cycles répétés de gel-dégel. Depuis le Miocène, une certaine activité néotectonique et le volcanisme suivent le rejeu des grandes failles et relancent l'érosion pour façonner le paysage actuel.

II:2. Contexte tectonique

Les études des méga-structures tectoniques, la reconnaissance et la quantification des méso-structures telles que les diaclases, présentes dans ce site, les analyses microtectoniques des plans de failles observés en affleurements de surface et sur les carottes réalisées dans le tunnel ont été effectuées par J. CABRERA (IPSN). Elles ont permis de préciser le contexte tectonique du site et son évolution passée. Les relations entre les structures observées et des circulations hydrauliques dans les séries sédimentaires observées par l'IPSN sont exposées.

II:2:1. Caractéristiques tectoniques régionales

Le bassin des Causses présente une vaste structure générale en synclinorium d'axe nord-sud mais à l'échelle kilométrique, le modèle est monoclinale. Deux principaux types d'accidents géologiques majeurs se greffent sur ce modèle : (1) des failles d'extension plurikilométrique et (2) un volcanisme plio-quatenaire sporadique.

II:2:1:1. Les failles

La région du Larzac est caractérisée par de grands accidents régionaux qui affectent l'ensemble des séries du bassin Permo-Jurassique. Le modèle structural de la région de Tournemire correspond à un grand bloc régional de direction proche de E-W, délimité par 2 grands accidents du système proche de E-W à vergence sud : (1) au nord, la faille du Cernon (jeu inverse et pendage 70°N à l'affleurement dans le tunnel PM1550) et (2) au sud, la faille de S^t Jean d'Alcapies. Un troisième accident, la faille de Tournemire, associé à la structuration majeure NE-SW sectionne ce grand bloc. Son extension est limitée par l'accident du Cernon au nord et elle dépasse de quelques kilomètres l'accident de S^t Jean d'Alcapies au sud. A une échelle plus détaillée, un réseau de failles de direction proche de N-S affecte l'ensemble du volume du grand bloc E-W. Le rejet d'environ 400 m au niveau de la faille du Cernon, ne semble pas provoquer de grosses perturbations grâce à une "lubrification" par des écailles de marnes et d'argilites du Carixien au Toarcien. La zone perturbée de part et d'autre de la faille est estimée à 250 m.

La déformation souple est restreinte et se traduit principalement par la formation de plis associés aux grands accidents de direction proche de E-W.

A Tournemire, les roches sédimentaires jurassiques déterminent un "modèle à 3 couches" : (1) une couche inférieure formée de roches calcaires et de dolomies (Hettangien, Sinémurien et Carixien), (2) une couche intermédiaire de lithologie argileuse (Domérien, Toarcien et Aalénien inférieur) et (3) une couche supérieure composée de séries calcaires et dolomitiques (Aalénien supérieur, Bajocien et Bathonien).

Les mouvements tectoniques cénozoïques liés aux phases orogéniques pyrénéo-provençales et alpines et post-cénozoïques ont affecté les couches jurassiques.

Un second fait marquant, concernant les données tectoniques de la région immédiate du site de Tournemire, est la présence de formations volcaniques récentes.

II:2:1:2. Le volcanisme

Le volcanisme des Causses, d'âge plio-pléistocène est lié à des accidents profonds orientés N-S. Il se présente dans la région proche du tunnel (occurrence de Roque Nègre, à 1,5 km à l'ouest du site) sous forme de petits édifices filoniens (cheminées bréchiques, neck et dykes). Le contact avec l'encaissant est réalisé par failles. L'extension des appareils volcaniques est réduite, leurs parties apicales souvent bloquées sous un toit calcaire. Ces remontées magmatiques avortées lors de leur traversée du Toarcien n'ont engendré que de très faibles perturbations des terrains encaissants. Plusieurs auteurs (CORRIERA et MAURY, 1975 ; BERGER *et al.*, 1968) ainsi que CABRERA (communication personnelle) confirment de très modestes modifications de l'encaissant argileux liées à ces intrusions.

II:2:1:3. Mésostructures - petites failles et diaclases

Les joints sont très marqués dans les faciès calcaires du fait du comportement mécanique de ces matériaux et des affleurements nombreux soumis aux intempéries. L'étude des mésostructures effectuée par l'IPSN sur un secteur de 5 km² sur l'ensemble du Causse et des versants entourant le site a permis de dégager les familles de joints principaux et leurs caractéristiques.

La fracturation apparaît essentiellement verticale avec 2 familles de joints : (1) une direction moyenne principale N160°E présente à toutes les échelles et (2) deux directions moyennes principales N10°E et N110°E subordonnées aux accidents majeurs et moins fréquentes.

La fracturation N160°E est profondément marquée sur le Causse, par le débit en gros piliers de calcaires dolomitiques sur le bord du plateau. Elle représente aussi les principales diaclases élargies en lapiaz. Elle est intimement inscrite dans la texture de la roche calcaire, en microfissuration à réseau parfois très dense. Le couloir principal de diaclases N160° passant par Fournials traverse les argilites en affleurement observable sur le plateau. Les joints sont légèrement ouverts ou colmatés de calcite et les argilites sont oxydées sur 1 à 2 cm de part et d'autre. Cette altération est vraisemblablement récente et n'a pu se faire que quand les argilites se sont trouvées à l'air libre.

Ainsi à l'échelle méso-structurale, le site autour du tunnel apparaît comme un secteur assez homogène et peu tectonisé qui ne facilite probablement pas les circulations d'eau si elles existent. L'analyse des différents états de contraintes (CABRERA, 1992) a mis en évidence une évolution tectonique polyphasée de la région selon des cinématiques compatibles avec 3 états de contraintes : (1) une compression avec un σ_1 proche de N-S attribuée à la compression "Pyrénéenne" qui a affecté largement la plaque européenne à l'Eocène, (2) une extension proche de E-W semblant correspondre à la tectonique extensive de l'Oligocène, responsable de la formation d'un ensemble de grabens dans la plaque continentale européenne et (3) une compression proche de E-W pouvant être associée à la compression alpine. La phase compressive "pyrénéenne" éocène de direction Nord-Sud a donc provoqué la réactivation des grands accidents Est-Ouest du socle, induisant une déformation cassante de la couverture permo-jurassique (faisceau de failles de l'Hospitalet du Larzac dont la faille du Cernon).

II:2:2. Relations entre contexte structural et circulations souterraines

Une augmentation de la fracturation sur un secteur hectométrique dû aux intrusions volcaniques favorise la circulation des eaux, en accentuant légèrement la karstification et les concrétionnements de sulfates et carbonates. Le phénomène revêt dans l'ensemble peu d'importance quant à ses conséquences sur les circulations.

La densité de fracturation du volume rocheux est étroitement lié aux caractéristiques rhéologiques des 3 grandes couches. Les couches inférieures et supérieures étant caractérisées par un comportement plus cassant lors des événements tectoniques présentent une plus forte densité de fracturation en comparaison avec la couche intermédiaire dont la nature argileuse a conditionné une déformation plus plastique. Les circulations hydrogéologiques actuelles dans la région de Tournemire et les paléoperméabilités sont conditionnées par l'évolution tectonique et par conséquent, par tous les états de contraintes qui l'ont affectée.

La compression avec un σ_1 proche de N-S a créé une forte densité de fracturation sub-verticale avec une ouverture des plans selon un axe horizontal (direction d'extension σ_2 ou σ_3). Une grande partie de ces discontinuités perméables, créées par l'ouverture des fractures, a été remplie de calcite provenant des zones de dissolution sous l'effet de la contrainte tectonique. Ainsi, cet état de contrainte est à l'origine d'une paléoperméabilité selon la direction proche de N-S. Plusieurs évidences (réseau de grottes, traces d'oxydation sur les plans, localisation des exutoires, ...) démontrent effectivement une circulation souterraine, contrôlée par le réseau de fracturation proche de N-S. Aux limites du grand bloc E-W, l'accident du Cernon draine une grande partie de la circulation provenant du réseau de fracturation proche de N-S. La compression E-W, moins bien enregistrée, ne semble pas avoir modifié cette paléoperméabilité. La perméabilité a donc été différente à différentes époques.

En conclusion, la circulation souterraine dans le volume rocheux de Tournemire, dont le modèle est à 3 couches, se produit essentiellement dans les 2 couches calcaréo-dolomitiques, selon le réseau de

fracturation proche de N-S. En revanche, dans la couche intermédiaire de lithologie argileuse moins fracturée, plus imperméable, la circulation est probablement extrêmement faible, au moins à l'intérieur du bloc de Tournemire. Le niveau piézométrique du Jurassique inférieur (Hettangien, Sinémurien et Carixien) est stabilisé à environ -65 m sous le tunnel et l'aquifère du Jurassique supérieur apparaît à +70 m au dessus du tunnel.

III: Caractérisations des argilites toarciennes

III:1. Les forages

Les séries, du Carixien à l'Aalénien inférieur, définissent un domaine relativement homogène au niveau des caractéristiques géologiques et géotechniques et leur accès est facilité par l'existence du tunnel. Pour ces raisons, Tournemire a été choisi comme site d'implantation d'un laboratoire expérimental souterrain (MAZEAS, 1991). Plusieurs campagnes de forages ont été réalisées. La campagne de forages de 1990-1991, sur laquelle portent les précédentes études (RICARD, 1993), a été réalisée aux points métriques (PM) compris entre 696 m et 786 m à partir de l'entrée du tunnel (PM 0). Ils sont ascendants et descendants (*Figure III-4*).

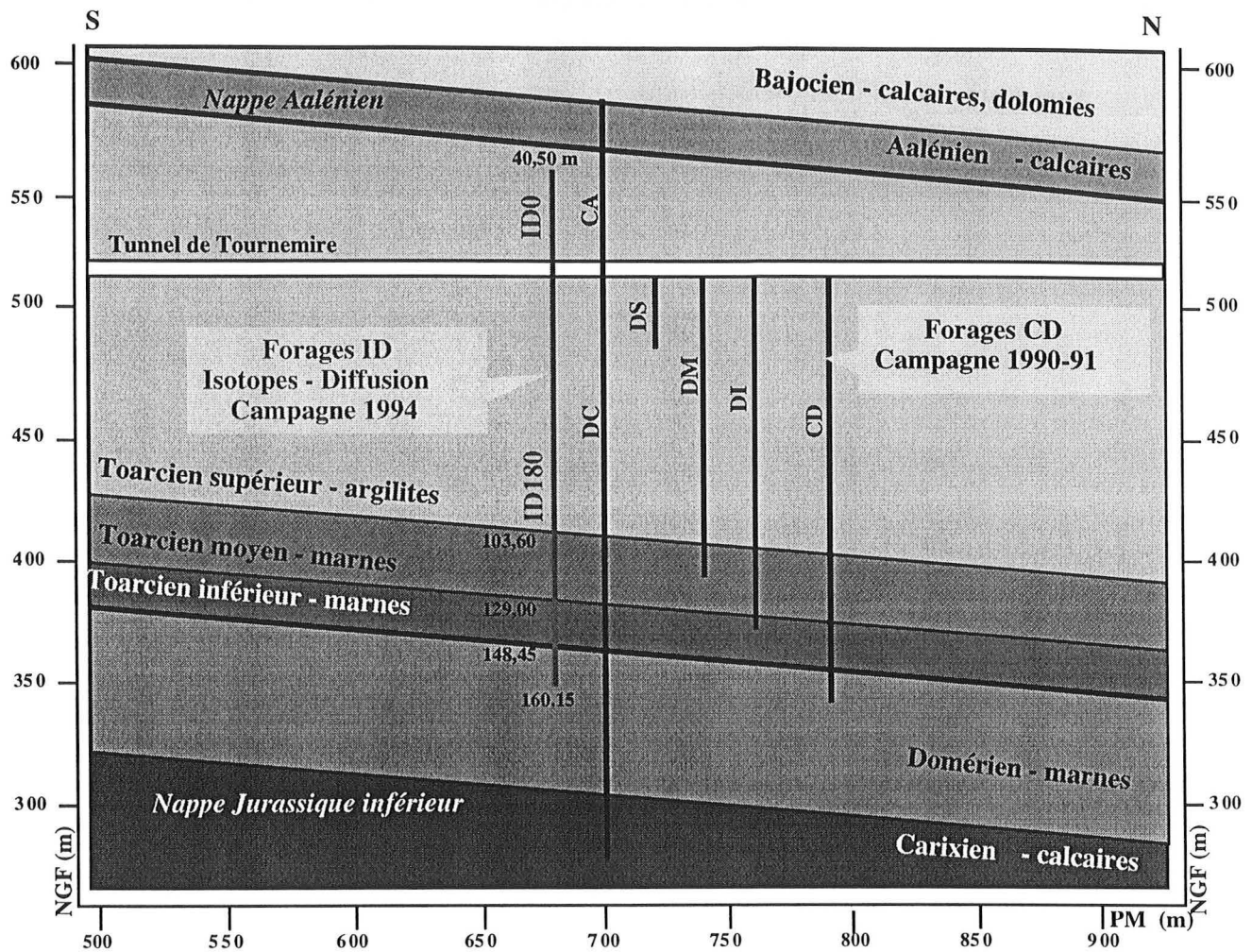


Figure III-4 : Localisation des forages récents (Campagnes 1990-91 et 1994) dans le tunnel de Tournemire (d'après BOISSON, 1996).

Les six forages étudiés ultérieurement ont été réalisés lors de la campagne de 1994. Ils sont rayonnants autour du tunnel au PM 675, et recoupent la série toarcienne sur 40 mètres autour du tunnel (104 mètres dans le forage descendant verticalement sous le tunnel). Le forage ascendant est noté ID0, 0 étant la direction azimutale (vers le haut ici). de la même manière, les autres forages sont notés : ID45E, ID90E, ID135E, ID180, ID225W, ID270W et ID315W suivant leur orientation dans l'espace (Figure III-5). Les échantillons sont repérés par les distances en centimètres depuis l'origine du forage, c'est à dire depuis le tunnel (Planche photographique XX).

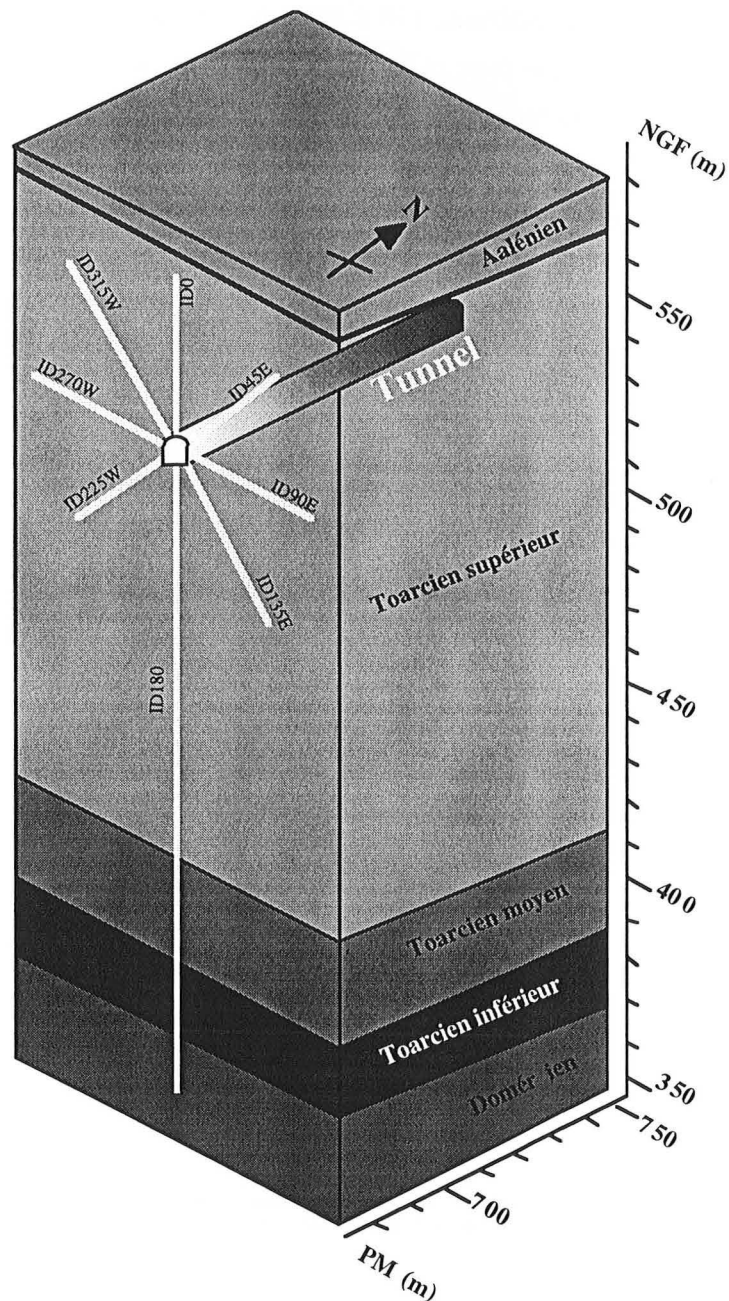


Figure III-5 : Bloc diagramme montrant la localisation des forages rayonnants (Campagne 1994 ID) dans le tunnel de Tournemire (d'après BOISSON, 1996).

III:2. Caractérisations pétrographiques et minéralogiques

Le faciès-type, rencontré dans le Toarcien, correspond à une roche sédimentaire argileuse à marneuse, indurée, de couleur gris-sombre à noir. La texture est très fine et isogranulaire. Les caractéristiques minéralogiques assez variable des argilites ont été définies lors de la précédente campagne dans un rapport de HENRY et HOMAND (Dans RICARD, 1993).

La fraction argileuse est prépondérante (30 à 50% de la minéralogie totale). Elle est constituée essentiellement de kaolinite, micas (illite pure et interstratifié illite/smectite avec plus de 70 % d'illite). Les micas d'origine détritique sont la muscovite et la biotite. Elle est uniformément répartie et constitue la matrice des argilites.

La fraction silteuse est composée de petits cristaux anguleux ou arrondis de quartz, de petits cristaux diffus, quelques fois agglomérés en plages ou fragments fossiles de calcite et pour certains échantillons de dolomie. La dolomie est importante dans les argilites à nodules. Les bioclastes (tests de lamellibranches, foraminifères pyritisés) sont très abondants. La pyrite souvent rencontrée atteint 6 à 9% dans les schistes cartons. Elle est très diffuse et cristallise au sein de nombreux fossiles. Les cristaux de pyrite (5 µm) sont framboïdaux ou pyramidés tronqués. Quelques grains détritiques feldspathiques sont présents. Des minéraux accessoires (apatite), de la sidérite et de la matière organique complètent la composition de ces argilites. La présence de soufre et de matières organiques est très remarquable dans les schistes cartons. Cette caractérisation minéralogique est synthétisée dans le *Tableau III-1* par DE WINDT *et al.* (1997).

	Mica + Illite	I/S	Kaol.	Chl.	Quartz	Calcite	Dolom. Anker.	Feldsp.	Pyrite	Hémat.	Organ. Carb.
Shales											
Roche totale	25-15	30-15	15-10	5-2	20-15	15-11	1-0	3-0	3-0	1-0	1-0
<2µm	25-15	60-45	23-15	7-2	5-2	5-2	1-0	1-0	2-0	1-0	-
Marnes											
Roche totale	20-14	25-15	15-10	5-2	10-5	28-23	7-3	3-0	1-0	1-0	1-0
<2µm	22-10	52-35	20-10	7-2	5-2	15-10	2-0	1-0	1-0	1-0	-

Les proportions sont données en %, I/S donne le rapport Illite/Smectite des argiles interstratifiées.

Tableau III-1 : Minéralogie des shales et marnes de Tournemire (d'après DE WINDT et al., 1997).

Des mesures de CEC (Capacité d'Echange Cationique) (*Tableau III-2*) montrent que les marnes, à cause de leur forte teneur en carbonates, révèlent des valeurs de CEC plus faible que les argilites. Le calcium est la base échangeable prédominante.

	CEC (Roche totale)	CEC (<2 µm)	Na	K	Mg	Ca
Shales	11,4 meq/100g	23,4 meq/100g	2,6	1,6	3,0	4,5
Marnes	8,7 meq/100g	11,6 meq/100g	2,1	1,1	2,4	3,4

Tableau III-2 : Capacités d'échange cationique et bases échangeables des shales et marnes de Tournemire (d'après DE WINDT et al., 1997).

III:3. Caractérisations géochimiques de la matière organique

Les analyses minéralogiques des argilites de Tournemire ont révélé la présence de matières organiques ($C_{\text{organique}} \approx 1\%$). D'après les résultats de la pyrolyse Rock Eval (LAVERGNE, 1996), la matière organique est principalement composée de kérogène (*Tableau III-3*). Le T_{max} est relativement élevé : 440°C , ce qui indique une bonne maturité des sédiments. La matière organique semble être composite comme en témoigne le mélange : (1) d'indicateurs nombreux d'un degré de maturité élevé ($\alpha\beta$ -hopanes, $\beta\alpha$ -diastéranes, n-alcanes à distribution Gaussienne, abondance des hydrocarbures isoprénoïdes (prystane et phytane)) et (2) d'indicateurs de matière organique plutôt immature ($\beta\beta$ -hopanes naturels, hydrocarbures longs impairs, acides gras courts (C_{16} , C_{18}) ou longs pairs).

$T_{\text{max}} : 440^{\circ}\text{C}$	IH : 298	IO : 70
$S_1 : 0,69$	$S_2 : 9,20$	$S_3 : 2,17$

Tableau III-3 : Résultats de pyrolyse Rock Eval sur les argilites de Tournemire (d'après LAVERGNE, 1996).

Cette matière organique composite traduit peut-être l'existence de circulations sur des échelles de temps relativement longues (LEDESERT, 1996). La prépondérance de kérogène immobile, l'absence de composés humiques et le faible taux de groupements fonctionnels complexants sont en faveur d'une interaction potentielle radioéléments/matière organique relativement faible au sein des argilites de Tournemire comparativement aux formations argileuses plus jeunes telles que l'argile de Boom (site expérimental souterrain de Mol, Belgique). De même, le pouvoir tampon réducteur de cette matière organique doit être actuellement faible, même si elle a certainement joué un rôle important dans l'instauration des conditions réductrices au cours de l'histoire de la formation argileuse.

III:4. Profil calcimétrique

L'étude de la teneur en CaCO_3 de la roche encaissante argileuse en fonction de la profondeur permet d'établir des comparaisons avec les minéraux carbonatés des remplissages de fracture. Les teneurs en CaCO_3 augmentent significativement à l'approche des niveaux karstiques du Domérien et de l'Aalénien (*Figure III-6*). Dans le domaine des forages, c'est à dire entre +40 et -110 mètres (distance au tunnel), le CaCO_3 représente entre 5 et 10% de la minéralogie totale.

Le Domérien apparaît en moyenne peu carbonaté, (environ 10%) sauf dans sa partie inférieure. La tendance calcaire s'affirme ensuite jusqu'à la base du Toarcien inférieur avec une teneur de 30 à 40%. Le Toarcien supérieur comprend près de 90 mètres d'argilites contenant quelques bancs calcaires, la teneur moyenne est de l'ordre de 10%. Enfin, la partie supérieure du Toarcien est constituée de marnes en alternance avec des bancs plus calcaires, les teneurs varient ainsi de 10 à 30% voir 50 à 70%.

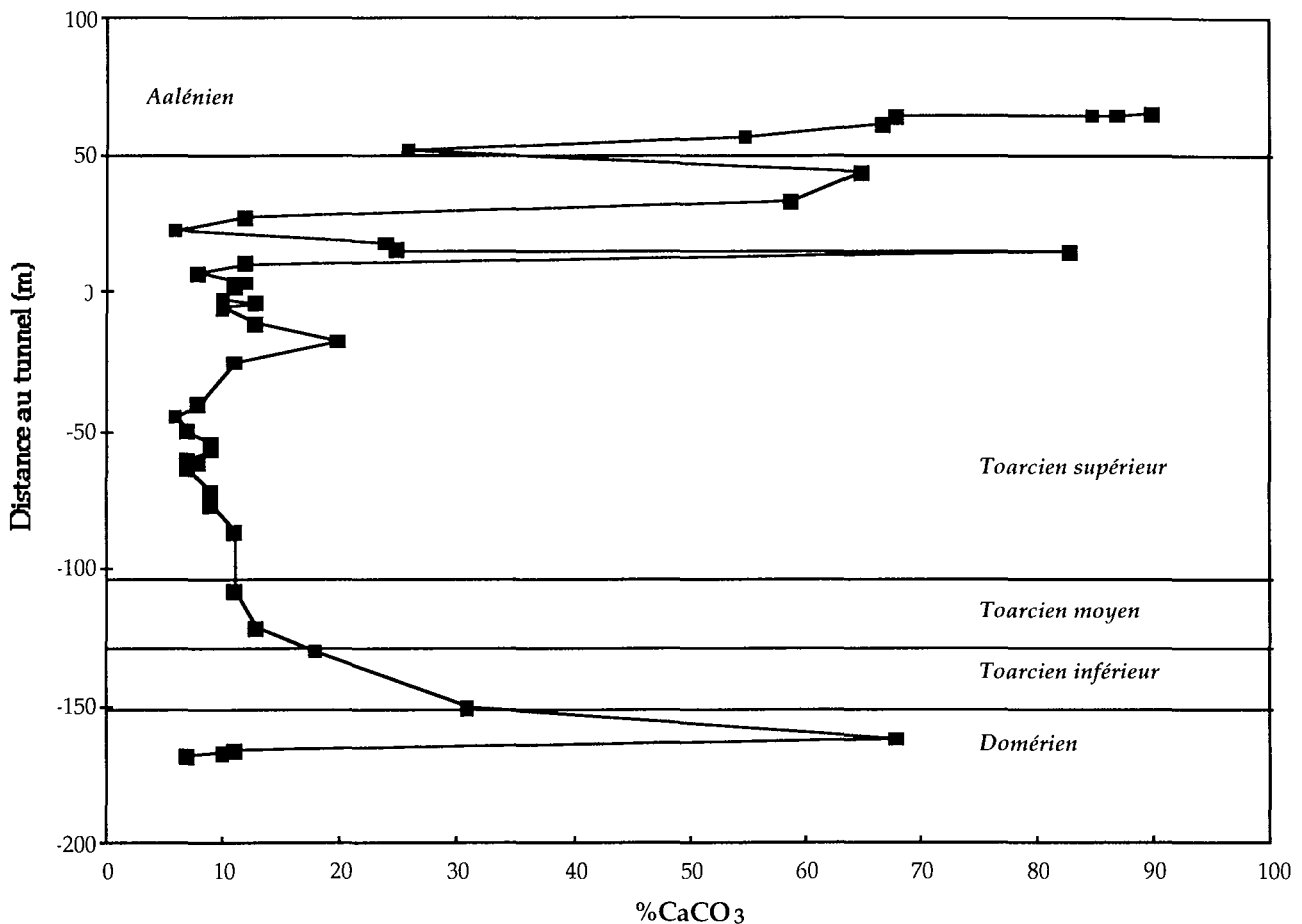


Figure III-6 : Teneurs en CaCO_3 de la roche encaissante, déterminée par calcimétrie, en fonction de la profondeur (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997 et RICARD, 1993).

III:5. Potentiels hydrauliques et perméabilités

Les argilites et marnes de Tournemire sont caractérisées par des teneurs en eau de l'ordre de 3,5 %. La macro-porosité est quasi-inexistante, seuls 9 % de micro- et méso-porosité (taille moyenne des pores : 2,5 nm) présentant des surfaces spécifiques supérieures à 20 m^2/g (DE WINDT *et al.*, 1997) seraient potentiellement accessibles à l'eau. Les interconnexions des pores de type "plan" (BOISSON, 1995) expliquent bien les isothermes BET (méthode de BRAUN, EMMET et TELLER) et constituent un chemin préférentiel de circulation. Cette porosité de type "plan" est due à l'orientation stratigraphique des particules argileuses sous l'effet de la compaction.

Les mesures de pression d'eau dans l'aquifère supérieur du Jurassique moyen et dans l'aquifère inférieur de l'Hettangien-Sinémurien indiquent que l'écoulement convectif, s'il existe, s'effectue du haut vers le bas dans le massif. Depuis quelques mètres sous le tunnel jusqu'à environ -160 mètres, la porosité totale oscille entre 1,1 et 4,2 % et la teneur en eau entre 1,06 à 3,43 % (RICARD, 1993). En

raison des très faibles perméabilités rencontrées, 10^{-11} à 10^{-13} m.s⁻¹ (GEOSTOCK, 1991), les fractures constituent des zones de circulation préférentielle.

Les précédentes études portant sur les isotopes stables concernent aussi bien les carbonates matriciels que l'eau interstitielle. Ces mesures ont fourni des indications sur l'origine des solutions, et, indirectement, sur leur temps de séjour dans le massif (RICARD, 1993).

IV: Caractérisations isotopiques des carbonates

Les différentes caractérisations isotopiques des carbonates secondaires présents dans les rares fractures, objets de notre étude, et des carbonates matriciels sont des témoins des paléocirculations dans le massif, car elles ont permis d'obtenir des indications sur l'origine des fluides percolants et sur l'époque de percolation. Elles constitueront un argument supplémentaire à notre discussion, notamment en ce qui concerne les teneurs éléments majeurs et en traces des calcites de fracture. L'extension des microfissures dans les argilites de Tournemire semble très limitée (ouverture et rayon d'accès très faible). Les macrofractures affectant la roche dans sa masse sont peut être interconnectées et ont pu favoriser des paléocirculations.

IV:1. Caractérisations isotopiques ¹³C et ¹⁸O des carbonates matriciels

Les mesures effectuées sur les forages de la campagne 1991 par RICARD (1993) et sur les forages de la campagne 1994 par PHILLIPOT (1995) ont été compilées par MOREAU-LE GOLVAN (1997). Dans les niveaux argileux les plus faiblement carbonatés, les teneurs en oxygène 18 sont très dispersées entre -11,0 ‰ et -3,7 ‰ vs. PDB (PHILLIPOT, 1995) (*Figure III-7*). Elles rendent compte des effets combinés des variations de la température de l'eau, de l'apport météorique dans le bassin et, peut-être, de la diagenèse. Les niveaux carbonatés (>20% CaCO₃) présentent des δ¹³C comparables aux carbonates marins jurassiques (0,48 ± 0,15 ‰ vs. PDB ; VEIZER *et al.*, 1979) (*Figure III-8*). Ils reflètent un CITD (Carbone Inorganique Total Dissout H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻) en équilibre avec le CO₂ atmosphérique, alors que dans le centre de la série, les niveaux plus argileux; le CITD serait en équilibre avec un CO₂ plus biogénique.

IV:2. Caractérisations isotopiques ¹³C et ¹⁸O des carbonates de fractures

Les teneurs en oxygène 18 dans les calcites de fracture diminuent assez régulièrement du haut vers le bas de la série (depuis -5,5 ‰ vs. PDB jusqu'à -9 ‰ vs. PDB) (*Figure III-7*). Le gradient géothermique calculé par PHILLIPOT (1995), à partir de la relation de thermodépendance des teneurs en oxygène 18 dans les minéraux carbonatés (FRIEDMAN & O'NEIL, 1977), est de 6°C pour 100 m. Il

faut surtout souligner l'évolution parallèle des teneurs en oxygène 18 dans les calcites de la roche encaissante, qui augmentent aussi du bas vers le haut.

Les teneurs en carbone 13 dans les calcites de fracture présentent un profil "ventru", avec une augmentation depuis le haut et le bas vers le centre de la série (cote -40 m sous le tunnel) (Figure III-8). Les valeurs sont comprises entre -6 et +3 ‰. La plupart des teneurs, à l'exception des calcites de fracture situées dans l'Aalénien (cote >+50m), sont comprises dans l'intervalle défini par les compositions isotopiques des carbonates marins précipités à l'équilibre (-2 à +2 ‰ vs. PDB), tout comme les calcites de matrice. Les calcites de fracture seraient donc en équilibre avec la phase carbonatée des argilites toarciennes de Tournemire (PHILLIPOT, 1995). La distribution des teneurs en carbone 13 traduirait une augmentation progressive de l'échange avec la matrice et/ou du pH des extrémités du profil vers la cote -70 m. Ce schéma de paléocirculation refléterait un milieu de plus en plus réducteur des extrémités vers le centre de la formation toarcienne.

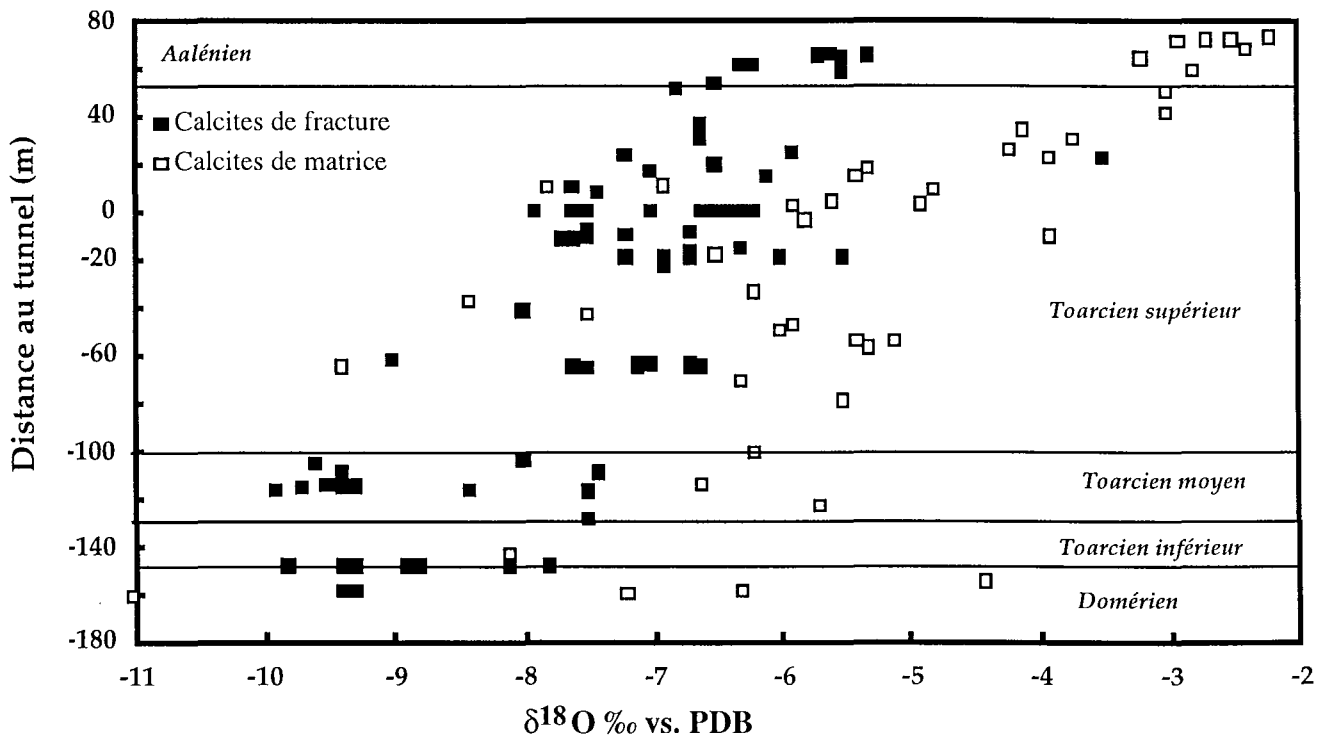


Figure III-7 : Teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ mesurées des calcites de fracture et de la roche encaissante en fonction de la profondeur (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997).

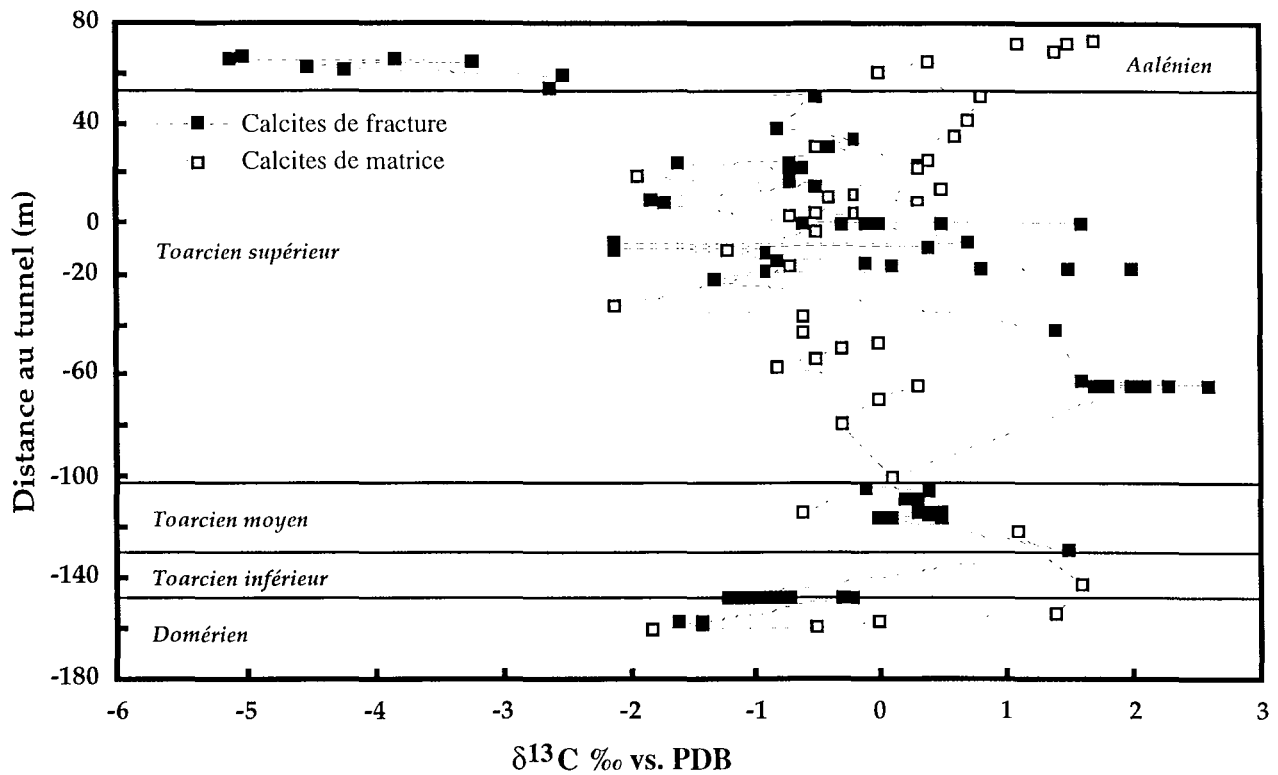


Figure III-8 : Teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ mesurées des calcites de fracture et de la roche encaissante en fonction de la profondeur (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997).

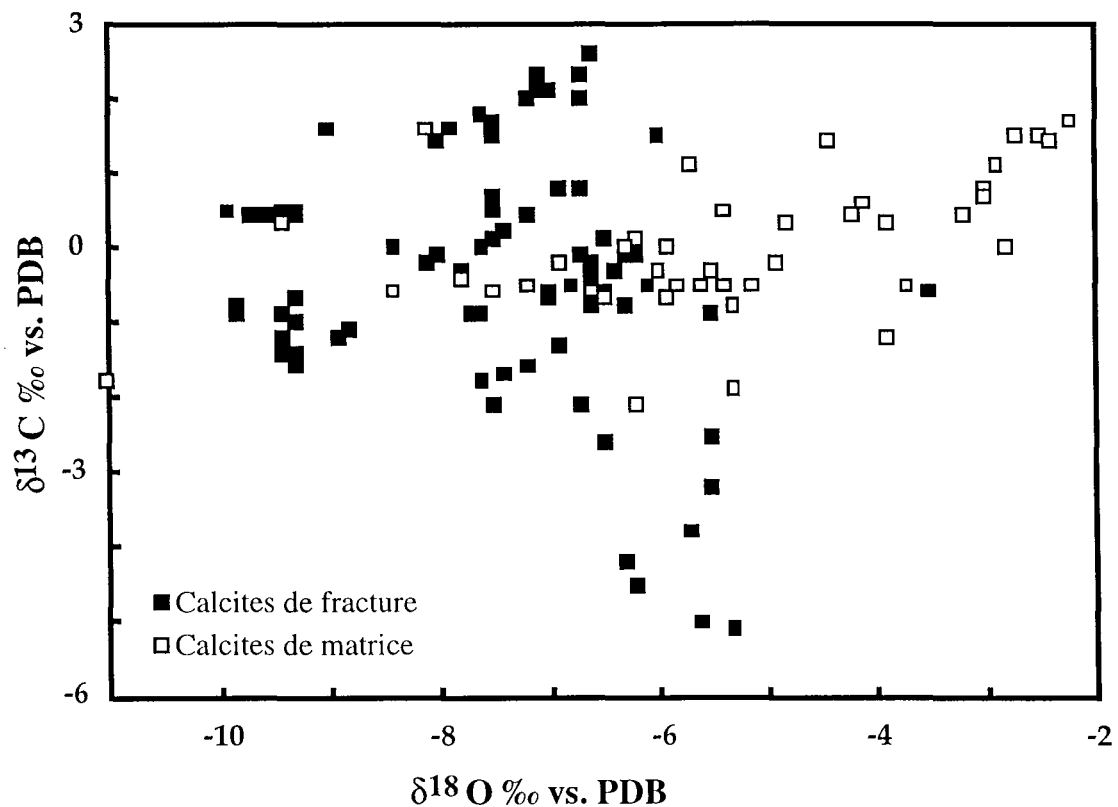


Figure III-9 : Teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ mesurées en fonction des teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ mesurées des calcites de fracture et de la roche encaissante (d'après MOREAU-LE GOLVAN, 1997).

Les études menées par PHILLIPOT (1995) montrent que les teneurs en ^{13}C sont clairement gouvernées par une mise à l'équilibre isotopique avec la matrice. Elles présentent une variabilité des teneurs en ^{18}O , permettant de distinguer trois types de remplissage se succédant depuis le haut vers le bas de la série qui auraient précipité à partir de fluides dont la composition isotopique ou la température seraient différentes. Pour les calcites de fracture les plus riches en ^{18}O , le fluide originel serait soit un fluide à composition isotopique forte (possibilité de mélange entre une eau d'origine météorique et une eau de formation riche en oxygène 18), soit un fluide d'origine météorique condensé sous un climat plus chaud. Pour les calcites de fracture à composition isotopique cohérente avec la composition isotopique actuelle de l'aquifère aalénien et compte-tenu du gradient géothermique de 3°C pour 100 m, elles auraient précipité à partir d'une eau météorique de température un peu plus basse qu'actuellement mais toujours sous un climat tempéré. Enfin, pour les calcites les plus pauvres en ^{18}O , celles-ci auraient précipité soit à partir de fluides dont la température était plus élevée, soit dans des conditions normales de gradient géothermique mais à partir d'une eau météorique de climat tempéré froid.

PHILLIPOT (1995) distingue 2 systèmes de fracture grâce aux teneurs en isotopes stables ^{18}O et ^{13}C (Figure III-9). Un premier système regroupe les plans fortement inclinés (pendage 50 à 90°), de direction N-S et dont les calcites précipitées seraient pauvres en ^{18}O . Le second système regroupe des plans de direction proche E-W et proche N-S, faiblement inclinés (pendage 9 à 50°) et dont les calcites précipitées seraient plus riches en ^{18}O . Les analyses isotopiques (^{13}C et ^{18}O) effectuées sur les minéraux carbonatés de remplissage de ces fractures montrent qu'elles ont été conductrices dans le passé mais qu'elles paraissent colmatées maintenant.

V: Caractérisations des fluides interstitiels

V:1. Caractérisations géochimiques des fluides interstitiels

Les mesures effectuées par DE WINDT *et al.* (1997), directement sur les fluides expulsés de la roche dans le tunnel, indiquent un pH de 8,0 et une température de 13°C . Ces fluides sont de type Na-Cl-(HCO_3^-) avec des teneurs en Cl⁻ de l'ordre de 10 mmol/l et un potentiel redox négatif (Eh=-240 mV). Une valeur minimum de la pression partielle en CO_2 calculée à partir des pH et des concentrations totales donne $10^{-2,6}$ atm. Par comparaison, les 2 aquifères sus- et sous-jacents et la faille du Cernon présentent des fluides oxydants de type Ca-(HCO_3^-) avec des teneurs en Cl⁻ de l'ordre de 0,2 mmol/l et un pH autour de 7,5. Ces différences hydrochimiques démontrent une forte signature de la matrice argileuse (DE WINDT *et al.*, 1997).

V:2. Caractérisations isotopiques des fluides interstitiels

Les eaux présentes dans les argilites du Toarcien de Tournemire ont été caractérisées isotopiquement (^{18}O et ^2H) après leur extraction par distillation sous vide. Les eaux extraites des échantillons les plus carbonatés, situés en haut et en bas du profil, à proximité des aquifères karstiques, ont une composition isotopique proche de l'eau météorique actuelle ($\delta^{18}\text{O} = -8$ à -10 ‰ vs. SMOW et $\delta^2\text{H} = -52$ ‰ vs. SMOW) avec un léger enrichissement en oxygène 18, attribué à un échange probable avec l'encaissant par RICARD (1993) (Figure III-10). RICARD (1993) met en évidence que, entre ces deux extrémités, et en négligeant les effets du tunnel (évaporation ou désaturation différentielle de la roche), les teneurs isotopiques révèlent des mélanges en proportions variables entre une eau de type météorique plus ou moins récente et une eau de formation ancienne, éventuellement connée. Le temps de séjour de ces eaux serait plus long que celui des eaux à signature isotopique météorique.

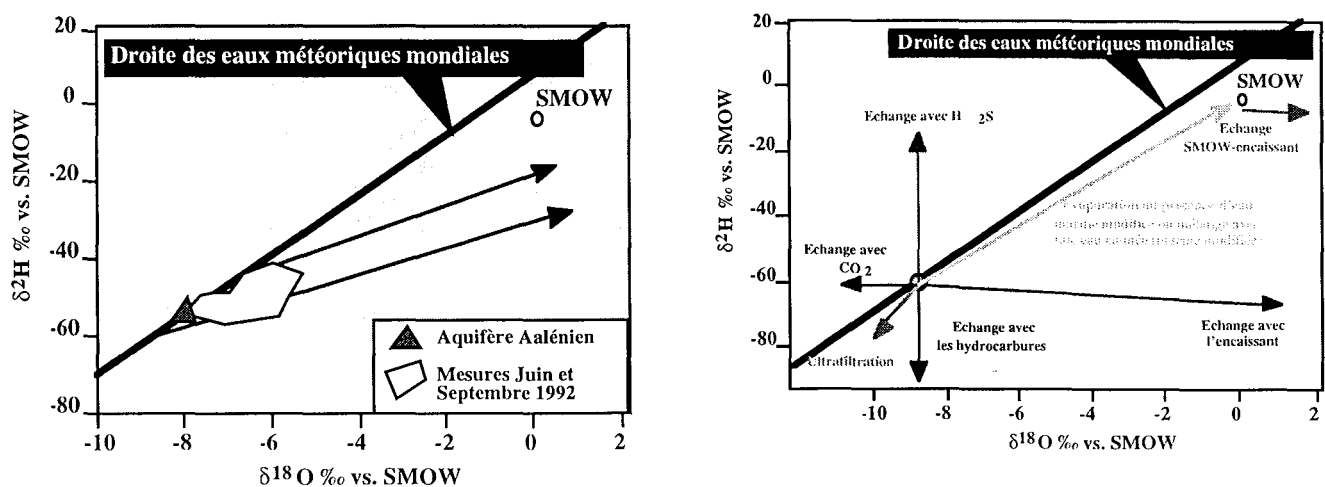


Figure III-10 : Relations entre les teneurs en $\delta^2\text{H}$ mesurées et en $\delta^{18}\text{O}$ mesurées des fluides interstitiels percolant dans la roche encaissante et les modifications de la composition isotopique (d'après BOISSON, 1996).

VI: Echantillonnage

Les morceaux de carottes étudiés sont issus de la campagne de forages rayonnants ID 1994 (8 forages rayonnants selon un angle de 45° autour de l'axe du tunnel : ID0, ID45E, ID90E, ID135E, ID180, ID225W, ID270W, ID315W) dans le tunnel de Tournemire (Aveyron, France). Seules des carottes issues des forages verticaux à l'ouest du tunnel sont étudiées car ce compartiment montre de nombreux remplissages dans des secteurs à forte densité de fracturation alors que le compartiment Est est très peu fracturé. Les morceaux de carottes étudiés sont indexés grâce à leur cote par rapport à la tête de forage en plus de leur numéro de forage (Figure 2 de l'article).

VII: Stratégie opératoire

Pour pouvoir étudier correctement les filonnets de carbonates, des sections ont été sciées perpendiculairement aux fissures et fractures (Planches photographiques XX et XXI). Chaque carotte montrant des fissures et fractures différentes (épaisseur, orientation, ...), plusieurs sections peuvent être réalisées dans une carotte (*Tableau III-4*). Quand la résistance du matériau et les caractéristiques des fissures (longueur, épaisseur, ...) le permettaient, deux sections adjacentes recoupant le même filonnet ont été réalisées (*Figure III-11*). Ce double échantillonnage des fissures et fractures, quand il est possible, nous a permis d'étudier les mêmes minéraux sur les lames minces polies, orientées et les lames épaisses.

Références Carottes	Directions	Types de fractures	Types de roches encaissantes	Lames
ID0-820*	N168°-70°W	Faille avec remplissage de calcite et matériel broyé (zone cataclasique au dessus)	Argilites gris-noires micacées bien litées	S1A
		"	"	S1B
ID0-3095	N179°-13°W	Plan avec calcite striée (glissement couche/couche)	Marnes grises et bancs marno-calcaires à nodules	S3A
ID0-3737	N157°-70°W	Plan avec remplissage de calcite striée dans la zone de brèches	Marnes grises et calcaires noduleux	S4A
ID180-4174	N161°-62°W	Plan avec remplissage de calcite (crx° sous abris=dominos) et striée	Argilites gris-noires micacées bien litées	S6A
	N161°-62°W	"	"	S8A
ID180-6041	N130°-19:22°W	Plan avec remplissage de calcite (crx° sous abris)	Argilites gris-noires micacées bien litées ou avec bancs à texture noduleuse	S10A
ID180-6215	N144°-52°W	Zone de faille avec remplissage de calcite et pyrite, microfissures	Argilites gris-noires micacées bien litées	S11A
ID180-14682*	-	Zone de fractures et microfissures orientées parallèlement aux couches	Schiste bitumineux avec bancs calcaires, finement lité et très compacté	S13A
	-	"	"	S13B
	-	Zone de fractures et microfissures orientées perpendiculairement aux couches et décalant les précédentes	"	S14A
ID225-1705	N78:113°-28:33°W	Plan avec remplissage de calcite et microfissures	Argilites gris-noires micacées bien litées	S16A
ID225-2330	N67°-30°W	Plan avec calcite striée, microfissures et matériel broyé	Argilites gris-noires micacées bien litées	S18A
ID270-1650	N143:146°-78°E	Faille avec calcite striée, microfissures et matériel broyé	Argilites gris-noires micacées bien litées	S20A
ID270-2569	N150°-25°E	Plan avec calcite, microfissures et matériel broyé (zone cataclasique au dessus)	Argilites gris-noires micacées bien litées	S22A
		"	"	S23A
ID270-3750	N129°-67°E	Zone de faille avec microfissures et matériel broyé (zone cataclasique au dessus)	Argilites gris-noires micacées bien litées	S25A
ID315-1800	N149°-75°W	Plan avec remplissage de calcite	Argilites gris-noires micacées bien litées riches en microfossiles, avec nodules calcaires	S26A
ID315-2743	N36°-20°W	Plan avec calcite striée (crx° sous abris)	Argilites gris-noires micacées bien litées et bancs marno-calcaires	S28A
	N152°-77°W	Plan avec calcite striée et pyrite	"	S29A

* sections présentées dans les planches photographiques

Tableau III-4 : Liste et description sommaire des échantillons issus des morceaux de carottes provenant de la campagne de forages ID 1994.

La fracturation dans les carottes présente 2 types de plans : (1) les plans avec remplissage de calcite allant d'une épaisseur microscopique à 1 cm et (2) les plans sans remplissage ou joints secs. La fracturation a été aussi catégorisée selon l'importance des plans : les *plans majeurs* dont les caractéristiques indiquent une bonne continuité dans le milieu rocheux, correspondent aux plans de

première catégorie. La deuxième catégorie est attribuée aux *plans secondaires* par rapport aux plans majeurs correspondant aux *plans dont l'extension est locale*.

A l'échelle des plans majeurs attribués à la première catégorie, la famille de plans proche de N-S prédomine comme dans les sites analysés en surface. A l'échelle des plans de deuxième catégorie, la fracturation s'organise selon 3 familles de plans bien définies : proche de N-S (N160-170°, fortement inclinés, presque subverticaux, les plus représentés), proche de E-W (réseau intermédiaire avec une déformation typique dans les phases extensives, de style dominos avec des stries stylolitiques et stries mécaniques) et NE-SW. En revanche à l'échelle des petits plans de deuxième catégorie peu représentés, la fracturation présente une forte variation azimutale. On voit ici que l'on ne peut pas attribuer le même poids à toutes les fractures. Celles-ci ne possèdent alors pas le même degré d'influence dans la perméabilité d'un milieu rocheux. Les plans majeurs sont représentatifs de la fracturation générale de la région. Ils constituent le principal réseau de paléocirculation du massif de Tournemire. Un seul échantillon représentatif de ce type de plan nous a été fourni (ID0-820). Il s'agit d'un filonnet à calcite orienté N168°/70°W. Une fracturation parallèle à la stratification est aussi souvent observée sur les échantillons. Elle correspond au glissement banc sur banc créée par les événements tectoniques. Perpendiculairement, le litage est très marqué. Il s'agit d'un litage très fin, marqué par de petits lits plus quartzeux, pyriteux ou même coquillés. Une forte microfracturation oblique par rapport au litage est colmatée par des carbonates secondaires notamment dans les échantillons de « schistes cartons » (Planche photographique XX).

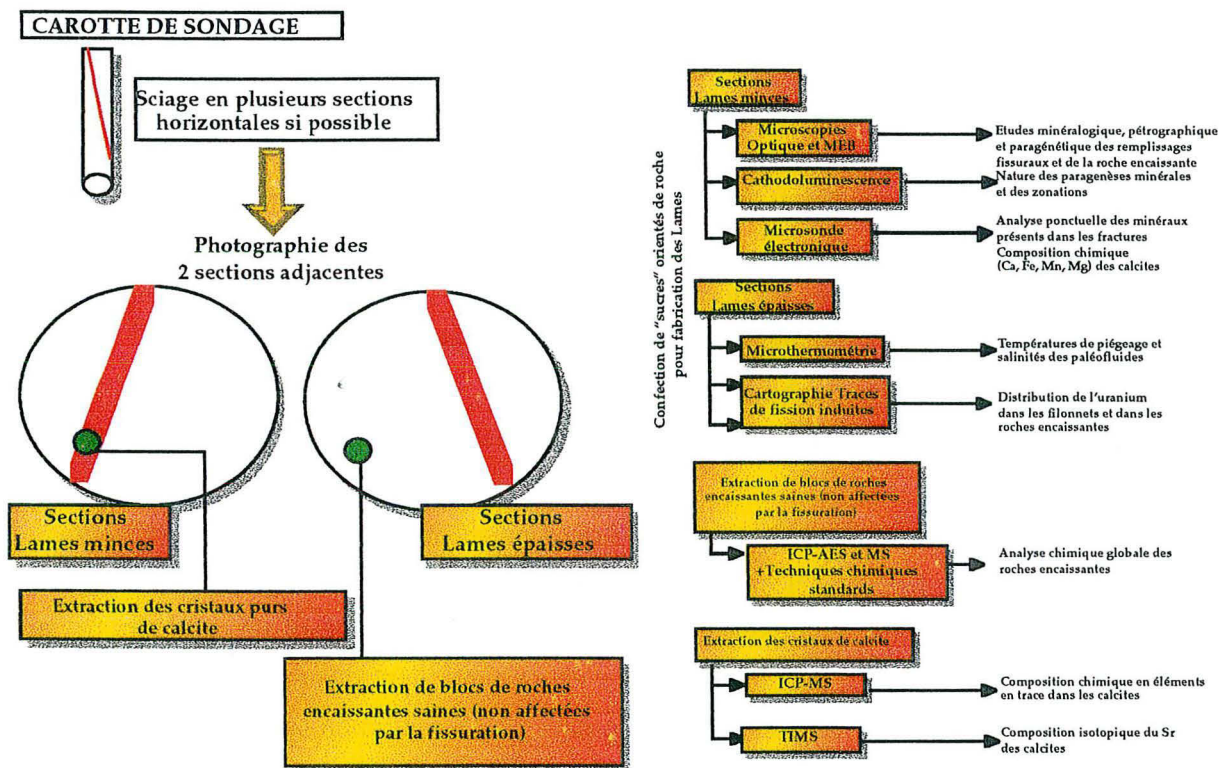


Figure III-11 : Protocole d'analyses mises en œuvre avec les échantillons de Tournemire.

VIII: Caractérisations minéralogiques, géochimiques et isotopiques des filonnets carbonatés et des roches encaissantes

Certaines observations pétrographiques et géochimiques importantes sont présentées dans cette partie. Elles servent de base et seront reprises pour la réflexion menée dans l'article qui suit. Les détails techniques (principe et conditions analytiques) des analyses effectuées intégrées dans l'article sont exposées dans le chapitre Annexes Analytiques (cf. I:4-5-6-7-9.). Quatre paragenèses minérales existent dans les fissures des roches encaissantes de Tournemire (*Tableau III-5*). Elle ont un caractère commun, la présence de calcite. Dans le détail, on peut distinguer pour chaque paragenèse générique les différences suivantes :

1- à calcite seule

1a- réseau dense de microfilonnets ("chevelu") à calcite dans la roche encaissante.

1b- filonnet à calcite seule piégeant des morceaux de roche encaissante et présentant un contact diffus avec l'encaissant (digitations latérales).

1b'- filonnet à calcite seule piégeant des morceaux de roche encaissante et présentant un contact diffus avec l'encaissant. Les lambeaux de roche encaissante piégés contiennent des cristaux de calcite rhomboédrique zonée très magnésienne (>5%).

1c- filonnet à calcite Ca 2 zonées seule formant un contact très tranché avec l'encaissant (Planche photographique XXII).

2- à calcite et pyrite cubique (Planche photographique XXI).

2a- filonnets de calcite Ca 1 avec pyrite en reliques, recoupés et décalés par la calcite Ca 2 (Planches photographiques XXI et XXII).

2b- amas de pyrite cubique entre les grains de calcite.

2c- filonnets de calcite en reliques, recoupés et décalés par la pyrite.

3- à calcite et pyrite framboïdale

3a- amas de pyrites framboïdales en bordure du filonnet de calcite.

3b- minuscules pyrites framboïdales en grande quantité et très dispersées dans la calcite.

4- à calcite et barytine (Planche photographique XXI).

La barytine est postérieure à la calcite car elle moule les grains de calcite ou comble les vides laissés par la cristallisation des calcites.

Les distinctions au sein d'une même paragenèse n'ont pu être obtenues qu'en couplant les observations en microscopies classiques (optique et électronique à balayage) et en cathodoluminescence. En cathodoluminescence, plusieurs types remplissages ont été mis en évidence selon les couleurs de la luminescence de la calcite et selon des critères texturaux et structuraux identifiés dans quasiment tous les échantillons : (1) un chevelu ou réseau plus ou moins dense de microfilonnets à calcite à luminescence variable (orange-jaune à orange-sombre), (2) un remplissage de calcite à luminescence très

variable (orange-jaune au marron) microcristalline orange-jaune avec des morceaux de roche encaissante piégés, situé souvent en bordure des filonnets, et avec ou sans pyrite, (3) un remplissage de petits cristaux de calcite à luminescence variable (orange au marron) avec ou sans morceaux de roche encaissante tapissant souvent les bordures des filonnets plus puissants et (4) des remplissages de gros cristaux de calcite seule (luminescence orange-clair à orange-sombre), de calcite (luminescence orange à marron) avec pyrite ou de calcite (luminescence orange-sombre au marron) avec barytine. Des microfilonnets tardifs à calcite fortement luminescente (orange-jaune) et obliques à la stratification recoupent toujours les filonnets parallèles à la stratification (orange-sombre). De plus, les cristaux de calcite ne présentent pas de variations importantes de couleur selon les structures de croissance même lorsque celles-ci sont observables par la présence de particules solides sur les faces de croissance. Les cristaux de calcite présentent dans certains cas un zonage sectoriel attribuable à un partage différent des éléments entre solution et calcite suivant les faces de croissance. Les détails techniques (principe et conditions analytiques) de la microsonde électronique utilisées pour les analyses des teneurs en Ca, Fe, Mn, Mg, Sr sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:5.*). Les analyses sont reportées dans les *Tableaux R-26 à R-32* du chapitre Résultats (*cf. I.*). Toutes les calcites des fissures analysées à la microsonde électronique présentent des teneurs en Fe comprises entre 900 ppm et 2%, alors que les teneurs en Mg et Mn varient entre 200 et 4000 ppm (*Tableau III-5*).

Références Carottes	Cote stratigraphique recalculée / tunnel	Directions	Lames	Paragenèses	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{18}\text{O}$ (vs. PDB)*	$\delta^{13}\text{C}$ (vs. PDB)*
ID0-820	+8,20 m	N168°-70°W	S1A	1a, 2a	1853	8237	1433	-7,4	-1,7
			S1B	1c	2207	9050	1640		
ID0-3095	+30,95 m	N179°-13°W	S3A	1b, 1b', 3	962	3552	1801	-6,6	-0,4
ID0-3737	+37,37 m	N157°-70°W	S4A	1b, 1c, 3	697	2209	1320	-6,6	-0,8
ID180-4174	-41,74 m	N161°-62°W	S6A	1a, 1b, 4	891	10033	2311	-8,0	1,4
	-41,74 m	N161°-62°W	S8A	1a, 1b, 1b', 4	734	8548	1690		
ID180-6041	-60,41 m	N130°-19:22°W	S10A	1a, 1b, 1b', 2a, 2b	800	9567	1998		
ID180-6215	-62,15 m	N144°-52°W	S11A	1a, 1b, 1b', 1c, 2a, 2c	830	7180	1672	-9,0	1,6
ID180-14682	-146,82 m		S13A	1b, 1b'	893	3746	2168		
	-146,82 m		S13B	1b, 1b'	721	3979	1746		
	-146,82 m		S14A	1b, 1b'	492	7484	1844		
ID225-1705	-8,96 m	N78:113°-28:33°W	S16A	1a, 1b, 1b', 1c, 2a, 2c	1572	9838	1905		
ID225-2330	-16,48 m	N67°-30°W	S18A	1b, 1b'	1405	11783	2193		
ID270-1650	0 m	N143:146°-78°E	S20A	1b, 1c, 2c, 3	769	10331	2156	-7,9	1,6
ID270-2569	0 m		S22A	1a, 1b	0	0	0	-6,2	-0,1
	0 m	N150°-25°E	S23A	1a, 1b	1558	9912	1917		
ID270-3750	0 m	N129°-67°E	S25A	1a, 1b	868	10068	1663		
ID315-1800	+9,46 m	N149°-75°W	S26A	1b, 1b'	2736	10993	2355		
ID315-2743	+14,45 m	N36°-20°W	S28A	1b, 2c	1759	11986	2237	-5,5	-0,9
	+14,45 m	N152°-77°W	S29A	1a, 1b, 2c	2092	6961	2313		

* analyses isotopes stables d'après MOREAU-LE GOLVAN (1997)

Tableau III-5 : Récapitulatif des différentes paragenèses rencontrées, des compositions chimiques moyennes et isotopiques des calcites de fractures.

Les teneurs moyennes cumulées (Fe+Mn+Mg) des calcites sont plus faibles dans un encaissant marneux que dans les argilites. Cette observation est aussi valable pour la teneur moyenne en Fe, car

c'est l'élément dominant. Le teneur moyenne en Mn semble avoir le même comportement. Elle atteint un maximum en même temps que le fer. Les analyses réalisées sur des transects de filonnets ou sur des cristaux zonés ne montrent pas de relations claires entre les variations des teneurs en Fe et Mn et le zonage de certaines calcites observé à la fois au MEB (calcite claire ou sombre) et en CL (calcite évoluant de l'orange à l'orange-sombre) (Figure III-12).

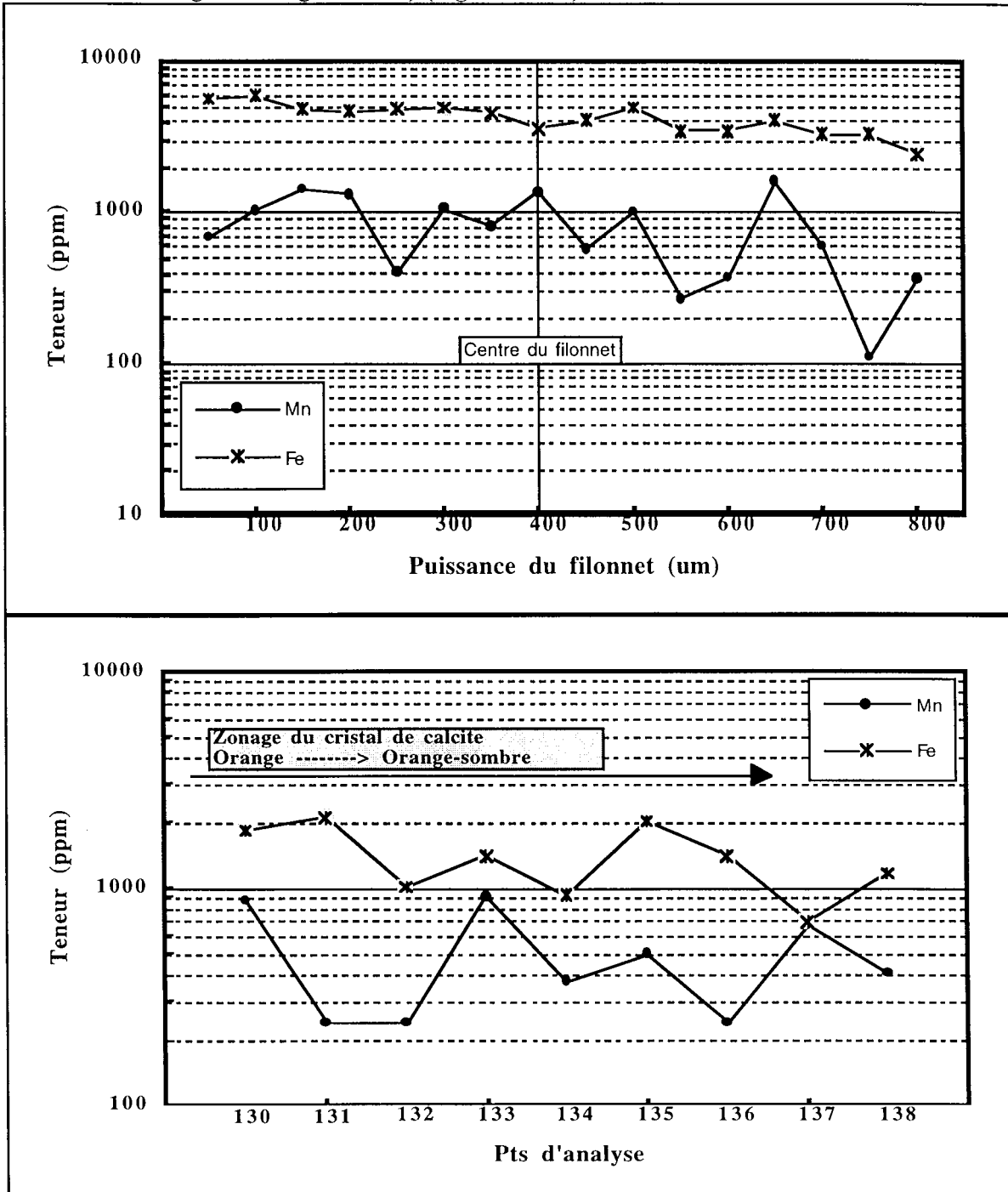


Figure III-12 : Variation des teneurs en Fe et Mn des calcites sur un transect d'un filonnet principal (Echantillon ID0-3095/S3A) et des teneurs en Fe et Mn d'un cristal de calcite zoné d'un filonnet principal (Echantillon ID0-3095/S4A).

Peu de relations entre paragenèse minérale, géochimie des calcites et orientation des fractures peuvent être établie à partir de la faible quantité d'échantillons observés. Cependant, les calcites des fissures proches de N180°, dont certaines sont conductrices d'eau, sont riches en Fe et ne contiennent jamais de pyrite framboïdale. Les teneurs moyennes en Fe, Mn et Mg des calcites remplissant les fissures sont étroitement liées à la nature de la roche encaissante, notamment la charge en carbonate.

Les détails techniques (principe et conditions analytiques) des analyses géochimiques ICP-AES et ICP-MS utilisées sont exposés dans le chapitre Annexes Analytiques (*cf. I:10.*). Les teneurs en éléments majeurs, en traces et en terres rares des calcites de fracture et de la roche encaissante sont reportées, respectivement, dans les *Tableaux R-38 et R-39* du chapitre Résultats (*cf. II.*). La variation de ces teneurs moyennes est représentée sur la *Figure III-13* en recalant chaque échantillon par rapport à sa position stratigraphique. On note l'existence d'un passage progressif depuis les argilites vers les marnes au niveau de la cote + 35 m par rapport au tunnel. Ce passage se traduit par une augmentation des teneurs en CaO et CO_{2 total} parallèlement à une baisse généralisée des teneurs en MnO, Fe₂O₃, MgO et TiO₂ et en éléments en traces. Un niveau dolomitique est remarquable aux environs de la côte - 20 m. Dans cette zone, les teneurs en MgO, MnO augmentent plus brutalement que les teneurs en CaO et Fe₂O₃ et parallèlement à une baisse des teneurs en éléments traces. De plus, les observations au MEB y confirment la présence d'une forte quantité de calcite rhomboédrique magnésienne zonée à coeur dolomitique. La variation des teneurs en C_{organique} et S_{total} dans le profil stratigraphique confirme aussi l'existence du passage progressif des argilites aux marnes et du niveau dolomitique.

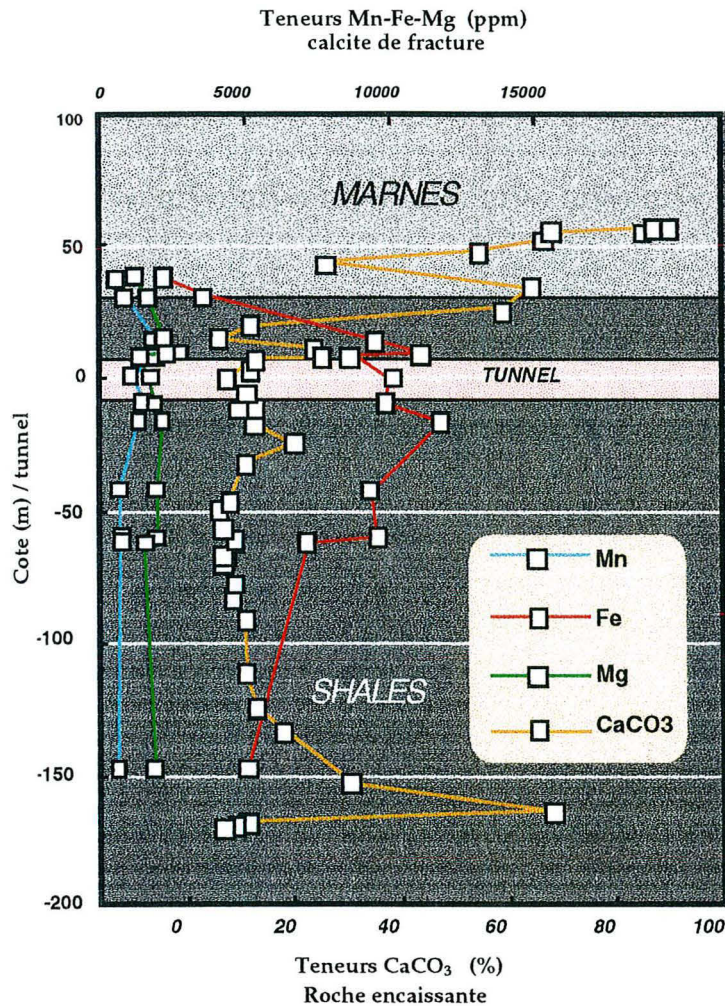


Figure III-13 : Variations des teneurs moyennes en Fe, Mn et Mg en fonction de leur position stratigraphique recalculée.

Introduction

En nous appuyant sur les observations pétrographiques et les données géochimiques précédemment citées, nous avons tenté de corréler les données isotopiques du Sr et les résultats des traces de fission afin de discuter de la nature et de la source des fluides à l'origine du colmatage des fissures et microfissures par des calcites. La suite de ce travail a donc consisté à démontrer, en discriminant deux suites d'échantillons, que (1) l'existence d'un accident majeur qui a été conducteur pour des paléocirculations à composante essentiellement verticale essentiellement contrôlée par l'activité tectonique et (2) l'existence de microfissures à calcite à tous les niveaux stratigraphiques a été contrôlée simultanément par une sorte de micro-activité tectonique (glissements couche sur couche, développements de microfilonnets, ...) et un tampon géochimique représenté par la roche encaissante. L'ensemble de ces résultats est présenté sous forme d'un article intitulé « *Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from Tournemire tunnel site (Aveyron, France)* » accepté dans la revue *European Journal of Mineralogy*.

**PALEOCIRCULATIONS IN SHALES : A MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL
STUDY OF CALCITE VEINS FROM TOURNEMIRE TUNNEL
SITE (AVEYRON, FRANCE)**

Régis MATHIEU^{1*}, Maurice PAGEL^{1}, Norbert CLAUER²,
Laurent DE WINDT³, Justo CABRERA³ and Jean Yves BOISSON³**

European Journal of Mineralogy, in press

¹ CREGU and EP 578, BP23, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, *France*.

² Centre de Géochimie de la Surface (CNRS-ULP), 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex, *France*.

³ Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire / DPRE-SERGD, BP6, F-92265 Fontenay-aux-Roses Cedex, *France*.

* present address: UMR G2R-7566 Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, BP236, Université H. Poincaré Nancy I, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, *France*.

** present address: Département des Sciences de la Terre, Université Paris-XI, F-91405 Orsay Cedex, *France*.

Corresponding address : Professor M. Pagel, Département des Sciences de la Terre, Université Paris-XI, F-91405 Orsay Cedex, *France*.

tél. : (33) 169 15 67 55 ; fax : (33) 169 15 48 82 ; e-mail : pagel@geol.u-psud.fr

Abstract : Compressional Pyrenean tectonic activities induced fractures in the Toarcian shales of the experimental site in the Tournemire tunnel (Aveyron, France). A combined petrological, mineralogical and geochemical study of oriented fractures mainly filled by calcite allowed observation and characterization of four mineral parageneses (calcite, calcite and framboïdal pyrite, calcite and cubic pyrite, and calcite and barite). Major- and trace-element contents of the vein calcite are positively correlated with those of the host rocks, especially at the shale-marl transition. These relationships are interpreted as resulting from short-distance migrations for the considered elements (Fe, Mn, Cu, Mo, ...). The relatively constant chemical composition of the calcite implies negligible variations in the physico-chemical crystallization conditions. Low uranium and high iron contents of the vein calcite suggest circulation of reducing fluids. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the vein calcite ranges narrowly from 0.70841 to 0.70858, favoring a buffering by the surrounding shales. The two extreme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values were determined in samples localized in or near the main faulted and brecciated zone, suggesting either external inputs or different water-rock ratios. With the exception of this main faulted and brecciated zone, microfissuration most probably favored local and limited fluid migrations.

Keywords : calcite veins, shales, Sr isotopes, fluid circulation, Tournemire site.

Introduction

Long-term isolation of radioactive waste can be accomplished by a combination of natural and man-made barriers (Brookins, 1984). Different types of geological formations (salts, shales, granites, ...) are conceivable as natural barriers for radioactive waste disposals. Among these rock types, claystones have specific characteristics such as a low permeability, a high sorption capacity and a high plasticity, which are well suited for targets of waste disposals (Lalieux *et al.*, 1996). The chemical containment properties and the low intrinsic permeability are likely to provide waste isolation as long as these rocks remain unfractured, because fractures and faults are possible pathways for radionuclide migration in aqueous solution (D'Alessandro & Gera, 1985). Ground-water circulations along fractures are therefore determining features in the management of deeply-buried radioactive waste disposals (Brookins, 1984). As investigations on shales with extreme low permeabilities, have reported that fluid transfers, if any, should be negligible in the matrix (Boisson, 1996), evaluations of the chemical compositions of ancient fluids, especially the redox conditions, and the monitoring role of the matrix become important research topics, as far as element transfers and safety assessments are concerned. However, the role of the fracture network and that of the subsequent fluid circulations on the rock matrix have not yet been detailed, to the best of our knowledge.

Fractures filled by minerals offer the opportunity to obtain information on problems such as

transfer of chemical constituents, identification of preferential flow pathways and relative crystallization rates, as well as evaluation of the time-related migration scales. Textural, mineralogical, geochemical and isotopic investigations related to fracture fillings are indeed essential to characterize paleocirculations, to classify successive generations of fractures (during compaction, cementation and tectonics events), and to distinguish those having potentially acted as privileged long-distance pathways for water circulations. Such combined studies of oriented fractures might improve key information on ancient fluid circulations, as many previous studies have more specifically focused on the behavior of uranium, rare-earth elements, or actinide chemical analogs (Chapman *et al.*, 1984), and on geochemical relationships among fractures and host rocks.

To perform waste disposal assessments, the Institute for Nuclear Safety and Protection (French acronym IPSN) selected an appropriate site for research programs concerned with the confining properties of an argillaceous rock formation consisting in a 250-m-thick indurated Toarcian and Domerian shale unit that is accessible in a tunnel made through the Tournemire Massif (Aveyron, France). This claystone layer located between two limestone aquifers (Fig.1), contains many fractures of different types and sizes, mainly filled with calcite. They were studied in detail here to provide information on potential fluid transfers of chemical elements, migration scales, crystallization types and rates of the calcite crystals, and on the evolution of the fluid circulations relative to time. Core samples were used to examine the calcite veins of these shales.

Geological setting and sampling

Tournemire is a small village of southern Aveyron located 120 km to the north of Montpellier (Fig.1). The Tournemire tunnel which exposes the study site, is located at the western edge of the Larzac Causses. The Causses basin is a wide N-S trending synclinorium at the southern flank of the French Massif Central. It is characterized by pluri-kilometric faults, and sporadic Plio-Quaternary volcanism has been reported (Corriera & Maury, 1975; Berger *et al.*, 1968). The Larzac area underwent a polyphasic evolution with a regional E-W fault system affecting the whole Permo-Jurassic sequence. This sequence is characterized by a E-W extensional trending related to extensive Oligocene tectonic activity and a probable E-W compressional trending. This structure is cut by a regional NE-SW fault system and a fault network oriented NNW-SSE. The predominantly N170° direction, which is visible in most of the site, is associated with a NNW-SSE compressional trending that has been assigned to the Pyrenean tectonic activity (Cabrera, 1995).

The Tournemire area corresponds to a large regional E-W trending block limited by two major E-W accidents having a southern vergence: the Cernon fault of the Hospitalet du Larzac to the north, and the fault of St Jean d'Alcapies to the south.

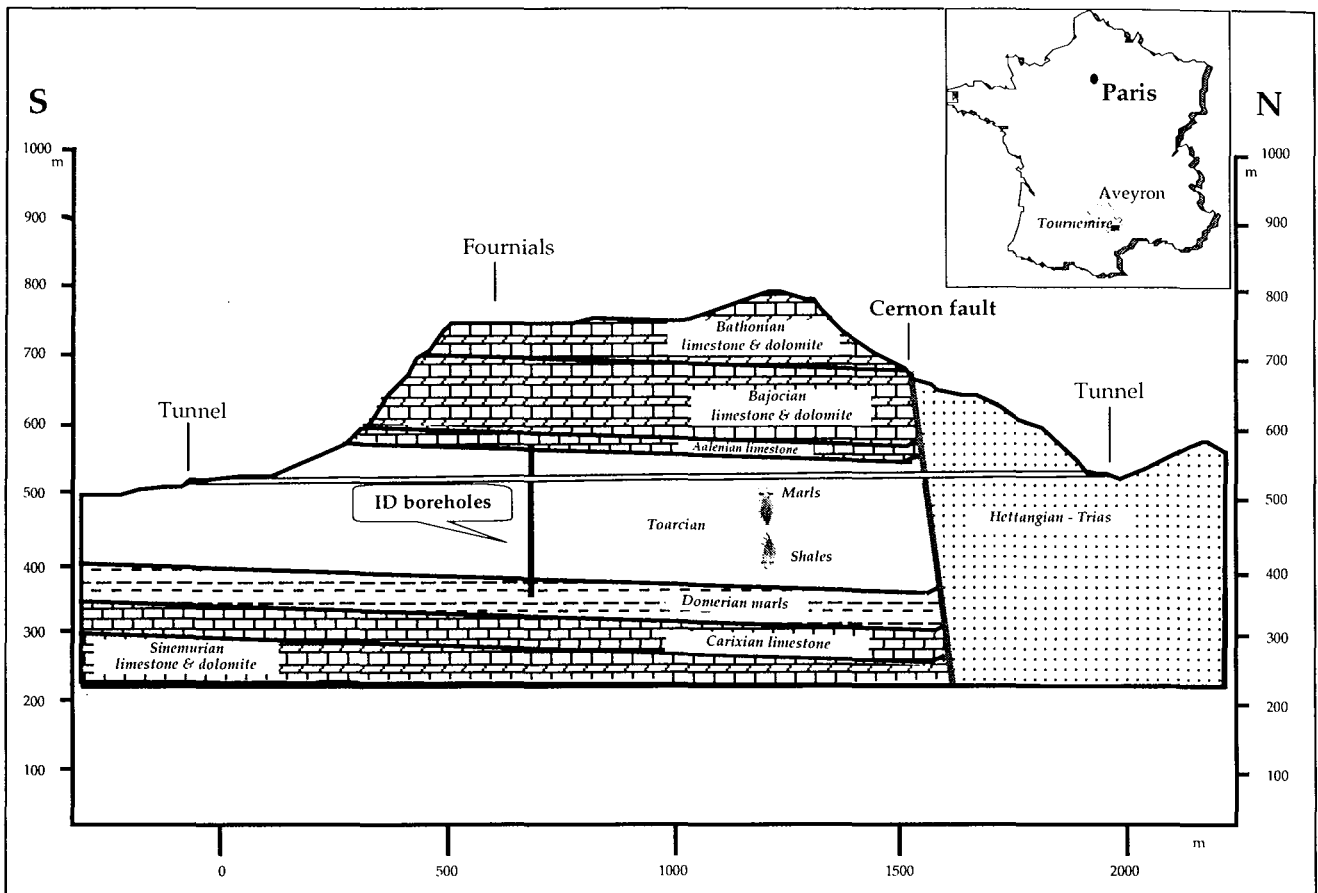


Fig. 1.- Geological cross-section with the ID borehole positions in the Tournemire tunnel with inset map showing the location of Tournemire.

In this structural context, the site of the Tournemire tunnel is located in sub-horizontal Jurassic sedimentary rocks consisting in a "three-layer succession" (Fig.1): (1) the lower layer (Hettangian, Sinemurian and Carixian) comprises limestones and dolomites, (2) the intermediate layer (Domerian, Toarcian and Lower Aalenian) consists of shales and contains the tunnel, and (3) the upper layer (Upper Aalenian, Bajocian and Bathonian) consists again of limestones and dolomites. The fractures in the target layer are of normal type, inverse or strike-slip fractures and bank-on-bank slips (Cabrera, 1995). They are essentially sub-vertical and are sealed by calcite.

Eight radial boreholes were drilled from the tunnel, to study the fracture fillings of the argillaceous formation. These boreholes are located in a plane perpendicular to the tunnel axis (Fig.2) : seven boreholes are located in the Upper Toarcian : ID0 is vertical upwards, ID90 and ID270 are horizontal, ID45, ID135, ID225, ID315 are oriented at 45° and ID180 is vertical downwards into the Upper Domerian. The cores were oriented using the stratification plane plunging 5°NE. The eight radiating boreholes revealed the presence of two structurally different zones separated by a faulted and brecciated zone (Cabrera, 1995). These two zones consist of a fractured compartment on the western side, and of an almost non-fractured compartment on the eastern side. Ten core samples belong to the

west-fractured compartment and one to the faulted zone (Fig.2). The rocks of the faulted zone are characterized by brecciated host rocks and cataclastes (Cabrera, 1995). Four core samples were taken from the ID180 borehole. Three samples were collected in a gallery perpendicular to the tunnel axis. The sample GO-755 is located 30 cm next to the main fault. The samples GO-1510 et GO-1560 are located at 15.1 and 15.6 m from the tunnel, respectively.

Twenty rock sections were made from fifteen core samples, and they were oriented perpendicular to the fracture plane for the preparation of polished thin and thick sections. Thirteen calcite samples were manually extracted. Because Sr isotopic determinations need several mg of pure calcite, only the larger (pluri-millimetric) veins were sampled. Host-rock reference specimens were also taken at 10 cm or more from fractures to avoid the contact zones; the contamination halos of the fractures being limited to a few centimeters on both sides of the veins, based on petrographic observations.

Analytical procedure

The mineralogical and petrographical features of the shales and the fracture fillings were determined from twenty thin, polished and oriented sections selected at several depths in each core. Cathodoluminescence (CL) petrography, scanning electron microscopy with back-scattered electron imaging (SEM-BSE), electron microprobe (EMP), and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analyses were used to determine the chemical compositions of the vein calcite.

The CL petrography was performed using a cold cathode equipment (Technosyn Model 8200 MKII) coupled to a microscope, for calcite zonation determination; the voltage being at 18 kV, and the pressure in the range 0.01-0.05 torr. The CL images were recorded on 1600 ASA Fuji films with 10 s to 1 mn exposure time. *In situ* quantitative elemental analyses were obtained on an automated Cameca SX50 Electron Microprobe (EMP) analyser, for determination of the contents in Ca, Fe, Mg, Mn and Sr of the calcite crystals. An accelerating voltage of 15 kV, a specimen current of 6 nA, and an electron beam focused to approximately $10 \mu\text{m}^2$ were used. For Mn, the current beam was increased to 30 nA and the accelerating voltage to 20 kV. The detection limits and the counting times are reported in Table 1. Data processing was carried out using the PAP program (Pouchou & Pichoir, 1984).

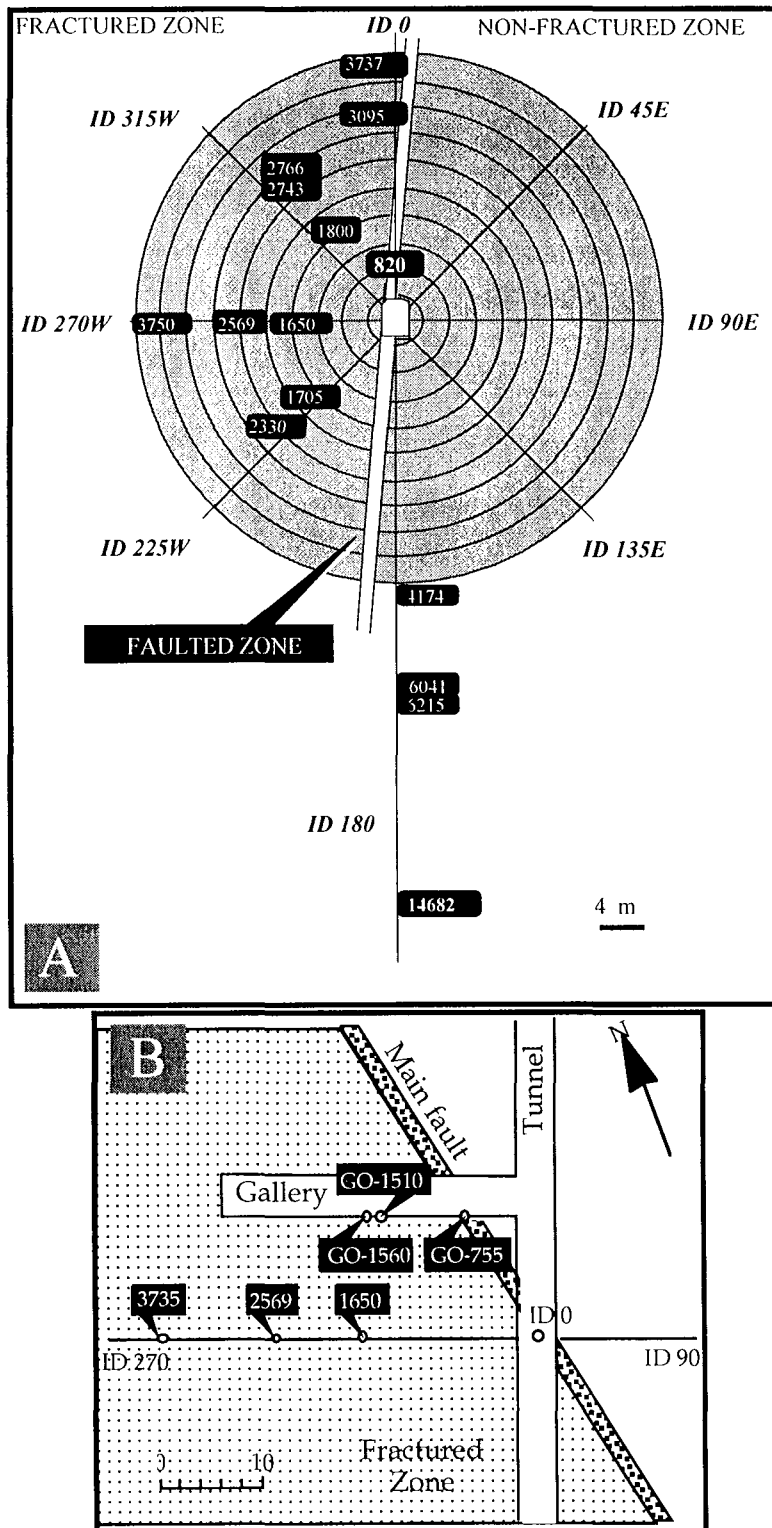


Fig. 2.- Sample locations (after Cabrera, 1995). (A) vertical section in the ID boreholes, (B) horizontal section in the gallery sector.

Elements	Standards for calibrating measures	Counting times (in secondes)	Detection limits (in ppm)
Ca	Wollastonite	8	750
Mg	Olivine	20	470
Fe	Hematite	20	410
Mn	MnTiO ₃	100	130
Sr	Calcite	20	1300

TABLE 1. - Instrumental parameters of EMP analyses on Cameca SX50.

The thirteen calcite samples were dissolved in 10 cm³ of 1N HCl. Leachates were split into two aliquots. One was used for determination of the Sr isotopic compositions by thermal-ionization mass-spectrometry (TIMS). The other was used for determination of trace-element contents by ICP-MS. The Sr for TIMS analysis was purified by cation exchange chromatography, loaded on a W-Ta₂O₅ monofilament and its isotope composition determined in a dynamic mode on a mass-spectrometer with a motorized multi-collector.

The chemical composition of the shale and marl host rocks was determined using ICP-AES, ICP-MS and standard chemical techniques to evaluate the potential influence of the host rocks on the chemical composition of the mineralizing fluids. The rock samples were first powdered in an agate-mortar and then fused with LiBO₂ at 1000°C. The concentrations of the major and trace elements were determined following a procedure described by Govindaraju & Mevelle (1987). To evaluate the uranium mobility along the fracture pathways, its distribution was studied by induced fission-track mapping by using the method of Price & Walker (1963) in thin sections consisting of the shales and the calcite veins.

Results

Optical and SEM-BSE microscopic observations indicated that calcite is the dominant mineral in the veins. Four mineral parageneses could be determined : (1) calcite by itself forming zoned rhombohedral crystals in fractures which, in some samples, were fringed by veinlets and a dense zone of connected veinlets filled by microcrystals (Fig. 3A), (2) calcite and pyrite with irregular shapes, the pyrite veins being cut by younger veins of calcite or forming clusters between the calcite grains (Fig. 3B), (3) calcite and framboïdal pyrite where the framboïdal pyrite occurs as clusters along the borders of the calcite veinlets (Fig. 3C), and (4) calcite postdated by barite in two samples (ID180-4174 and ID180-6041) growing on calcite in pore-spaces (Fig. 3D). No relation could be established between the mineral parageneses of the veins and any structural orientation (Table 2).

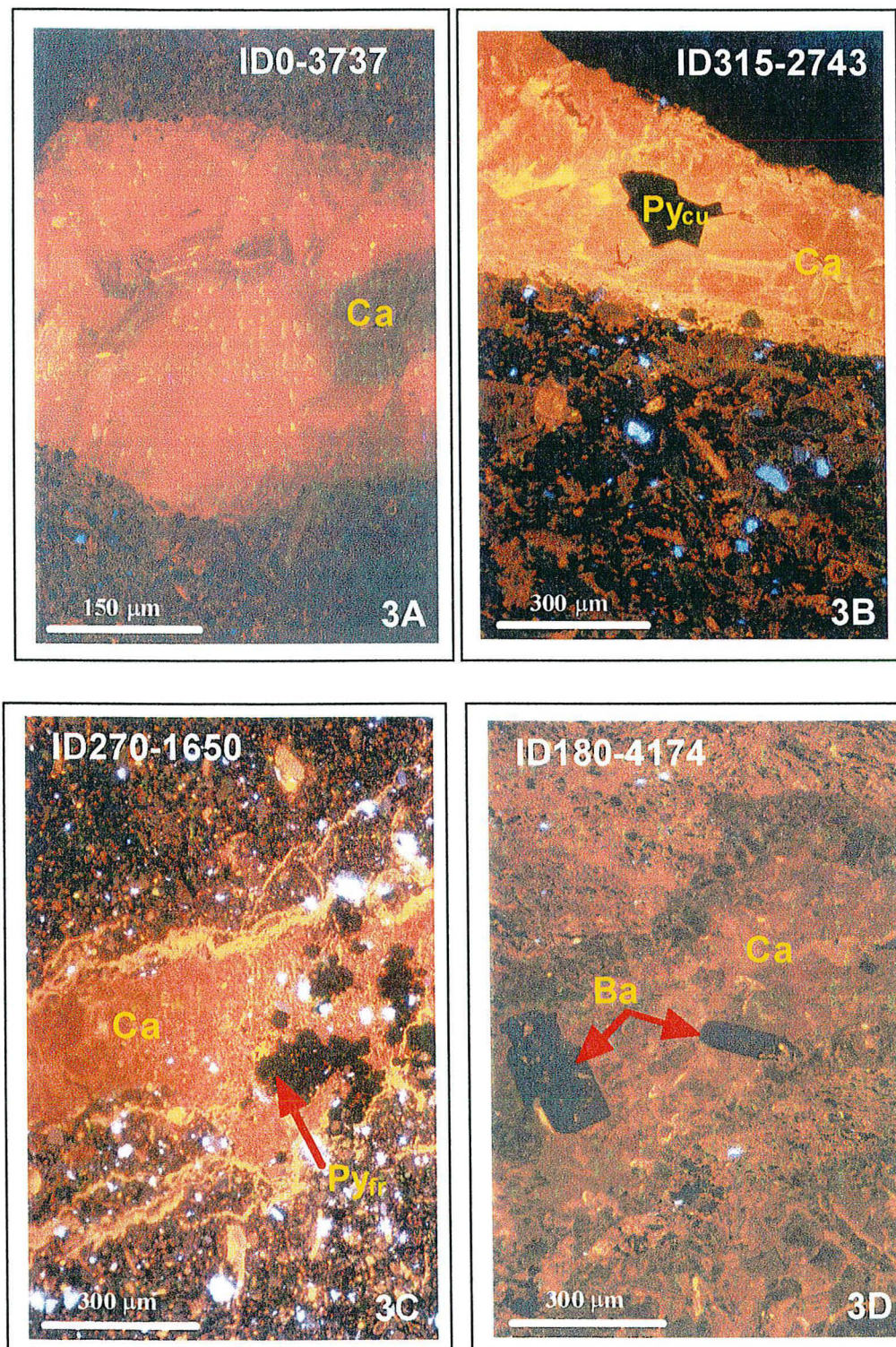


Fig. 3. - Cathodoluminescence photomicrographs of fracture fillings, mainly consisting of calcite. (A) calcite by itself, the last growing zones are darker than the core of the crystals, corresponding to a higher Fe content (ID0-3737, scale bar = 150 µm). (B) calcite and cubic pyrite (in black) which fills the cavity between the calcite crystals (ID315-2743, scale bar = 300 µm). (C) calcite and framboidal pyrite (in the upper part in black) which is located in the calcite vein (ID270-1650, scale bar = 300 µm). (D) calcite and baryte, two euhedral baryte crystals (in black) are included in the calcite vein (ID180-4174, scale bar = 300 µm).

Samples	Orientations	Paragenesis
ID0-820	N168°-70°W	1 - 2
ID0-3095	N179°-13°W	1 - 3
ID0-3737	N157°-70°W	1 - 3
ID180-4174	N161°-62°W	1 - 4
ID180-6041	N130°-19°:22°W	1 - 2
ID180-6215	N144°-52°W	1 - 2
ID180-14682	-	1
ID225-1705	N78°:113°-28°:33°W	1 - 2
ID225-2330	N67°-30°W	1
ID270-1650	N143°:146°-78°E	1 - 2 - 3
ID270-2569	N150°-25°E	1
ID270-3750	N129°-67°E	1
ID315-1800	N149°-75°W	1
ID315-2743	N36°-20°W	1 - 2
ID315-2766	N152°-77°W	1 - 2

TABLE 2. - Orientations and paragenesis of fracture-fillings.

The CL colors observed in the thin sections vary from orange-yellow, to dark-orange, to brown. In shales, dense, thin and connected veinlets (Fig. 4A-1) are in contact with millimetric calcite veins. The contact may be diffuse or sharp. Veinlets tend to be short (<5 cm), thin (<20 μm) and oriented at variable angles (from few degrees to 70°) to the overall trend of the fracture calcite and fault zone. These veins generally integrate a second zone of microcrystalline calcite enclosing shale fragments (Fig. 4A-2), which is even followed by a third zone of millimetric rhombohedral crystals (Fig. 4A-3). The CL colors of the three zones are either similar or slightly different (slightly lighter or darker). Changes in the CL colors correspond to differences in the Fe contents (Fig. 4A : 3000 ppm ; Fig. 4B : 11000 ppm).

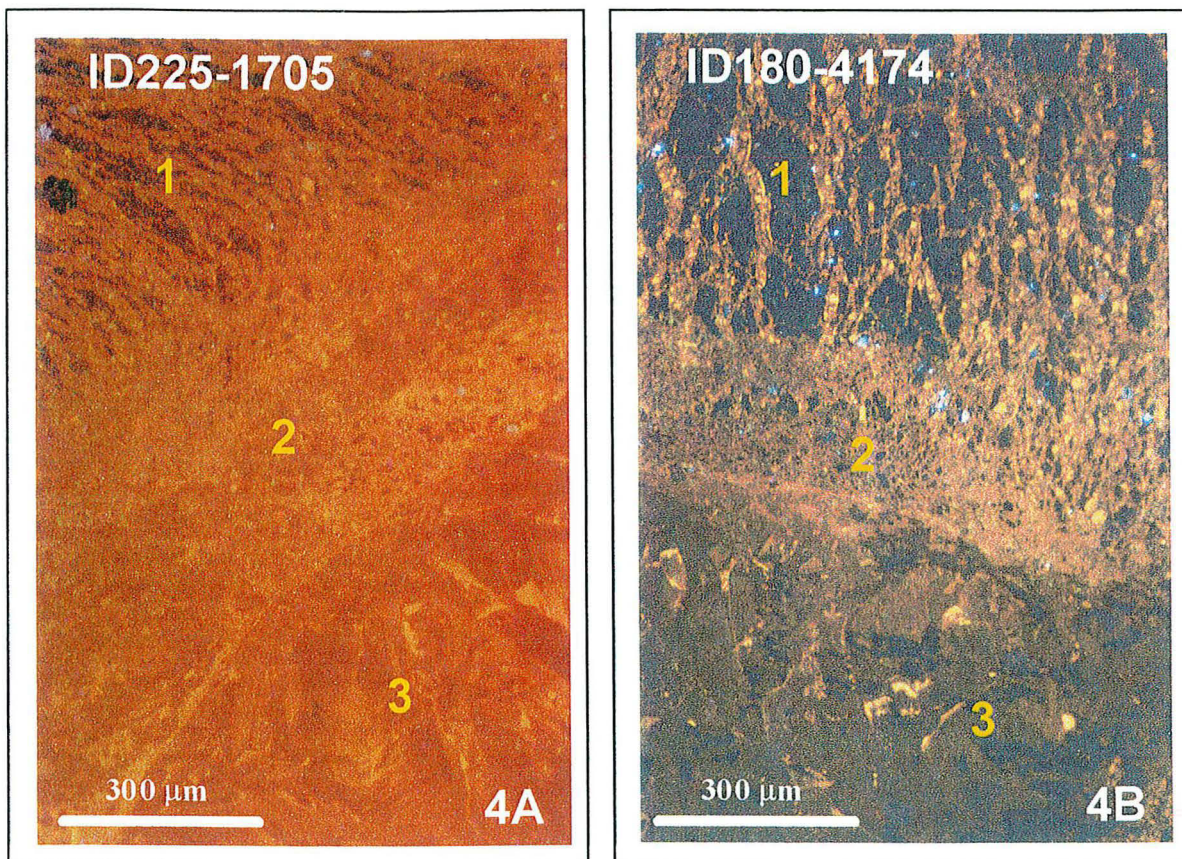


Fig. 4. - Two cathodoluminescence photomicrographs showing three types of fracture fillings, (1) dense thin connected veinlets, (2) microcrystalline calcite enclosing shale components and (3) millimetric rhomboedric crystals of calcite. Scale bar = 300 μm . (A) calcite with Fe = 3000 ppm (ID225-1705), (B) calcite with Fe = 11000 ppm (ID180-4174).

The rhombohedral calcite crystals outline also colored sector zonings (Fig. 3A) which may also correspond to different Fe contents (900 to 2100 ppm). Growth structures with slightly darker or lighter zones (increasing or decreasing Fe contents) were observed (Fig. 3A). In one vein, eight zones could be distinguished by CL optical microscopy (Fig. 5) because of the presence of yellow solid impurities, but the CL colors of these different zones were not significantly different. Cross-cutting veins with distinct CL colors and different Fe and Mn contents were observed in one sample (Fig. 6): (1) a zone of brown microcrystalline calcite and framboidal pyrite, (2) a zone of orange millimetric rhombohedral calcite, and (3) a zone of yellow microcrystalline calcite with shale components. No relationship could be seen between the CL characteristics of the veins and the structural orientation.

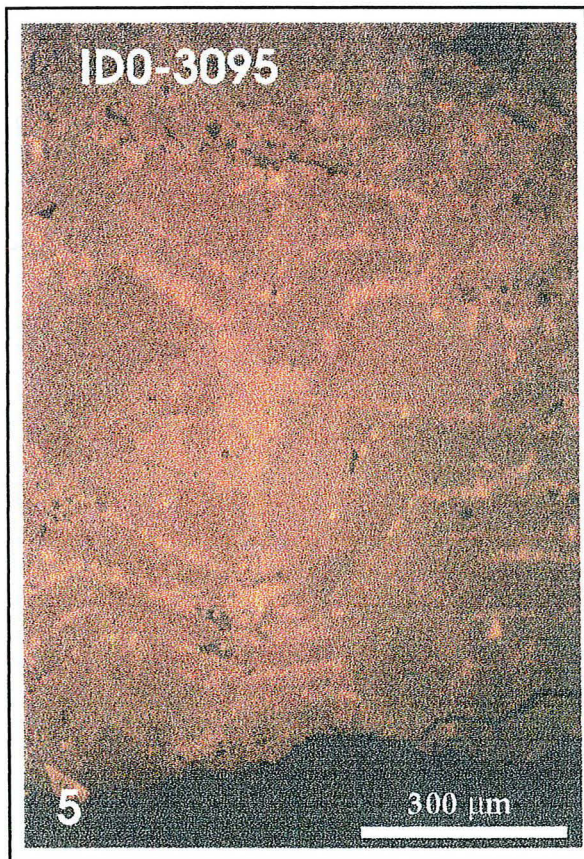


Fig. 5. - Cathodoluminescence photomicrograph of a calcite vein (ID0-3095). The calcite crystals show yellow trapped solid impurities of rocks particles on their growing faces. The different growing zones have the same CL color. The difference in CL is due to sector zoning. Scale bar = 300 μm .

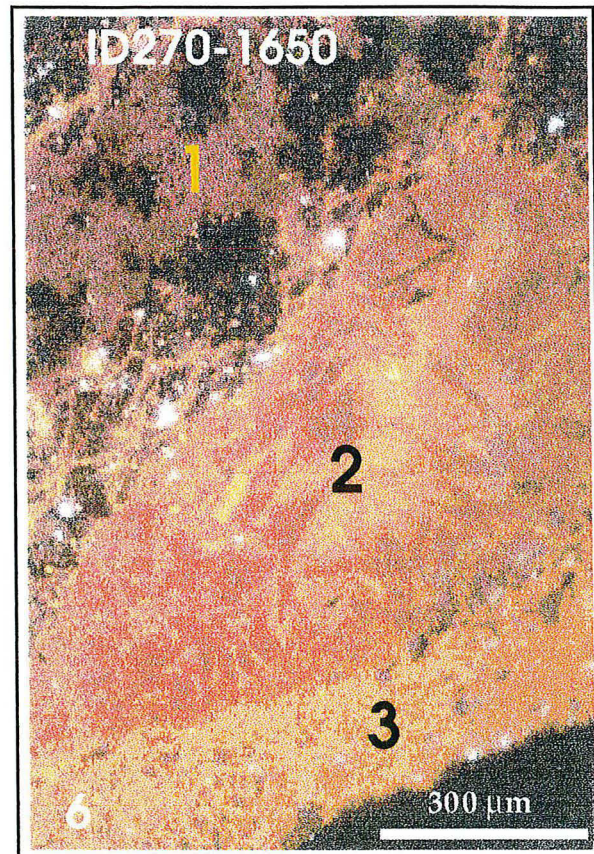


Fig. 6. - Cathodoluminescence photomicrograph of three calcite veins (ID270-1650) : (1) brown microcrystalline calcite and framboidal pyrite (in black), (2) orange millimetric rhomboedric calcite and (3) yellow microcrystalline calcite with shales components. Scale bar = 300 μm .

The chemical composition of the vein calcite is related to the chemical composition of the shale and marl rocks adjacent to the veins (Table 3). From EMP analyses, the Fe contents of calcite vary from 2000 ppm to 12000 ppm, and the Mn and Mg contents vary from 200 to 4000 ppm (Fig. 7). The Fe-Mn plot from microprobe data shows that all luminescent calcites are located in the previously defined luminescent domain (LUM domain, Fig. 7).

The results agree with published relationships between Fe-Mn data and CL behaviour in calcite (Machel *et al.*, 1991). The vein calcite has higher Fe contents in the shales than in the marls. The contents of the rare-earth elements (REE) in the calcite are variable from one vein to the other (Table 4), but their overall distribution patterns have similar shapes. The host-rock normalized patterns of ten calcite samples are similar to the NASC-normalized patterns (Fig. 8) (NASC stands for North American Shale Composites; Haskin *et al.*, 1968).

Samples	Fe	Mg	Mn	Sr	Ba	Zn	Cu	Pb	Sm	Dy	Th	U	Mo
<i>ID0-3737/x</i>	2210	1320	698	202	1	9	2.39	1.8	0.24	0.84	0.1	0.02	0.12
<i>ID0-3737/y</i>	3.16	1.68	0.03	228	163	29	9	9.9	5.3	3.8	6.88	1.47	0.41
ID180-4174/x	9291	2001	813	193	0.54	15	3.17	1.45	0.16	0.13	0.05	0.00	0.36
ID180-4174/y	5.40	1.91	0.03	364	281	67	18	18	6.76	4.91	11.69	2.50	0.52
ID180-6215/x	7180	1673	830	527	1.01	13	4.63	1.39	0.8	1.44	0.04	0.00	<0.01
ID180-6215/y	4.81	1.79	0.02	356	274	78	19	18.4	6.74	4.99	11.03	2.84	0.66
ID225-1705/x	9838	1905	1572	350	1.48	15	2.35	1.91	0.26	0.38	0.06	0.17	0.11
ID225-1705/y	5.55	1.9	0.03	236	261	92	18	17.7	5.9	4.3	10.96	2.34	0.82
ID270-1650/x	10331	2156	769	460	3.06	9	2.79	2.11	0.39	0.52	0.1	0.00	0.33
ID270-1650/y	5.44	1.79	0.03	219	278	80	17	20.5	6.73	4.72	10.25	2.77	1.72
ID270-2569/x	9921	1756	1521	430	2	2	1.86	1.15	0.46	0.82	0.05	2.54	1.14
ID270-2569/y	5.17	1.71	0.04	226	262	56	16	19.2	6.2	4.39	10.21	2.76	1.3
ID315-1800/x	10993	2355	2736	359	2.25	7	2.68	1.99	0.37	1.01	0.11	0.01	0.82
ID315-1800/y	5	1.68	0.05	269	236	43	17	17.6	7.02	4.9	9.27	2.34	1.77
ID315-2743/x	6961	2313	2092	196	1	6	2.39	3.13	0.42	0.55	0.02	0.02	0.51
ID315-2743/y	4.98	1.69	0.04	232	277	61	16	14.8	7.3	5.05	10.86	2.33	0.59
ID315-2766/x	11986	2237	1759	197	4.39	139	2.68	1.77	0.48	1.04	0.09	0.15	<0.01
ID315-2766/y	4.98	1.69	0.04	232	277	61	16	14.8	7.3	5.05	10.86	2.33	0.59

TABLE 3. - Major and trace-element content in fracture-calcite (x in ppm) and in host rocks (y in ppm, except Fe, Mg and Mn in %). Italic data corresponds at marls and fracture-calcite in marls.

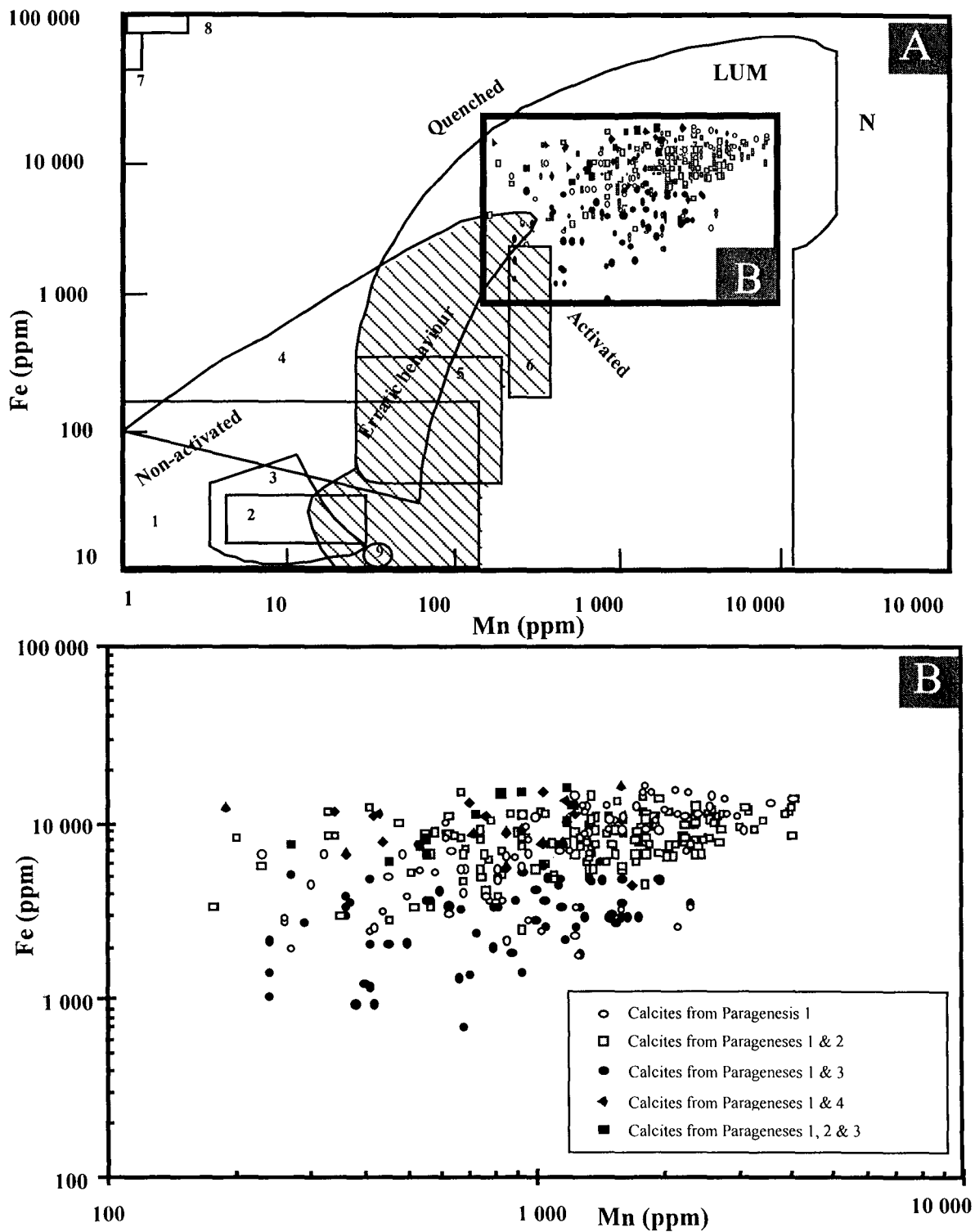


Fig. 7. - Fe vs. Mn contents of calcites from fracture-fillings reported with the compilation of cathodoluminescence domains based on literature data. The luminescent field (LUM area) includes the parts of the Fe-Mn space where activated calcites have been reported in the literature. The nonluminescent field (N area) is the part where nonactivation or total quenching occur (Barnaby & Rimstidt, 1989). Reported cathodoluminescence domains are from (1) Hemming *et al.* (1989); (2) ten Have & Heijnen (1985); (3) Mason & Mariano (1990); (4) Mason (1987); (5) Grover & Read (1983); (6) Fairchild (1983); (7) Machel *et al.* (1991); (8) Northrup (1970); (9) Richter & Zinkernagel (1981). Modified from Machel *et al.* (1991).

Most patterns are slightly enriched in heavy REE (HREE), as commonly observed for carbonate-type mineral phases; one calcite (ID180-4174) yields a more irregular REE distribution pattern, probably because of its low REE content. Some patterns yield positive Eu anomalies (IDO-820; ID315-2766; ID315-1800) with respect to NASC. Positive Eu anomalies are generally indicative of either reducing conditions during crystallization or fluids having altered feldspars during their migration before calcite precipitation.

<u>REE</u> <u>Host rocks</u>	<u>ID0</u> <u>3737</u>	<u>ID315</u> <u>2743</u>	<u>ID315</u> <u>2766</u>	<u>ID315</u> <u>1800</u>	<u>ID270</u> <u>2569</u>	<u>ID270</u> <u>1650</u>	<u>ID225</u> <u>1705</u>	<u>ID180</u> <u>4174</u>	<u>ID180</u> <u>6215</u>	<u>NASC</u>
La	33.15	42.26	42.26	41.64	40.10	42.31	39.78	42.82	43.48	32
Ce	72.50	90.07	90.07	88.10	81.51	86.44	78.48	85.07	84.53	73
Pr	7.87	9.75	9.75	9.39	8.85	9.34	8.80	9.72	9.69	7.9
Nd	30.64	38.19	38.19	36.69	33.45	35.49	33.62	37.75	37.30	33
Pm										
Sm	5.30	7.30	7.30	7.02	6.20	6.73	5.90	6.76	6.74	5.7
Eu	1.08	1.50	1.50	1.36	1.27	1.34	1.20	1.50	1.41	1.24
Gd	4.42	5.81	5.81	5.50	5.01	5.46	4.96	5.52	5.37	5.2
Tb	0.64	0.88	0.88	0.86	0.76	0.85	0.75	0.85	0.84	0.85
Dy	3.80	5.05	5.05	4.90	4.39	4.72	4.30	4.91	4.99	
Ho	0.78	1.12	1.12	1.06	0.99	1.02	0.93	1.07	0.99	1.04
Er	1.73	2.77	2.77	2.59	2.42	2.54	2.34	2.51	2.41	3.4
Tm	0.28	0.40	0.40	0.38	0.37	0.38	0.35	0.39	0.37	0.5
Yb	2.02	2.78	2.78	2.63	2.63	2.82	2.44	2.56	2.53	3.1
Lu	0.32	0.39	0.39	0.37	0.34	0.38	0.41	0.43	0.44	0.48

<u>REE</u> <u>Calcite</u>	<u>ID0</u> <u>3737</u>	<u>ID315</u> <u>2743</u>	<u>ID315</u> <u>2766</u>	<u>ID315</u> <u>1800</u>	<u>ID270</u> <u>2569</u>	<u>ID270</u> <u>1650</u>	<u>ID225</u> <u>1705</u>	<u>ID180</u> <u>4174</u>	<u>ID180</u> <u>6215</u>	<u>GO</u> <u>1510A</u>	<u>GO</u> <u>1560G</u>	<u>GO</u> <u>755</u>
La	1.47	2.46	2.17	2.11	2.13	1.37	0.67	0.41	4.68	0.40	0.26	0.91
Ce	3.05	4.22	3.67	3.80	3.69	2.72	1.33	0.87	6.42	0.68	0.51	1.41
Pr	0.38	0.49	0.39	0.38	0.43	0.28	0.16	0.07	0.87	0.09	0.07	0.16
Nd	1.48	2.13	1.64	2.33	1.85	1.73	0.65	0.76	3.30	0.44	0.32	0.75
Pm	0.86	1.30	1.03	1.35	1.15	1.06	0.45	0.46	2.05	0.27	0.20	0.46
Sm	0.24	0.48	0.42	0.37	0.46	0.39	0.26	0.16	0.80	0.10	0.07	0.17
Eu	0.05	0.10	0.13	0.16	0.14	0.09	0.06	0.05	0.20	0.03	0.02	0.05
Gd	0.35	0.80	0.41	0.34	0.64	0.48	0.24	0.05	0.88	0.15	0.09	0.23
Tb	0.11	0.13	0.12	0.12	0.15	0.11	0.06	0.02	0.20	0.03	0.02	0.04
Dy	0.84	1.04	0.55	1.01	0.82	0.52	0.38	0.13	1.44	0.21	0.11	0.27
Ho	0.17	0.23	0.23	0.24	0.28	0.13	0.13	0.03	0.33	0.05	0.03	0.07
Er	0.46	0.80	0.78	0.66	0.61	0.45	0.31	0.08	1.15	0.18	0.08	0.21
Tm	0.10	0.08	0.13	0.10	0.09	0.06	0.04	0.02	0.19	0.03	0.01	0.03
Yb	0.81	0.90	0.69	0.82	0.61	0.34	0.26	0.04	1.18	0.15	0.07	0.18
Lu	0.10	0.12	0.16	0.13	0.10	0.09	0.06	0.02	0.12	0.02	0.01	0.03

TABLE 4. - REE content of thirteen calcite and ten shales samples with NASC norm.

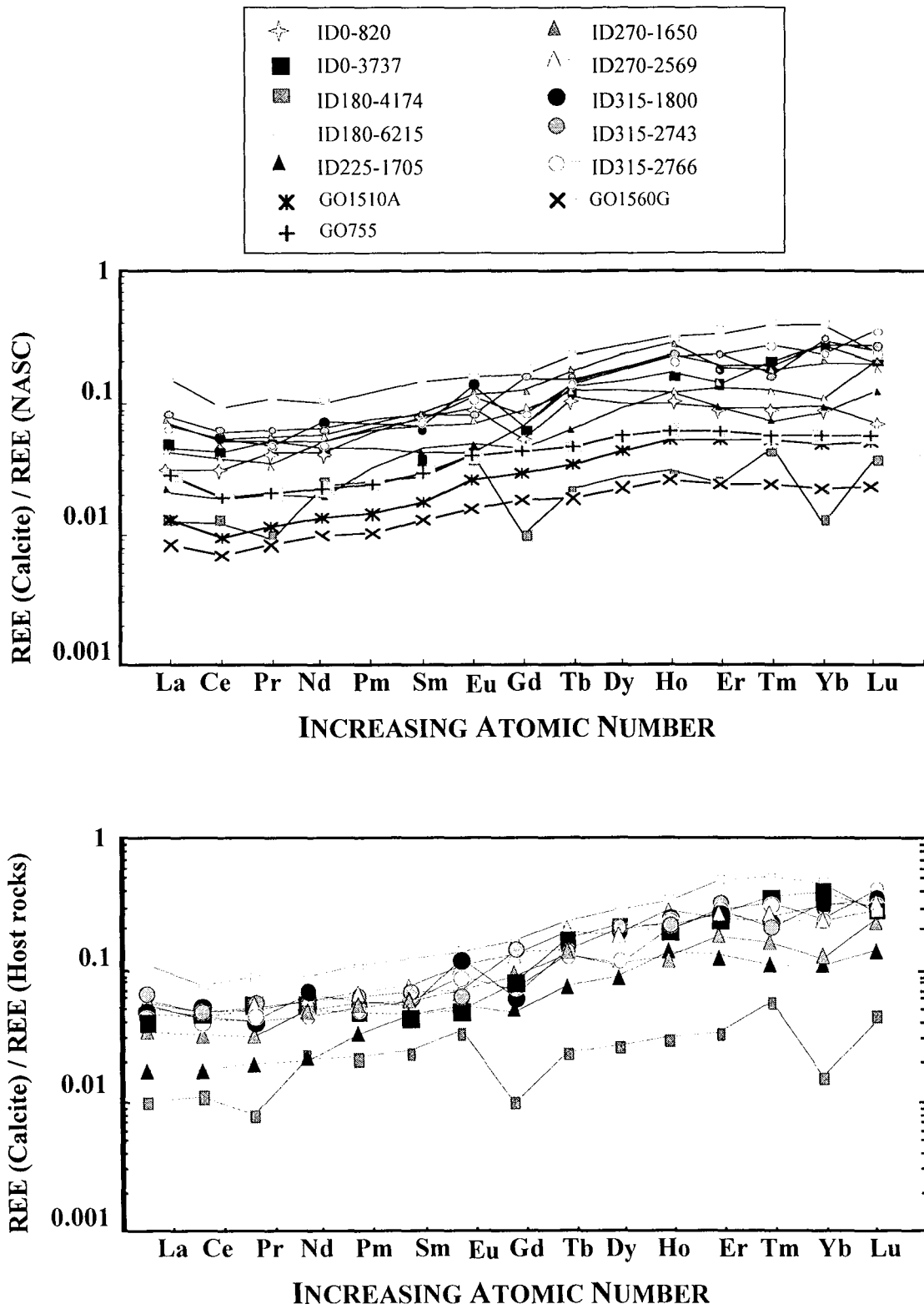


Fig. 8. - NASC- and host rock-normalized patterns for ten calcite samples (NASC abbreviated from North American Shale Composites; Haskin *et al.*, 1968).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the thirteen calcite veins covering the different CL colors and Fe-Mn contents, ranges narrowly from 0.70841 to 0.70858 (Table 5). The highest value characterizes the IDO-820 sample from the main faulted and brecciated zone (Fig. 9). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of four host rocks ranges from 0.71182 to 0.71528 (Table 5; Fig. 9), which is distinctly higher.

Samples	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Std Deviat°	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Std Deviat°
	Calcite	($2\sigma/n$)	Host rock	($2\sigma/n$)
ID0-820	0.708579	6.10^{-6}		
ID0-3737	0.708467	7.10^{-6}	0.711820	6.10^{-6}
ID180-4174	0.708508	7.10^{-6}	0.712725	8.10^{-6}
ID180-6215	0.708405	7.10^{-6}	0.713084	6.10^{-6}
ID225-1705	0.708508	6.10^{-6}		
ID270-1650	0.708481	7.10^{-6}		
ID270-2569	0.708492	7.10^{-6}	0.715284	7.10^{-6}
ID315-1800	0.708480	5.10^{-6}		
ID315-2743	0.708517	7.10^{-6}		
ID315-2766	0.708508	6.10^{-6}		
GO-755	0.708485	8.10^{-6}		
GO-1510	0.708513	7.10^{-6}		
GO-1560	0.708511	8.10^{-6}		

TABLE 5. - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from thirteen calcite samples and four total host rock.

The overall variation of the geochemical data between the different calcite is very small. The higher Fe, Mn, Cu, Mo contents of the shales compared to the marls is reflected in the vein calcites hosted in the two lithologies (Fig.10).

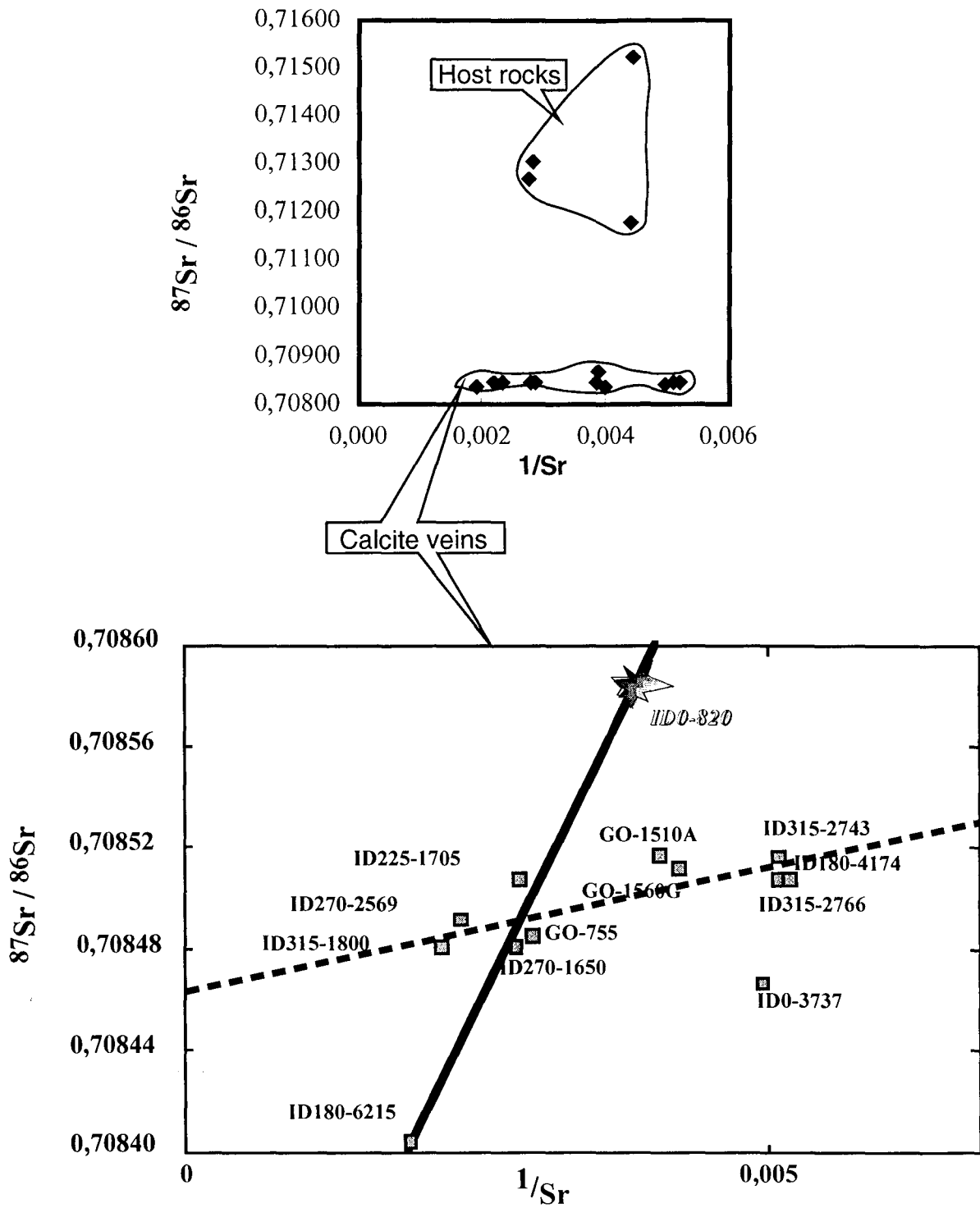


Fig. 9. - Sr isotopic composition vs. $1/\text{Sr}$ of thirteen calcite samples and four host rock samples. Full line (steep slope) indicates a rapid change in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with other type of Sr source. Dotted line (flatter slope) indicates the occurrence of Sr probably issued from a combination of Sr from sedimentary carbonates (low radiogenic and poor in Sr) and radiogenic ^{87}Sr released from some associated metastable Rb-bearing clay phases (more radiogenic and rich in Sr).

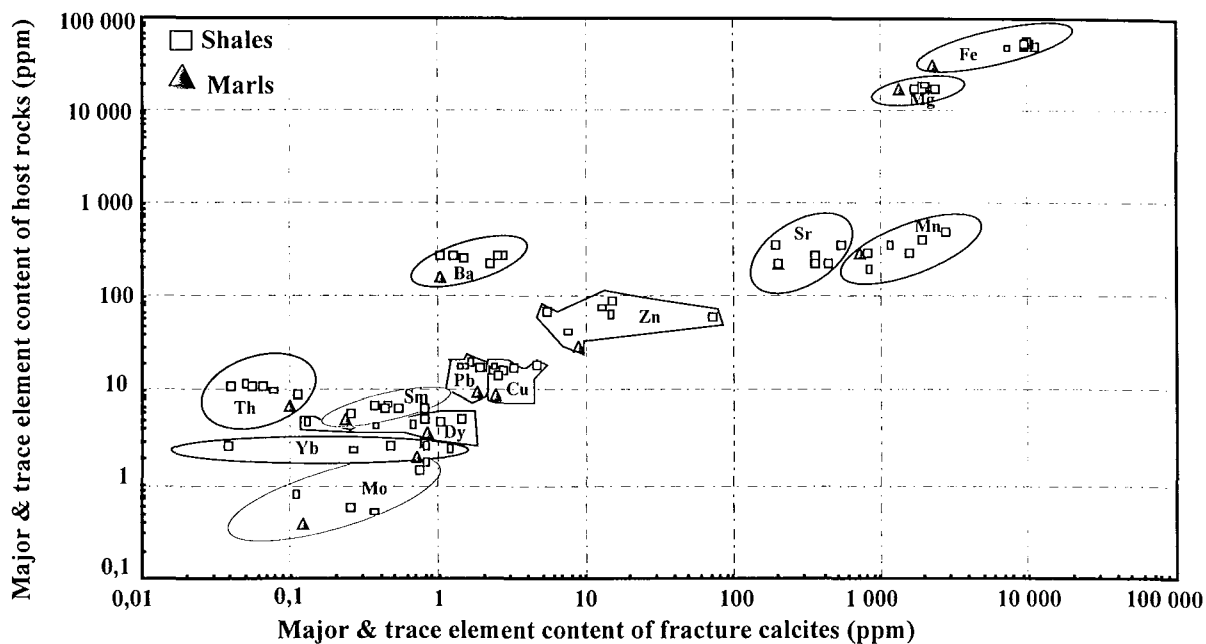


Fig. 10. - Relationship between the chemistry of the host rocks and the calcite fracture.

Based on the repartition of induced fission tracks, the uranium distribution in the rocks and in the fracture calcite is rather homogeneous with some local increased concentrations in the shales (Fig. 11A). No induced fission tracks were detected in calcite veins (Fig. 11B).

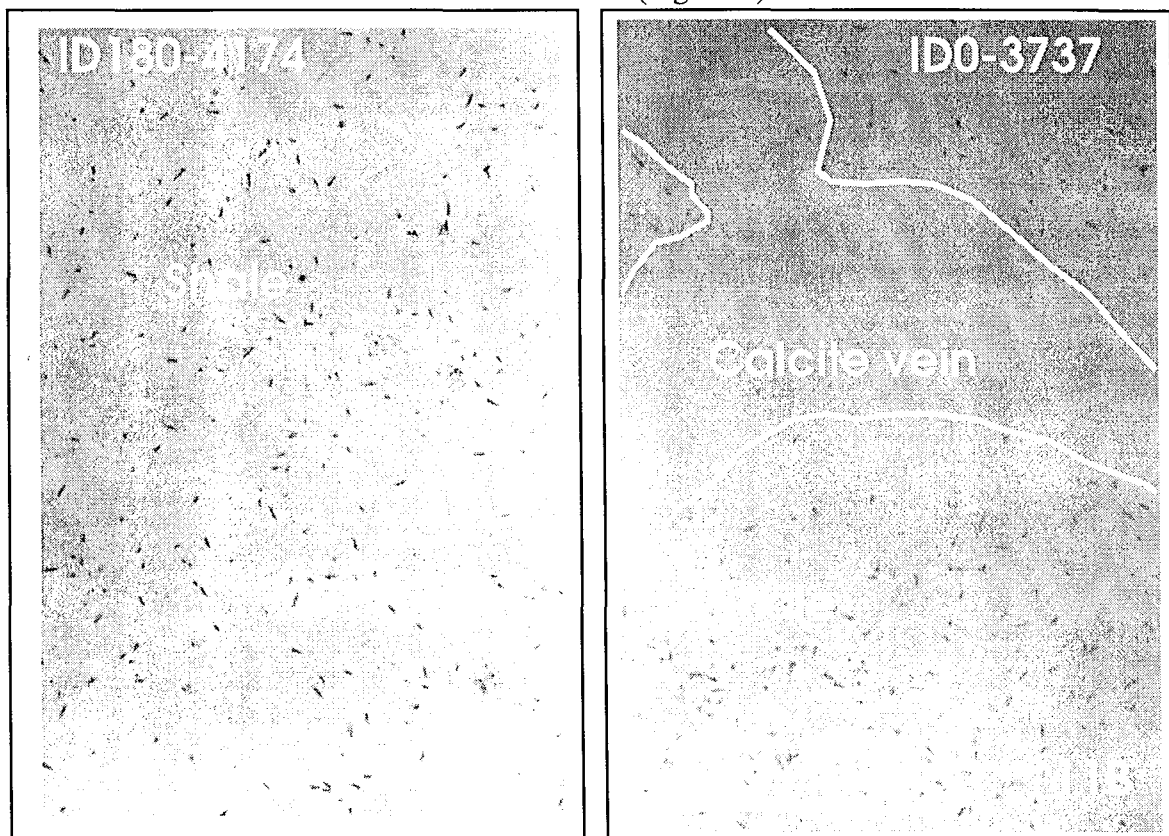


Fig. 11. - Photomicrographs of induced fission tracks in a Kapton foil. (A) homogeneous repartition in shales, (B) in shales with a fracture calcite where no tracks are visible.

Discussion

The major objectives to this study were a detailed study of the fractures in the Tournemire shale to contribute to the knowledge about fluid transfers of chemical elements, migration scales, crystallization types and rates of the calcite crystals, and on the evolution of the fluid circulations relative to time. These topics will be discussed hereunder.

Time-Dependent Evolution

Microstructural observations of the shales at the site have allowed distinction of several types of fractures. These fractures could also relate to different structural events, which would link the mineral parageneses to the structures. The following aspects may be emphasized in this respect. Four types of veins parageneses could be identified, implying different genetic conditions for each. Pyrite occurrence as framboïds or cubes depends on growing conditions, as such framboïds develop early in shales in relation with bacterial activity. Alternatively, occurrence of barite implies either slight variations of redox conditions allowing sulfate precipitation or an input of Ba in the system. The CL observations combined with EMP data also suggest the occurrence of several episodes of calcite deposition in one single sample. Generally, the later phases in smaller veinlets are depleted in Fe relative to earlier and thicker veins. The presence of small particles of shales along the growing faces of the crystals in the veinlet emphasizes different deposition phases. The scarcity of fluid inclusions in the calcite crystals, which are often small and contain one phase, suggests slow growth rates (Roedder, 1984). This scarcity did not allow determination of the calcite crystallization temperatures in the fractures.

Crystallization Types

The calcite fillings of the fractures occurred under different conditions, as their morphologic and crystallographic properties are widely variable from one vein to the other. Four types were observed : (1) fissures sealed by homogeneous calcite, (2) fissures sealed by fringes of small calcite crystals and central fillings of millimetric crystals, (3) fissures sealed by calcite crystals showing growth structures underlined by shale particles, and (4) fissures sealed by calcite crystals showing sector zoning. These observations suggest different growth rates, as the vein fringes consisting of small crystals precipitated faster than the larger crystals in the central fillings of the fractures.

The presence of sector zonings indicates a growth of calcite in chemical disequilibrium with the solutions (Reeder & Paquette, 1989). In some cases, the ultimate opening of veins could be large enough to break the continuity of the crack sealing process, leading to a change in the nature of the deposit (Gratier *et al.*, 1993), which could explain differences in the crystallization types. Also, growing zones with or without coated solid particles, suggest successive growth processes and several

phases of deposition. However, the absence of corroded growing faces also suggests that no significant amounts of fluid in chemical disequilibrium circulated after crystallization.

Nature and Origin of the Fluids

The contents of the trace- and the RE-elements, and the Sr isotopic compositions were thought to provide information on the origin and nature of the fluids from which calcite precipitated. All REE patterns have the same shape, only the contents are different (Fig. 8). Most host-rock normalized REE patterns display small fractionations, except a relative enrichment in the heavy REE, which is common for carbonates. Such patterns suggest the same origin for all REE with, probably different solution-rock ratios. The fact that these patterns relative to the host rocks are similar suggests : (1) that the REE of the vein calcite could have originated in the host rocks, and (2) that no major differences in the origin of the paleofluids occurred. However, some positive Eu anomalies refer either to specific redox conditions during calcite precipitation, or to specific fluid origin. The fact that the fluid precipitating the calcite IDO-820 yields an Eu positive anomaly and displays an higher radiogenic signature, strongly suggests that it could have been generated outside the host rocks.

The very low quantities of uranium incorporated into the calcite veins during precipitation, demonstrated by fission-track mapping and ICP-MS, suggest that the initial fluids had low dissolved U contents. The homogeneous U distribution does not favor U leaching from shales, nor a redistribution in the shales, nor a migration along the fractures. The relative immobility of U, the occurrence of pyrite crystals and the high Fe (II) contents in the calcite fillings, suggest reducing conditions within the fractures.

The Sr isotopic compositions appear to be quite uniform in the thirteen pluri-millimetric calcite veins with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from 0.70841 to 0.70858, which is significantly away from the marine Sr isotopic value during sedimentation time (about 0.70755 after Koepnick *et al.*, 1990). These values are also far away from those of some host rocks (Fig. 9 top). It may therefore be suggested at this point* that the Sr of the vein calcite crystals is most probably a combination of Sr from sedimentary carbonates and radiogenic ^{87}Sr released from some associated metastable Rb-bearing mineral phases, such as clays, that recrystallized during burial. In fact, the narrow variation for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the vein calcite cannot be generalized to all fractures, as two different relationships among the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $1/\text{Sr}$ ratios exist (Fig. 9 bottom). In the diagram, two vein calcite collected in the main fault (IDO-820; GO-755), define a line with a steep slope (full line), indicating a rapid change in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for a limited variation in the Sr content. This suggests an other type of Sr source. Two to three additional data points could also refer to this relationship: those of the ID225-1705, ID270-1650 and ID180-6215 samples. These vein calcite samples could have been affected by heterogeneous fluid circulations in the main faulted zone. It cannot, however, be excluded that the ID225-1705 sample could also be part of the second set of data points that fit another line (dotted line)

with a flatter slope suggesting the occurrence of a combination of Sr from the two suggested sources* in the calcite, as its $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is only changing by 6×10^{-5} when its content decreases by a factor of 2. One data point (IDO-3737) is off the two regression lines. Located near the major fault, its data point should have fit the line with the steep slope. As this is not the case, we are inclined to believe that an analytical problem biased the Sr content by a factor of 2. No powder being left, we could not duplicate the determination.

The highest variation in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of calcite from faulted zone represent clear arguments in favor of local fluid/rock disequilibrium in this brecciated zone, or of fluids having originated outside the host-rock sequence. The higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the host rock than in the vein calcite are due to the fact that the rocks consist of Rb-bearing minerals in addition to the Rb-depleted carbonates. Part of the radiogenic ^{87}Sr of these Rb-bearing minerals has most probably be released from these minerals to increase homogeneously the marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the fluids that migrated over short distances in the impermeable shale sequence, most probably driven by burial-related overburden.

Open- or Closed-System Behaviour

Consideration of deeply-buried long-term radioactive waste disposals needs to assess properly open- or closed-system behaviour in the repository, especially for the fission products. In fact, two opposite cases may be considered to explain the clogging of the fracture system : either (1) an inflow of a fluid from nearby aquifers, or (2) a local inflow from surrounding host shales. It has been shown above that the chemical composition of calcite is related to geochemical characteristics of the host shales and marls. No important zonings were observed in calcite crystals by CL and determined by EMP analyses, and no significant differences were found for their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. This means that no major variations occurred in the fluid geochemistry during calcite precipitation in the veinlets. These results agree with geochemical controls on (1) the groundwater chemistry in shales (Graf *et al.*, 1966; Hitchon *et al.*, 1971; Kharaka & Berry, 1974; Graf, 1982; Schmidt, 1973), (2) the supply of solutes from shales to fractures (Matter, 1996), and (3) the role of microfissures in fluid migrations, such as petroleum fluid flows from shale matrix into fractures (Leythaeuser *et al.*, 1984). These characteristics favor alternative local transfers of the fluids, or groundwater-shale interactions (Carlos, 1985). But, in the main faulted zone (Cabrera, 1995), fluid migration might have been of a larger scale with a vertical component. On the contrary to most vein calcite showing successive micro-openings and fillings, the fractures of the main faulted zone appear to have been opened and sealed only once.

The microfissures acts as more or less closed pathways. Such microfissures are generally comparable to interconnected pore-space networks. In fact, a planar-type porosity in shales acts as a preferential pathway for fluid circulations (Boisson, 1996). Because the microfractures are oblique to stratification, some microfissures are linked to a brecciated zone, relating the fluid circulation to a tectonic activity. Paleocirculations seem then to have been rather local than decametric, without wide

aquifer communications, because it can be expected that wide-scale migrating fluids would yield heterogeneous Sr isotopic ratios depending on interactions with the wall rocks of the drains. Dense and tiny connected microfissures often exist at shale-calcite interfaces that are linked to calcite veins. Therefore, microfissuration seem to have played an important role in the fluid transfers of the Tournemire target shale unit, favoring local circulation to the veins and interaction with the ambient groundwater.

Mechanisms of calcite deposition

Physical-chemical parameters controlling calcite precipitation are temperature, CO₂ pressure, pH and chemical composition of the water. Loss of CO₂ by degazing causes a pH increase and calcite precipitation. It could also induce a decrease in the CO₂ activity which stabilizes calcite. In shales, total pressure could be higher than the hydrostatic pressure and create overpressure. If the shales were fractured, the fluid circulations would have been submitted to hydrostatic pressure causing a decrease of CO₂ solubility, and thus calcite precipitation. Local migrations of interstitial fluids and decrease of pCO₂ in open fractures may, therefore, explain most of the fracture sealings.

Conclusions

The geochemical and isotopic study on vein calcite, except one in the main faulted zone, in the shales of the tunnel at the Tournemire site did not allow distinction of various fluids having different origins. The major- and trace-element contents, and the Sr isotopic ratios of the vein calcite are influenced by the host shales, strongly suggesting short-distance migrations of the elements considered. The chemical composition of the vein calcite being relatively constant, implies that there were no significant variations in the crystallization conditions during the filling of a single fracture, nor occurred significant further altering fluid circulations. Local fluid migrations are likely for most veins with, however, an external origin for the fillings of the main fault, on the basis of a distinct different relationship among the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and 1/Sr ratios, and on the basis of positive Eu anomalies in their REE distribution patterns. The presence of microfissuration supports the idea of local fluid migrations. The microfractures seem to have been mainly filled by calcite that precipitated from solutions issued from hosting shale rocks.

Acknowledgments

Part of this research was conducted while the first author was a doctoral research fellow at the National Polytechnic Institute of Lorraine (INPL) and at the Research Center on the Geology of Mineral and Energetical Ressources (CREGU). Completion of this work was funded by the Institute for Protection and Nuclear Safety (IPSN). We are also thankful to A. Kohler (University of Nancy I) for his technical assistance with scanning and transmission electron microscopy, J.M. Claude (University of Nancy I) for his help in electron microprobe determination and Ph. Blanc (University Paris VI) for his assistance with cathodoluminescence microscopy.

References

- Barnaby, R.J. & Rimstidt, J.D., (1989) : Redox conditions of calcite cementation interpreted from Mn and Fe contents of authigenic calcites. *Geological Society of America Bulletin*, **101**, 795-804.
- Berger, E., Brousse, R. & Causse, E., (1968) : Les pipes et les diatrèmes des Causses septentrionaux. *Bulletin Société géologique de France*, 7, n°5, 588-600.
- Boisson, J.Y., (1996) : Caractérisation d'une formation argileuse - Caractérisations hydrogéologiques in situ des argilites du tunnel de Tournemire. Rapport d'avancement n°4 du contrat CCE-CEA n°FI2WCT91-0115 - Réf. SERGD 96/011.
- Brookins, D.G., (1984) : Geochemical aspects of radioactive waste disposal. Springer Verlag, New-York, 347 pp.
- Cabrera, J., (1995) : Site de Tournemire : programme Diffusion-Isotopes, synthèse géologique des sondages ID, campagne Septembre-Décembre 1994. Rapport n°1 du contrat CEA-IPSN/ADREG.
- Carlos, B.A., (1985) : Minerals in fractures of the unsaturated zone from drill core USW G-4, Yucca Mountain, Nye County, Nevada. Los Alamos National Laboratory Report LA-10415-MS, 55 p.
- Chapman, N.A., Mc Kinley, I.G. & Smellie, J.A.T., (1984) : The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste, SKB TR 84-16.
- Corriera, M.J. & Maury, R.C., (1975) : Effets thermiques, minéralogiques et chimiques de l'intrusion d'un dyke basaltique dans le Toarcien des Causses. *Bulletin Centre de Recherche de Pau, SNPEA*, **9**, 245-259.
- D'Alessandro, M. & Gera, F., (1985) : Geological isolation of radioactive waste in clay formations: fractures and faults as possible pathways for radionuclide migration. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, **7**, 381-406.
- Fairchild, I.J., (1983) : Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites: new data and review. *Sedimentology*, **30**, 579-583.
- Govindaraju, K. & Mevelle, G., (1987) : Fully automated dissolution and separation methods for

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis, Application to the determination of rare earth elements. *Plenary Lecture Journal Analytical Atomic Spectrometry*, **2**, 615-621.

Graf, D.L., (1982) : Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1431-1448.

Graf, D.L., Meents, W.F., Friedman, I. & Shrimp, N.F., (1966) : The origin of saline formation waters, III: calcium chloride waters. *Illinois State Geologic Survey Circular*, **397**, 1-58.

Gratier, J.P., Chen, T. & Hellmann, R., (1993) : Pressure solution as a mechanism for crack sealing around faults, natural and experimental evidence. *In: The mechanical involvement of fluids in faulting*. USGS, eds.

Grover, G.Jr. & Read, J.F., (1983) : Paleoaquifer and deep burial related cements defined by regional cathodoluminescent patterns, Middle Ordovician carbonates, Virginia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **67**, 1275-1303.

Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A. & Wildeman, T. R., (1968) : Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. *In: Origin and Distribution of the Elements*. Pergamon, eds., 889-911.

Hemming, N.G., Meyers, W.J. & Grames, J.C., (1989) : Cathodoluminescence in diagenetic calcites: the roles of Fe and Mn as deduced from electron probe and spectrophotometric measurements. *Journal of Sedimentary Petrology*, **59**, 404-411.

Hitchon, B., Billings, G.K. & Klován, J.E., (1971) : Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin, III, Factors controlling chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**, 567-598.

Kharaka, Y.K. & Berry, F.A.F., (1974) : The influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface waters from Miocene sediments at Kettleman North Dome in California. *Water Research and Resources*, **10**, 313-327.

Koepnick, R.B., Denison, R.E., Burke, W.H., Hetherington, E.A. & Dahl, D.A., (1990) : Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **80**, 327-349.

Lalieux, P., Thury, M. & Horseman, S., (1996) : Radioactive waste disposal in argillaceous media. *NEA Newsletter*, Spring 1996, 34-36.

Leythaeuser, D., Radke, M. & Schaefer, R.G., (1984) : Efficiency of petroleum expulsion from shale source rocks. *Nature*, **311**, 745-748.

Machel, H.G., Mason, R.A., Mariano, A.N. & Mucci, A., (1991) : Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. *In: Barker, C.E., and Kopp, D.C., eds., Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects: SEPM Short Course* **25**, 327-349.

Mason, R.A., (1987) : Ion microprobe analysis of trace elements in calcite with an application to the cathodoluminescence zonation of limestone cements from the Lower Carboniferous of South Wales,

U.K.. *Chemical Geology*, **64**, 209-224.

Mason, R.A. & Mariano, A.N., (1990) : Cathodoluminescence activation in manganese bearing and rare-earth bearing synthetic calcites. *Chemical Geology*, **88**, 191-206.

Matter, A., (1996) : Diagenesis and compaction in argillaceous formations. *In: NEA/EC Workshop on Fluid Flow through Faults and Fractures in Argillaceous Formations*, Bern, Switzerland, 3.

Northrup, A., (1970) : The luminescence of calcite: *Rocks and Minerals*, **47**, 659-669.

Pouchou, J.L. & Pichoir, F., (1984) : Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. *La Recherche Spatiale*, **3**, 167-192.

Price, P. B. & Walker, R. M., (1963) : A simple method for measuring low uranium concentration in natural crystals. *Applied Physical Letters*, **2**, 23-25.

Reeder, R.J. & Paquette, J., (1989) : Sector zoning in natural and synthetic calcites. *Sedimentary Geology*, **65**, 239-247.

Richter, D.K. & Zinkernagel, U., (1981) : Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie. *Geologische Rundschau*, **64**, 783-807.

Roedder, E., (1984) : Fluid inclusions. *In: Reviews in Mineralogy*, **12**.

Schmidt, G.W., (1973) : Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shalesand sandstones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **57**, 321-337.

Ten Have, T. & Heijnen, W., (1985) : Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks: an experimental approach. *Geologie en Mijnbouw*, **64**, 297-310.

IX: Discussion

La circulation des eaux superficielles et souterraines dans les fractures est un sujet d'importance majeure pour le stockage profond des déchets radioactifs. Les argilites ont une très faible perméabilité qui devrait assurer un excellent confinement des produits radioactifs, mais la conséquence de la présence d'un réseau de fractures n'a pas encore été considérée en détail. Les remplissages de fracture dans les argilites de Tournemire (Aveyron) nous ont donné l'occasion d'aborder un certain nombre de problèmes tels que le transport des éléments chimiques (advection vs. diffusion), échelle de migration, vitesse de cristallisation, évolution du système au cours du temps, mécanismes de colmatage des fissures... Les principaux résultats obtenus au sujet de la nature et l'origine des fluides sont présentés ici.

IX:1. Nature des fluides minéralisateurs

IX:1:1. Caractères dynamiques des paléocirculations

Les observations pétrographiques ont démontré l'existence de quatre paragenèses minéralogiques. Elles impliquent des conditions de genèse différente. D'une part, l'habitus de la pyrite, sous forme framboïdale ou cubique, dépend des conditions de croissance. La pyrite framboïdale se développe précocement dans les shales et met en jeu des réactions bactériennes. Elle n'est jamais associée à des gros cristaux de calcite. D'autre part, la présence de barytine implique une modification dans les conditions d'oxydoréduction permettant la formation de sulfate. Dans un même échantillon, les observations en cathodoluminescence couplées aux analyses à la microsonde électronique mettent en évidence l'existence de plusieurs phases de dépôt de calcite. Les phases tardives, exprimées sous forme de petits filonnets, sont généralement moins riches en fer que les filonnets plus précoces et plus épais. L'alignement de petites particules d'ariles encaissantes sur les zones de croissance des cristaux souligne différentes phases de dépôt. Ces figures de croissance indiquent une cristallisation intermittente de la calcite avec des périodes d'arrêt. La rareté des inclusions fluides dans les cristaux de calcite, souvent monophasée et de taille très petite, plaide aussi en faveur d'une croissance lente des cristaux à faible température. Pourtant des températures de 100°C ont été obtenues grâce à des études sur la maturation de la matière organique et sur le rapport Illite/Smectite de la roche encaissante (BOISSON, 1995 ; 1996). Une cristallisation lente suppose que les paléofluides aient circulé lentement. Les fluides interstitiels actuellement présents dans le massif d'argilites et marnes transitent lentement par diffusion selon BOISSON (1995). Un mode de circulation très lente des paléofluides ayant abouti à la précipitation des calcites dans les fissures peut être avancé sur la base de processus similaires observés pour les fluides récents.

Le colmatage des fractures s'est réalisé dans des conditions très différentes en fonction des fissures car la morphologie des cristaux de calcite et leurs propriétés cristallographiques sont très variables d'une fissure à l'autre. Quatre groupes principaux sont distingués : (1) des filonnets à remplissage calcitique homogène, (2) des filonnets avec des bordures de calcite en petits cristaux et un remplissage central à gros cristaux, (3) des filonnets avec des cristaux de calcite présentant des zones de croissance soulignées par des particules solides et (4) des filonnets avec des cristaux de calcite présentant systématiquement un zoning sectoriel. Ces observations indiquent des vitesses de croissance différente, les bordures à petits cristaux ayant précipités plus rapidement que le remplissage central à gros cristaux. Elles indiquent des croissances en déséquilibre chimique avec la solution pour les cas des zoning sectoriels (REEDER & PAQUETTE, 1989). Enfin, l'existence de particules solides sur les faces de croissance montre une cristallisation discontinue. Toutefois, elle se fait à partir d'un fluide de composition chimique identique et l'absence d'indices de corrosion sur les faces de croissance montre qu'aucun fluide en déséquilibre n'a circulé.

La fracturation est très faible. Les fissures à contacts francs, les plus puissantes ont une taille maximale de l'ordre de 1 cm. Les autres fissures, ou zone de microfissuration sont très minces. Elles forment un réseau anastomosé de microfilonnets micrométriques. Les paléocirculations ont été faibles dans ces microfissures car le rapport Solution/Roche était faible. Les microfissures constituent effectivement des voies de circulation privilégiées plutôt fermées (internes) que semi-ouvertes (externes). Les microfissures possèdent des formes comparables à des interconnexions de pores, en effet, la porosité de type "plan" (BOISSON, 1995 ; 1996) dans les argilites constitue un chemin préférentiel de circulation. En résumé, la microfissuration permet la mise en équilibre des fluides avec la roche encaissante et joue un rôle important dans le transfert des fluides en favorisant un trajet latéral. Elle permet aussi une alimentation précoce alors que le sédiment contient encore de l'eau. La faible taille des microfissures limite les paléofluides à une circulation locale.

IX:1:2. Caractères géochimiques des paléocirculations

Le chimisme des calcites, en particulier les teneurs en éléments en traces et notamment en Terres Rares, et les valeurs isotopiques du strontium ont permis d'approcher la nature des solutions à l'origine des dépôts de calcite, mais aussi leurs origines.

Les 4 paragenèses différentes existantes dans les fissures des argilites ont un caractère commun et dominant, la présence de calcite. Au vu des spectres de Terres Rares de formes très comparables, une origine commune pour toutes ces Terres Rares avec probablement des conditions Eau/Roche variable est invoquée, excepté pour les échantillons de la zone de l'accident majeur N168°. Dans tous les autres cas, les Terres Rares mettent en évidence une source homogène et ne permettent donc pas une distinction des fluides d'origine différente. Une corrélation positive très marquée entre la charge

élémentaire totale, les teneurs en Fe, Mn, Cu et Mo des calcites et celles de la roche encaissante a été mise en évidence. Ces résultats représentent un argument de poids en faveur d'un effet tampon de la roche encaissante carbonatée.

La faible quantité d'uranium incorporé par voie chimique dans les calcites de fissures lors de leur précipitation indique que les paléofluides étaient pauvres en U dissous. L'absence de traces dans les fissures et de zones de concentration prouve qu'il n'y a pas eu de remobilisation de l'uranium issu de la roche encaissante par le fluide, ni de migration de l'uranium dans les fractures. Cette immobilité de l'uranium, les fortes teneurs en Fe de la calcite et la présence de pyrite dans les fissures suggèrent des paléocirculations de fluides réducteurs. De plus, une des conclusions géochimiques déduite de l'étude des teneurs en Th-U des carbonates de fractures réalisée par l'IPSN permettait d'affirmer que, au regard de la faible quantité d'uranium incorporé par voie chimique dans les carbonates de fractures lors de leur précipitation, les solutions mères étaient très pauvres en uranium dissous, ce qui indique un potentiel rédox assez bas. L'homogénéité chimique au niveau des cristaux et des filonnets signifie qu'il n'y a pas eu de changements majeurs dans la géochimie du fluide lors de la précipitation des calcites. Les filonnets concernés ont donc été remplis par de la calcite cristallisant lentement sans variation de chimisme des paléofluides grâce à un système de micropulsations tectoniques.

L'interprétation du comportement géochimique du ^{87}Sr renforce bien l'hypothèse d'un fluide enrichi en ^{87}Sr , issu d'une source externe et ayant circulé essentiellement verticalement dans l'accident majeur. La véracité de cette conclusion pourrait être testée sur d'autres échantillons provenant de l'accident majeur. Il faut néanmoins noter que la calcite de l'accident majeur présente aussi la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ la plus basse (-1,7‰ vs. PDB) sur notre série d'échantillons (*Tableau III-5*).

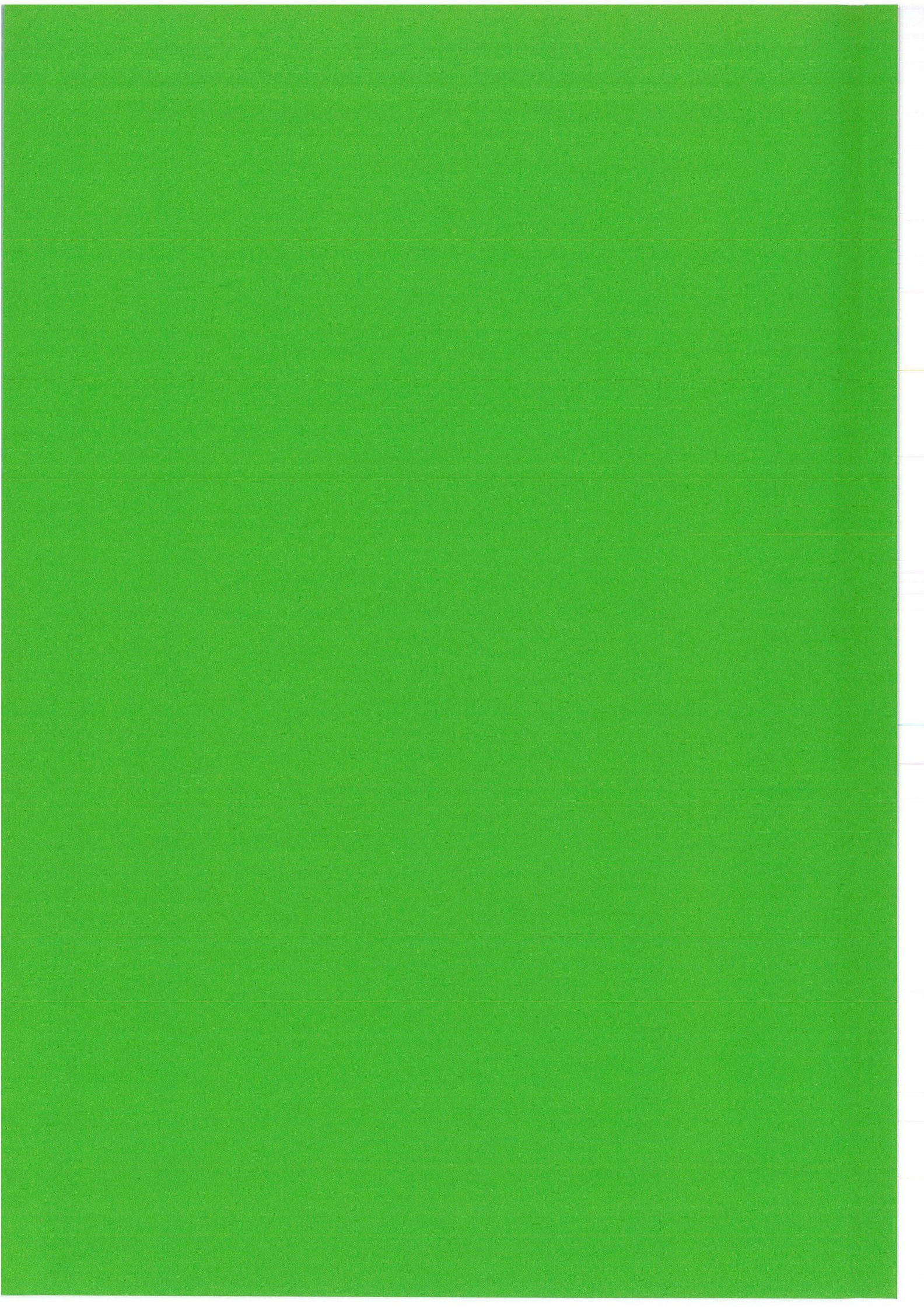
Les rapports isotopiques homogènes du Sr pour des calcites de fracture n'appartenant pas à l'accident majeur semblent être tamponnés par ceux de la roche encaissante au moment de la formation des calcites, en considérant que tout le Sr des calcites correspond à une combinaison de Sr des carbonates marins et de ^{87}Sr radiogénique issu des phases à Rb telles que les argiles. Les calcites des filonnets n'appartenant pas à l'accident majeur N168° auraient donc enregistré la signature isotopique de la roche encaissante. Les paléofluides tamponnés par la roche encaissante, enregistrant la plupart de leurs caractéristiques chimiques et isotopiques impliquent une paléocirculation avec une composante latérale forte. L'interaction Eau-Roche très importante conférerait aux paléofluides une composition isotopique et chimique directement liée à la nature de l'encaissant avec lequel il est en contact au moment du prélèvement. Cette hypothèse d'un tamponnage puissant de la roche encaissante est en accord avec une circulation laminaire fréquente dans les milieux confinés. Seule la zone correspondant à l'accident majeur montre un décrochement des teneurs en éléments dans les calcites non corrélé à la géochimie de la roche encaissante. Cela indique une paléocirculation plus rapide essentiellement verticale et/ou une origine externe des fluides favorisée par des ouvertures créées dans l'accident plus importantes qu'au niveau des autres plans de fractures.

IX:2. Origine des fluides minéralisateurs : tentative de corrélation avec l'histoire géologique du domaine péri-cévenol

La plupart des accidents N-S à NE-SW et W-E à NW-SE ont été mis en place lors de l'activité tectonique synsédimentaire entre l'Hettangien et l'Oxfordien (MACQUAR, 1973). Ils seraient réactivés lors des phases distensives puis compressives tout en influant la mise en place des différentes minéralisations du domaine péri-cévenol. Les minéralisations se localisent principalement au voisinage des contacts carbonates-formations argileuses et l'orientation des corps minéralisés est généralement contrôlée par les failles.

Le site de Tournemire, on l'a vu, appartient au bassin sédimentaire des Causses. Ce bassin représente la bordure ouest au domaine péri-cévenol tel que le définit MACQUAR (1973). Bien que Tournemire soit assez distant du seuil cévenol, une tentative de corrélation entre les remplissages fissuraux à calcite, pyrite et barytine observés à Tournemire et les minéralisations fissurales de la bordure ouest des Cévennes peut être discutée. MACQUAR (1973) décrit un événement minéralisateur à calcite et barytine post-Jurassique prenant place dans des géodes après une succession d'épisodes très complexes à barytine-fluorite-pyrite-galène-sphalérite. Il associe toutes ces minéralisations complexes aux phases distensives entraînant un rejeu en faille normale des grands accidents W-E à NW-SE. Par contre, seul un épisode à calcite et barytine serait susceptible de correspondre à un rejeu en faille inverse de ces mêmes accidents induit par la phase compressive pyrénéenne enregistrée depuis le Crétacé inférieur jusqu'à l'Eocène supérieur. Cet épisode pourrait être relié aux occurrences de calcite et de barytine rencontrées dans les filonnets à Tournemire sur la base des similitudes géochimiques et spatio-temporelles. L'origine de ces sulfates peut être expliquée par la présence des formations grès-conglomératiques contenant des niveaux évaporitiques du Trias. Ces sulfates se trouvent en position de fond de bassin, donc en position très favorable pour une éventuelle mise en mouvement par compaction de la pile sédimentaire sus-jacente et expulsion à travers un réseau de fractures rejoignant les formations toarciennes de Tournemire. Cependant, les très nombreuses pyrites des argilites encaissantes représentent aussi une source importante de sulfates si un processus d'oxydation suffisant permet leur formation.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre des recherches consacrées à l'étude de sites, ou phénomènes pouvant constituer des "analogues naturels" pour l'études des possibilités de stockage des déchets radioactifs en formations géologiques profondes. A partir des cas d'Oklo et de Tournemire, ce travail a permis de coupler l'étude des mécanismes des interactions fluides et roches à celle de leurs paléocirculations dans des fractures, et à celle du transfert d'éléments analogues aux éléments radioactifs. Ils précisent les paramètres à prendre en compte directement ou indirectement dans les études menées dans le cadre d'un laboratoire souterrain. Ils précisent notamment les mécanismes majeurs des paléocirculations fluides, analogues des éventuelles circulations d'eau à considérer sur des échelles de temps géologique et relevant de la sûreté à long terme d'un stockage géologique profond. L'efficacité d'une barrière géologique a pu être appréhendée sur le terrain par une multitude de mécanismes pertinents induisant des migrations anciennes d'éléments analogues dans le milieu géologique naturel. Nous avons établi qualitativement à Oklo et Tournemire les processus mis en jeu et tenté de donner des ordres de grandeur quantitatifs des distances de migration et des quantités d'éléments migrés. Dans les deux cas, les ordres de grandeur dépendent toujours du paramètre "remobilisateur", très souvent un ou des fluides, et du paramètre "transfert", très souvent un drain tectonique et/ou sédimentaire. Le tryptique fluides-fractures-barrière géologique doit désormais être considéré comme un axe principal de recherche alimentant toute modélisation puis décisions relevant de l'analyse de sûreté.

I: Les interactions fluides-roches, mécanismes de remobilisation élémentaire

Un fluide qu'il soit récent ou ancien, interagit avec une roche différemment selon des paramètres physiques et géochimiques donnés. En étudiant les paléofluides et leurs propriétés physiques et géochimiques, depuis l'échelle minérale, jusqu'à l'échelle d'un bassin sédimentaire, on participe à une meilleure compréhension des relations mis en jeu dans une interaction fluide-roche et donc au degré d'efficacité d'une roche analogue d'une barrière géologique naturelle. Les paramètres physico-chimiques qui contrôlent les néoformations minérales sont la température, la pression totale et les pressions partielles, le pH et la composition chimique des solutions. Dans le cadre du comportement à long terme des déchets radioactifs, la question du milieu ouvert ou fermé est fondamentale. Effectivement, il est possible d'envisager deux cas opposés pour le système de colmatage des fractures, d'une part l'arrivée de fluide externe en déséquilibre chimique

avec l'encaissant, et d'autre part, la diffusion latérale d'un fluide interne à partir des roches encaissantes (Figure 1). Grâce à une étude des différentes caractéristiques des phases intervenant dans l'interaction paléofluide-roche, plusieurs facteurs déterminants (conditions P-T, nature des phases solides et liquides) et processus (corrosion, dissolution des minéraux, néoformations, ...) ont pu être précisés dans les deux sites étudiés.

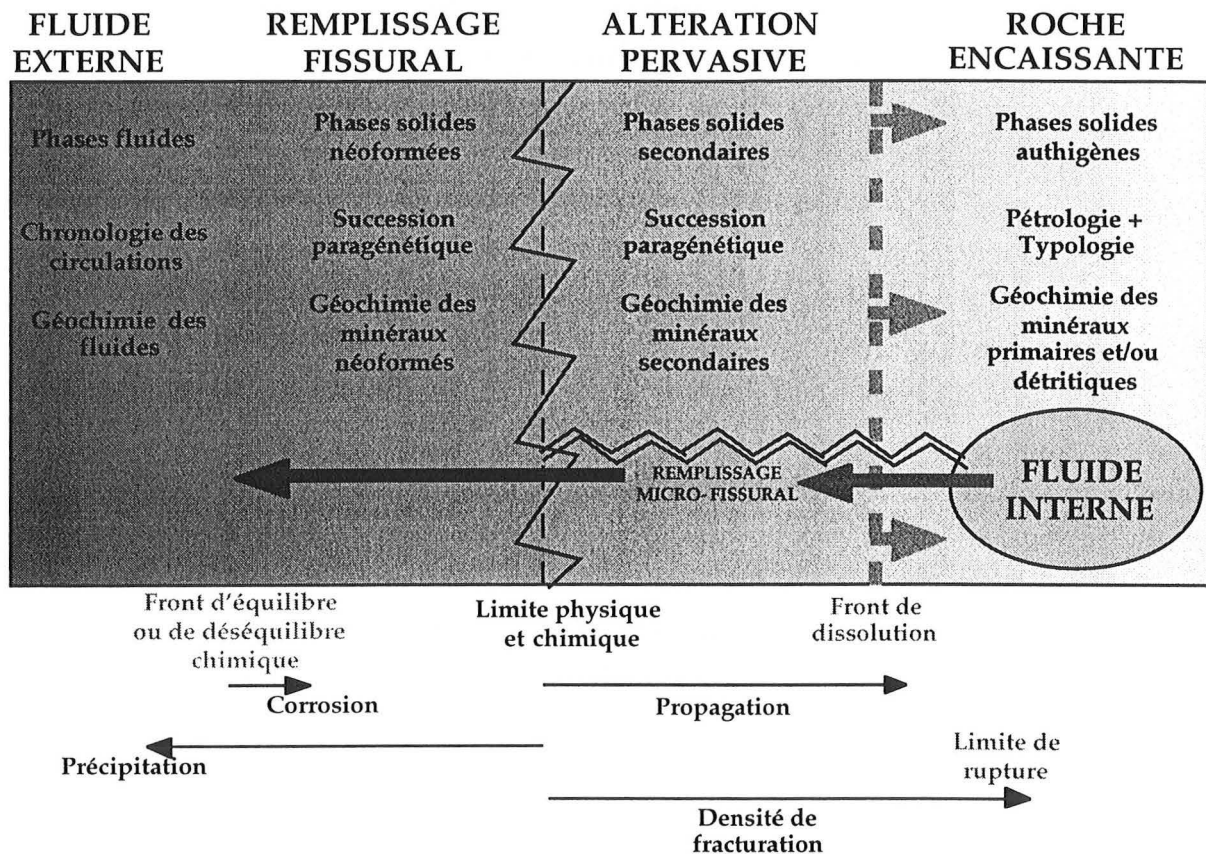


Figure 1 : Représentation schématique du système polyphasique : interaction Fluides-Remplissage fissural-Roche. Caractéristiques et paramètres étudiés.

I:1. Les paramètres physiques

I:1:1. Porosité de la roche

Dans le détail, la porosité d'une roche apparaît très complexe. Elle peut être subdivisée en macroporosité (porosité structurale), mésoporosité (porosité texturale) et microporosité (fonction des surfaces spécifiques des minéraux). Mais, la porosité est souvent plus simplement définie par un rapport de volume V_v/V_t où V_v représente le volume des vides plus ou moins comblés par des fluides et V_t , le volume total, soit le volume occupé par les phases solides et les

vides. Ce paramètre est primordial car de la valeur de V_v dépend la capacité d'une roche à faciliter les circulations de fluides. Plus V_v sera faible, moins de circulations seront possibles. Les roches sélectionnées comme barrière géologique doivent répondre à cet impératif.

Les argilites de Tournemire ont une très faible perméabilité. Si, en théorie, plusieurs tests de chocs hydrauliques ou des mesures de transferts d'éléments non radioactifs réalisées *in situ* apportent la « certitude absolue que dans une couche argileuse saine, rien ne passe » (BOISSON, 1996), les réalités du terrain, ce sont encore une fois les fissures d'origine néotectonique ou liées aux travaux d'excavation du tunnel (creusement des galeries ouest et est). En effet, des écartements de fissures de près de 1 cm ont été mesurés grâce à des capteurs extensomètres. De plus, des suintements d'eau recueillis dans ces fissures montrent que des écoulements, même faibles, traversent la roche. Dans ce cas, c'est la macroporosité induite par la densité de fracturation et le comportement cassant des argilites qui contrôle la porosité totale.

A Oklo, la roche gréseuse qui encaisse les minéralisations uranifères et les réacteurs n'est pas au départ une roche imperméable. Mais, les différents épisodes de fermeture de la porosité par désilicification/silicification des niveaux grossiers (initialement les plus poreux) signifient que la porosité totale est susceptible d'être complètement comblée à cause des fluides diagénétiques. Il s'agit là d'une analogie de processus pouvant affecter une ou certaines parties d'une barrière géologique quelque soit sa nature.

I:1:2. Pression et température

La pression P et la température T sont les principaux paramètres responsables des phénomènes de dissolution et reprécipitation des minéraux (*cf. I:2:1.*). Ils influent donc directement sur la stabilité physique et chimique d'une barrière géologique.

A Tournemire, la diminution de la pression partielle p_{CO_2} dans les fractures peut expliquer leur remplissage par de la calcite. A Oklo, l'oxydation de la matière organique par le dioxygène moléculaire issu de la radiolyse ou par l'oxygène de l'eau modératrice des réactions est effectivement susceptible, dans milieu aqueux chauffé, de générer beaucoup de CO_2 (LEWAN, 1992). La production de CO_2 pourrait ainsi modifier directement la pression partielle P_{CO_2} et donc influencer la cristallisation de calcite observée dans certaines microfissures disposées radialement autour du faciès pile.

A Oklo, l'évolution des conditions P-T est responsable de la mise en mouvement des fluides diagénétiques et de leur expulsion du fond du bassin de Franceville par compaction de la pile gréseuse du FA.

Le domaine de stabilité P-T d'une roche est aussi un facteur de choix du point de vue résistance à toute intrusion de fluides plus chauds externes. A Oklo, le champ de stabilité des grès du FA correspond aux champs de stabilité des chlorites et des fluides diagénétiques, c'est-à-dire

approximativement 100-150°C pour des pressions de 1 kbars. Ce domaine P-T est inefficace contre les incursions de fluide plus chauds (recharge météorique réchauffée dans le socle à 190-210°C, minéralisation à 155-220°, fluides très chauds liés au fonctionnement des réacteurs 200-550°C). Les variations des conditions P-T postérieures à la cicatrization des plans d'inclusions fluides sont responsables de leur micro-réouverture car elles présentent alors de nombreuses formes pincées.

Ces deux paramètres sont les moteurs des circulations fluides.

I:2. Les paramètres géochimiques

I:2:1. Transformations minérales dans une roche

Certains minéraux sont plus ou moins résistants face au lessivage par un fluide externe. La composition minéralogique d'une roche influence donc la quantité et la nature des éléments susceptibles de migrer

A Oklo, un épisode majeur de migration de Terres Rares, uranium, phosphore, zirconium et plomb a été découvert dans les grès silicifiés du Protérozoïque inférieur dans le bassin de Franceville (Gabon). Les grès silicifiés possèdent des rapports Th/La anormaux (proche de 1,8) supérieurs à ceux connus dans la plupart des métasédiments archéens et proterozoïques (0,25). Les rapports Th/La anormaux des grès silicifiés sont engendrés par l'altération des monazites des niveaux grossiers enrichis en minéraux lourds des grès du FA. L'augmentation du rapport Th/U entre les monazites (Th/U=20) et leurs phases d'altération (Th/U>50) est issue de la circulation d'un fluide oxydant, capable de mobiliser l'uranium, le phosphore et les terres rares. Ce processus d'altération affecte aussi les zircons présents dans les mêmes niveaux que les monazites. Elle permet la formation d'une phase enrichie en P et REE, mais appauvrie en Zr et Si dans des fissures intracrystallines et/ou dans les zones de croissance en bordure des cristaux. L'altération des minéraux accessoires et les migrations élémentaires induites sont causées par les paléocirculations précoces des saumures diagénétiques du stade I (*cf. I:2:3.*), correspondant à la diagenèse siliceuse. Des inclusions de galène sont présentes dans les zircons et les monazites. Le volume de galènes néoformées (2 à 14 vol.%) dépasse largement la concentration maximale de Pb (< 0.1 pds%) produite par décroissance radioactive de U et Th des minéraux accessoires. Ce plomb d'origine non radiogénique a été introduit dans la porosité créée dans les zircons durant un épisode diagénétique précoce. Les mêmes phénomènes de dissolution affectent les minéraux détritiques (quartz, feldspaths, minéraux accessoires, illites). De nombreux cas de recristallisation

(nourrissage de quartz, néoformation de florencite, chlorites) sont aussi observés dans le grès encaissant.

A Tournemire, une circulation locale, lente et laminaire permet la mise en équilibre entre un fluide interne à dominante carbonatée (DE WINDT *et al.*, 1997) avec les minéraux carbonatés des argilites. Ce fluide interne est responsable d'une migration très limitée d'éléments tels que le Fe, le Ca, le Mn et le Sr.

I:2:2. Effet tampon de la roche encaissante

Aussi bien que la composition minéralogique, la composition chimique de la roche la rend plus ou moins résistante face aux processus d'altération.

A Tournemire, la microfissuration permet la mise en équilibre des fluides avec les argilites encaissantes. Les compositions chimiques différentes des calcites des remplissages fissuraux sont liées à la position stratigraphique et donc aux caractéristiques géochimiques de la roche encaissante. Ces caractéristiques sont essentiellement liées à l'importance relative des deux pôles détritiques et carbonatés, l'accroissement de la charge carbonatée conduisant à une diminution des teneurs en éléments en traces. Le contraste marnes/argilites se traduit donc par une charge en éléments Fe, Mn, Mg, ... et traces de la roche encaissante plus forte dans les argilites que dans les marnes. Ce contraste s'est répercuté sur la composition chimique des fluides à l'origine des calcites. Ces résultats représentent un argument de poids en faveur d'un effet tampon de la roche encaissante carbonatée.

Les rapports isotopiques homogènes du Sr pour des calcites de fracture n'appartenant pas à l'accident majeur sont tamponnés par ceux de la roche encaissante au moment de la formation des calcites, en considérant que tout le Sr des calcites correspond à une combinaison de Sr des carbonates marins et de ^{87}Sr radiogénique issu des phases à Rb telles que les argiles. De plus, les teneurs faibles en uranium et élevées en fer dans les fissures suggèrent des paléocirculations de fluides réducteurs. Le tampon principal à Tournemire est un tampon pH basé sur les carbonates.

A Oklo, la capacité tampon des grès encaissants est plus faible. Les saumures diagénétiques se sont rééquilibrées avec les niveaux évaporitiques et carbonatés. Elles sont donc chimiquement très agressives vis à vis des grès.

I:2:3. Nature des fluides

La composition chimique des fluides (sels, gaz, ...) détermine aussi la capacité de remobilisation des éléments.

A Tournemire, la faible quantité d'uranium incorporé par voie chimique dans les calcites de fissures lors de leur précipitation indique que les paléofluides étaient pauvres en U dissous.

L'absence d'uranium dans les fissures et de zones de concentration prouve qu'il n'y a pas eu de remobilisation de l'uranium issu de la roche encaissante par le fluide, ni de migration de l'uranium dans les fractures. Cette immobilité de l'uranium, les fortes teneurs en Fe de la calcite et la présence de pyrite dans les fissures suggèrent des paléocirculations de fluides réducteurs. De plus, une des conclusions géochimiques déduite de l'étude des teneurs en Th-U des carbonates de fractures réalisée par l'IPSN permettait d'affirmer que, au regard de la faible quantité d'uranium incorporé par voie chimique dans les carbonates de fractures lors de leur précipitation, les solutions mères étaient très pauvres en uranium dissous, ce qui indique un potentiel rédox assez bas. L'homogénéité chimique au niveau des cristaux et des filonnets signifie qu'il n'y a pas eu de changements majeurs dans la géochimie du fluide lors de la précipitation des calcites. Le fluide est donc équilibré avec l'argilite encaissante.

A Oklo, l'étude des paléofluides montre qu'il existe au moins quatre pôles, essentiellement des saumures chlorurées.

Le premier correspond à un fluide peu salé (1,7-6,5 pds%eq. NaCl), présentant des températures moyennes ($T_p = 190-210^\circ\text{C}$), peu chloré (0,4 à 2 m), contenant des traces de méthane, appauvri en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} = 1,1-5,1 \text{ ‰ vs. SMOW}$) et à l'origine des cristallisations de calcite stérile ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = 0 \text{ à } -5 \text{ ‰ vs. PDB}$). Le second correspond à un fluide très salé (30 pds%eq. CaCl_2 et 1 pds%eq. NaCl et 28 pds%eq. NaCl), plus froid (135 à 155°C), riche en ions Cl (>6 m), Br, Ca et Li (et même probablement U, Pb, Zr, Terres Rares et P), oxydant, appauvri en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} = 0,1-8,7 \text{ ‰ vs. SMOW}$ avec $T=140^\circ\text{C}$) et associé à une source organique de carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} \approx -10 \text{ à } -15 \text{ ‰ vs. PDB}$). Le troisième correspond à des eaux organiques riches en composés hydrocarbonés matures (hydrocarbures équivalent C_9 (nonane) et C_{10} (décane)). Enfin, les fluides F6 et F5 sont peu salés (5-10 pds%eq. NaCl) mais présentent de très fortes températures ($T_p = 200-550^\circ\text{C}$). Ils contiennent des traces d'espèces volatiles telles que le méthane, le dioxygène et le dioxyde de carbone.

L'épisode minéralisateur correspondrait à un mélange des pôles (1), (2) et (3), donc aux fluides salés F3-F4 (12-25 pds%eq. NaCl), avec des concentrations en chlore moyennes (de 2,3 à 5,8 m) et de température moyenne ($T_p = 155-220^\circ\text{C}$).

Ces quatre fluides sont très agressifs vis-à-vis des grès de la formation FA. Le premier et le quatrième sont en déséquilibre thermique avec les grès du fond du bassin. Le second et le troisième sont chimiquement très agressifs et donc en déséquilibre chimique avec les niveaux gréseux.

I:2:4. Origine des fluides

Si la composition chimique des fluides revêt une aussi grande importance, celle-ci est souvent héritée d'une origine complexe. Quand cette origine et le lien avec des fluides à forte

capacité de remobilisation élémentaire peuvent être précisées, une recherche systématique des mêmes occurrences pourra être menée dans une barrière géologique et finalisée par une évaluation des risques.

A Tournemire, le comportement géochimique du ^{87}Sr et du ^{13}C est en faveur de la circulation d'un fluide enrichi en ^{87}Sr et appauvri en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -1,7\text{‰}$ vs. PDB), issu d'une source externe et ayant circulé essentiellement verticalement dans l'accident majeur orienté N168°.

Les sulfates à l'origine des cristallisations en barytine dans les fissures à Tournemire se trouvent en position de fond de bassin sédimentaire, donc en position très favorable pour une éventuelle mise en mouvement par compaction de la pile sédimentaire sus-jacente et expulsion à travers un réseau de fractures joignant les formations toarciennes. Cependant, les très nombreuses pyrites des argilites encaissantes représentent aussi une source importante de sulfates si un processus d'oxydation suffisant permet leur formation. Ces fluides internes quel que soit l'origine des ions (carbonates et sulfates) sont équilibrés, tamponnés par l'argilite encaissante.

Dans le bassin de Franceville, parmi les quatre fluides distingués, le premier correspond à une recharge météorique réchauffée dans le socle cristallin sous-jacent, similaires des fluides hydrothermaux intragranitiques définis par MICHARD (1990). Cette recharge météorique ayant percolé au travers du socle s'est enrichie plus rapidement en Na qu'en Cl, en s'équilibrant avec les plagioclases des granodiorites, puis en Cl lors de son injection dans le bassin. Le second correspond à une saumure diagénétique expulsée latéralement et vers le haut grâce aux fractures N-S à cause de la compaction des grès du FA. Cette saumure s'est équilibrée avec des niveaux carbonatés ou évaporitiques riche en Ca présents dans les grès du FA. Elle est similaire aux fluides profonds de bassins pétroliers définis par CARPENTER *et al.* (1974). Le troisième fluide correspond à des eaux organiques dérivant de la fenêtre à huile du FB sus-jacent. Enfin, les fluides strictement liés au fonctionnement et au refroidissement des réacteurs sont très chauds. Tous ces fluides ont une origine exotique par rapport à la nature même de la roche encaissante.

Maintenant que tous les mécanismes régissant les remobilisations élémentaires dans les interactions fluides-roches à Oklo et Tournemire ont été précisés, il reste à évaluer la fracturation qui constitue un chemin privilégié pour les fluides à tout moment.

II: Les paléocirculations fluides dans les fractures, vecteurs de transfert de radionucléides

II:1. Migrations latérales et verticales

Deux modes de circulations des fluides sont le plus souvent invoqués dans un milieu rocheux :

Deux modes de circulations des fluides sont le plus souvent invoqués dans un milieu rocheux :

- (1) un flux généralement lent avec écoulement laminaire latéral selon les drains sédimentaires les plus poreux. C'est le cas des fluides internes dans les argilites de Tournemire où des microfissures étudiées constituent des voies de circulation privilégiées pour les paléofluides dans la roche encaissante, car elles possèdent des formes comparables à des interconnexions de pores (porosité de type "plan" ; BOISSON, 1995). De plus, les microfilonnets à l'interface roche encaissante - calcite sont de deux types : en réseau anastomosé de microfilonnets seuls ou avec ce même réseau branché sur une macrofissure. La microfissuration joue donc un rôle important dans le transfert des fluides en favorisant un apport latéral vers les macrofissures. Elle permet aussi une alimentation précoce alors que le sédiment contient encore de l'eau. Les paléofluides ont enregistré les caractéristiques chimiques et isotopiques de la roche encaissante, ce qui est dû à une paléocirculation avec une composante latérale forte. Cette hypothèse d'un tamponnage puissant de la roche encaissante est en accord avec une circulation laminaire fréquente dans les milieux confinés.

- (2) un flux généralement plus rapide avec écoulement selon des drains tectoniques (fracturation subverticale ou hydrofracturation subhorizontale selon des discontinuités sédimentaires). A Tournemire, seule la zone correspondant à l'accident majeur montre un décrochement des teneurs en éléments dans les calcites non corrélé à la géochimie de la roche encaissante. Cela indique une paléocirculation plus rapide essentiellement verticale. A Oklo, les failles jouent aussi un rôle important car à chaque nouvelle phase tectonique, correspond des réactivations précises de telles ou telles failles. Selon HASSENFORDER *et al.* (1994), (1) une première phase extensive N-S réactive les systèmes faillés E-W, NW-SE et NE-SW, (2) une seconde phase extensive N-S plus marquée réactive les systèmes faillés N-S, NW-SE et NE-SW et (3) une phase compressive est reliée aux rejeux dextre-inverse N15°, senestre-inverse N165° et à des réactivations NW-SE dextre et NE-SW senestre. Aussi l'expulsion de fluides chauds du fond du bassin est permise par des ouvertures des systèmes faillés. La relation entre minéralisation et failles N-S est attestée par les occurrences dominantes de veines et de PIF orientés N-S lors du stade paragéométrique II correspondant à l'épisode minéralisateur. Les failles N-S fonctionnent comme un vecteur commun aux deux processus et constituer un paramètre contrôle de la minéralisation et des silicifications.

II:2. Echelles de migration

II:2:1. Echelle temporelle

datée entre 2104 Ma et 1719 Ma, grâce à une isochrone Pb/Pb obtenue sur des galènes incorporées dans la structure poreuse des zircons altérés.

II:2:2. Echelle quantitative

Aucune indication sur la quantité d'éléments remobilisés n'a été obtenue pour les migrations élémentaires à Tournemire. A Oklo, une estimation de la quantité d'uranium et de terres rares légères lessivés a été réalisée à partir d'un bilan à l'échelle du minéral (monazite) et à l'échelle du bassin de Franceville. Elle montre que 78% des terres rares légères ont été remobilisées par des paléofluides diagénétiques et ont migré dans les grès. La quantité maximum de terres rares libérées représente approximativement $308080 \cdot 10^3$ tonnes. Pour l'uranium, la quantité maximale libérée uniquement par lessivage des monazites a été estimée à $986 \cdot 10^3$ tonnes.

II:2:3. Echelle spatiale

A Tournemire, Les paléocirculations semblent donc avoir été plutôt locales que décamétriques sans communications avec les aquifères, ni autres fluides percolants sinon les rapports isotopiques du Sr seraient plus hétérogènes. La faible taille des microfissures limite les paléofluides à une circulation locale, avec transport latéral. Uniquement dans le cas de la zone faillée principale (CABRERA, 1995), la migration des fluides peut avoir une composante verticale. L'amplitude spatiale des migrations est donc faible.

A Oklo, la plupart des failles mises en place lors des activités tectoniques antérieures sont réactivés lors des phases distensives puis compressives tout en influant la mise en place des différentes minéralisations. Les minéralisations se localisent principalement au voisinage des contacts carbonates-formations argileuses et l'orientation des corps minéralisés est généralement contrôlée par les failles. L'altération des grès affecte tout le bassin de Franceville. Les granodiorites archéennes du sommet du socle et les grès des formations FA à FB₂ dans le bassin de Franceville sont affectés par les mêmes phénomènes d'altération de leurs minéraux constitutifs.

Ce travail montre que la compétition entre l'agressivité chimique des fluides diagénétiques et le pouvoir tampon de la roche encaissante, le tout contrôlé par les conditions P-T, détermine ou modère l'amplitude des migrations élémentaires qui ont été importantes à Oklo ou plus modérées à Tournemire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKERS W.T., GROVE M., HARRISON T.M. & RYERSON F.J.**, (1993). The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. *Chemical Geology*, **110**. pp 169-176.
- ALDERTHON D.H.M., PEARCE J.A. & POTTS P.J.**, (1980). Rare earth element mobility during granite alteration : evidence from Southwest England. *Earth Planetary Science Letters*, **49**. pp 149-165.
- ARMSTRONG R.L., JÄGER E. & EBERHARDT P.**, (1966). A comparison of K-Ar and Rb-Sr ages on Alpine biotites. *Earth and Planetary Science Letters*, **1**. pp 13-19.
- ASCENSIO B., PELAXO M. & PEREZ del VILLAR L.**, (1998). Preliminary results on fluid inclusions in quartz veins from Okélobondo and Bangombé sites In: Proceedings of the 3rd Joint of the Oklo Working Group CEC-CEA, programme meeting, Helsinki, 16-18 June 1998.
- AUBAGNE M.**, (1979). La sédimentation liasique carbonatée du bassin caussenard. Symposium "Sédiment jurassique ouest européen", *Association. Sédimentaire Française*, **1**.
- AYORA C., GARCIA-VEIGAS J. & PUEYO J.J.**, (1994a). The chemical and hydrological evolution of an ancient potash-forming evaporite basin as constrained by mineral sequence, fluid inclusion composition and numerical simulation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **58**. pp 3379-3394.
- AYORA C., GARCIA-VEIGAS J. & PUEYO J.J.**, (1994b). X-ray analysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modelling of evaporite basins. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **58**. pp 43-55.
- AZZIBROUCK-AZZILEY G.**, (1986). Sédimentologie et géochimie du Francevillien B (Protérozoïque Inférieur). Métallogénie des gisements de manganèse de Moanda (Gabon). Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 210 p.
- BAILEY M.G., JOHNSON L.H. & SHOESMITH D.W.**, (1985). The effects of the Alpha-radiolysis of water on the corrosion of UO₂. *Corrosion Science*, **25**. pp 233-238.
- BAKKER R.J. & JANSEN J.B.H.**, (1991). Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. *Nature*, **345**. pp 58-60.
- BAKKER R.J. & JANSEN J.B.H.**, (1992). Microstructural comparison of quartz adjacent to natural fluid inclusions and experimentally healed fractures. In: 4th International Symposium on the Exploration Mineral Petrology Geochemistry, Clermont-Ferrand.
- BARNABY R.J. & RIMSTIDT J.D.**, (1989). Redox conditions of calcite cementation interpreted from Mn and Fe contents of authigenic calcites. *Geological Society of America Bulletin*, **101**. pp 795-804.
- BARRES O.**, (1990). Applications de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse microscopique des inclusions fluides à hydrocarbures et l'étude de surface des poudres de silice. Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Nancy I. 116 p.
- BARRES O., BURNEAU A., DUBESSY J. & PAGEL M.**, (1987). Application of micro-FT-IR spectroscopy to individual hydrocarbon fluid inclusion analysis. *Applied Spectroscopy*, **41**(6). pp 1000-1008.
- BELSHAW N. S., O'NIONS R.K., MARTEL D.J. & BURTON K.W.**, (1994). High resolution SIMS analysis of common lead. *Chemical Geology*, **112**. pp 54-70.
- BENNINGHOVEN A., RUDENAUER F.G. & WERNER H.W.**, (1987). Secondary ion mass spectrometry. Eds WILEY and SONS, London.
- BERGER E., BROUSSE R. & CAUSSE E.**, (1968). Les pipes et les diatrèmes des Causses septentrionaux, *Bulletin de la Société de Géologie Française*, **7**, 5. pp 588-600.

- BLANC P.L.**, (1992). Oklo, analogue naturel de stockage de déchets radioactifs. Contrat FI2W-CT91-0071. Rapport d'avancement du 31 décembre 1992 DPEI/SERGD 93/56. 318 p.
- BLANC P.L., ESCALIER DES ORRES P., GAUTHIER-LAFAYE F., LEDOUX E., MENAGER M.T. & SOUBEYRAN R.**, (1988). Les nouvelles zones de réaction d'Oklo (Gabon). Compte-rendu de mission et de projet d'étude des processus de migration à long terme d'éléments au sein d'un système géologique profond. Rapport CEA-IPSN, Août 1989. 57 p.
- BODEUR Y.**, (1979). Esquisse d'une synthèse sédimentologique du Jurassique supérieur cévenol. Symposium "Sédiment jurassique ouest européen", *Association Sédimentaire Française*, **1**.
- BODNAR R.J.**, (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **57**. pp 683-684.
- BODU R., BOUZIGUES H., MORIN N. & PFIFFELMANN J.P.**, (1972). Sur l'existence d'anomalies isotopiques rencontrées dans l'uranium du Gabon. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris, **275**. p 1731.
- BOISSON J.Y.**, (1995). Etude de l'écoulement dans un massif argileux - Laboratoire souterrain de Tournemire. Rapport d'avancement n°1 du contrat CCE-CEA n°FI2WCT91-0115 - Réf. SERGD 95/15. 236 p.
- BOISSON J.Y.**, (1996). Caractérisation d'une formation argileuse - Caractérisations hydrogéologiques in situ des argilites du tunnel de Tournemire. Rapport d'avancement n°4 du contrat CCE-CEA n°FI2WCT91-0115-Réf. SERGD96/011. 154 p.
- BONHOMME M. & WEBER F.**, (1969). Compléments à la géochronologie du bassin de Franceville et de son environnement. *Annale de la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont-Ferrand*, **41**, *Fascicule de Géologie Minière*, **19**. pp 85-88.
- BONHOMME M., GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1982). An example of Lower Proterozoic sediments. *Precambrian Research*, **18**. pp 87-102.
- BONHOMME M., LECLERC J. & WEBER F.**, (1978). Etude radiochronologique complémentaire de la série du Francevillien et de son environnement. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/6. pp 19-23.
- BOTTINGA Y.**, (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide water. *Journal of Physical Chemistry*, **72**. pp 800-808.
- BOULLIER A.M., MICHOT G., PECHER A. & BARRES O.**, (1989). Diffusion and/or plastic deformation around fluid inclusions in synthetic quartz : new investigations. In: *Fluid Movements-Element Transport and the Composition of the Deep Crust*. Ed. BRIDGEWATER. pp 345-360.
- BROOKINS D.G.**, (1981). Alkali and alkaline earths studies at Oklo. In: Scientific basis for nuclear waste management, **3**. pp 275-282.
- BROOKINS D.G.**, (1984). Geochemical aspects of radioactive waste disposal. Springer Verlag, New York. 347 p.
- BROOKINS D.G.**, (1988). Eh/pH diagrams for Geochemistry. Springer Verlag, New York.
- BROOKINS D.G.**, (1990). Radionuclide behaviour at the Oklo nuclear reactor (Gabon). *Waste management*, **10**. pp 285-296.
- BROOKINS D.G., LEE M.J., MUKHOPADHYAY B. & BOLIVAR S.L.**, (1975). Search for fission-produced Rb, Sr, Cs and Ba at Oklo. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/3. pp 401-412.
- BROS R.**, (1993). Géochimie isotopique (Sm-Nd, Rb-Sr, K-Ar, U) des argiles du bassin protérozoïque de Franceville et des réacteurs d'Oklo (Gabon). Thèse 3^{ème} cycle de l'Institut de Géologie, Strasbourg. 154 p.
- BROS R. & GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1997). New drilling campaign and geological investigations on the Bangombé natural fossil reactor (Gabon). Report of a field mission (09/96 - 12/96). 37 p.

- BROS R., STILLE P., GAUTHIER-LAFAYE F. & CLAUER N.**, (1991). Sm-Nd, Rb-Sr and K-Ar isotopic evolution of Lower Proterozoic black shales from the Francevillian basin (Gabon). *E.U.G. Terra Abstracts*, **3**, p 105.
- BROUAND M. & CUNEY M.**, (1996). Stabilité de la monazite dans les milieux géologiques, synthèse bibliographique. Rapport interne CREGU. 58 p.
- CABRERA J.**, (1992). Etude structurale des milieux granitiques, schisteux et argileux et les relations avec la perméabilité - Etude structurale dans les milieux argileux : LEMI Tunnel de Tournemire. Rapport n°3 et annexes du contrat CEA-IPSN/DPEI/SERGD/CABRERA GEOLOGUE CONSULTANT. 50 p.
- CABRERA J.**, (1995). Site de Tournemire : programme Diffusion-Isotopes, synthèse géologique des sondages ID, campagne Septembre-Décembre 1994. Rapport n°1 du contrat CEA-IPSN/ADREG.
- CAEN-VACHETTE M., VIALETTE Y., BASSOT J.P. & VIDAL P.**, (1988). Apport de la géochronologie isotopique à la connaissance de la géologie gabonaise. *Chronique de la Recherche Minière.*, **491**, pp 35-54.
- CARLOS B.A.**, (1985). Minerals in fractures of the unsaturated zone from drill core USW G-4, Yucca Mountain, Nye County, Nevada. Los Alamos National Laboratory Report LA-10415-MS. 55 p.
- CARPENTER A.B., TROUT M.L. & PICKETT E.E.**, (1974). Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich oil field brines in Central Mississippi. *Economic Geology*, **69**, **8**, pp 1191-1206.
- CASSOU A.M., CONNAN J., CORREIA M. & ORGEVAL J.J.**, (1975). Etudes chimiques et observations microscopiques de la matière organique de quelques minéralisations uranifères. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/19. pp 195-205.
- CATHELINÉAU M.**, (1987). Les interactions entre fluides et roches : thermométrie et modélisation. Exemple d'un système géothermique actif (Los Azufres, Mexique) et d'altérations fossiles dans la chaîne Varisque. Doctorat, INPL Nancy. 503 p.
- CATHELINÉAU M.**, (1988). Cation site occupancy in chlorite and illite as a function of temperature. *Clay Minerals*, **23**, pp 471-485.
- CATHELINÉAU M. & VERGNEAUD M.**, (1988). U-Th-REE mobility and diffusion in granitic environments during alteration of accessory minerals and U-ores : a geochemical analogue to radioactive waste disposal. In : Proceedings of Material Research Society Symposium., **127**, pp 941-947.
- CESARIO J., POUPARD D. & NAUDET R.**, (1978). Nouvelles analyses des terres rares dans des échantillons d'Oklo. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/17. pp 473-493.
- CHAPMAN N.A., Mc KINLEY I.G., & SMELLIE J.A.T.**, (1984). The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level waste. NAGRA/NTB-84-41. Baden (Switzerland). EIR BER NR 545, Würenlingen, and KBS/TR-84-16, Stockholm. 110 p.
- CHAPUIS A.M. & BLANC P.L.**, (1993). Oklo, analogue naturel de stockage de déchets radioactifs. Contrat FI2W-CT91-0071. Rapport d'avancement 1991 DPEI/SERGD 92/25. 20 p.
- CHAUVET R.J.**, (1975). Description du gisement d'uranium d'Oklo. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/34. pp 53-65.
- CHOUBERT B.**, (1937). Recherche géologique au Gabon central. *Bulletin de la Direction des Mines*, **6**, pp 7-91.
- CHURCH S.**, (1991). Polarized infrared micro-spectroscopy of fibers and crystals. *Scan time*, **22**, 4 p.
- CLAYTON R.N. & MAYEDA T.K.**, (1963). The use of bromine penta-fluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **27**, pp 43-52.
- CLAYTON R.N., O'NEIL J.R. & MAYEDA T.K.**, (1972). Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Geophysical Research Journal.*, **77**, pp 3057-3067.

- COLLARDEY B.**, (1986). Origine, exploitation, travaux effectués et situation actuelle de la ligne Tournemire - Roquefort à l'Hospitalet-du-Larzac, La Vie du Rail n°2036, 20/03/86. pp 56-57.
- COMPSTON W., WILLIAMS I.S. & MEYER C.E.**, (1984). U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. In : Proceedings of the 14th Lunar Plant. Scientific Conference, Part 2; *Geophysical Research Journal*, **89 B**. pp 525-534.
- COPLEN T.B., KENDALL C. & HOPPLE J.**, (1983). Comparison of stable isotope reference sample. *Nature*, **302**. pp 236-238.
- CORRIERA M.J. & MAURY R.C.**, (1975). Effets thermiques, minéralogiques et chimiques de l'intrusion d'un dyke basaltique dans le Toarcien des Causses, *Bulletin du Centre de Recherche*, Pau, SNPEA, **9**, 2. pp 245-259.
- CORTIAL F.**, (1985). Les bitumes du Francevillien (Protérozoïque inférieur du Gabon, 2000 Ma) et leurs kérogènes. Relations avec les minéralisations uranifères. Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 183 p.
- CORTIAL F., GAUTHIER-LAFAYE F., LACRAMPE-COULOMME G., OBERLIN A. & WEBER F.**, (1990). Characterization of organic matter associated with uranium deposits in the Francevillian formation of Gabon (Lower Proterozoic). *Organic Geochemistry*, **15**. pp 73-85.
- COWAN G.A.**, (1978). Migration paths for Oklo reactor products and applications to the problem of geological storage of nuclear wastes. Table ronde sur l'application au stockage des déchets radioactifs. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/26. pp 693-699.
- CRAIG H.**, (1961). Standards for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**. pp 1833-1834.
- CRAIG H.**, (1965). The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In : Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, Proceedings of Spoleto Conference). pp 3-24.
- CRAWFORD M.L.**, (1981). Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In : Short Course in Fluid Inclusions : Applications to Petrology. Eds. HOLLISTER and CRAWFORD. pp 75-100.
- CURTIS D.**, (1984). Geochemical controls on ⁹⁹Tc transport and retention. In: Workshop on radionuclide migration. Natural analogues to the conditions around a final repository for H.L.W. - Chicago (Illinois, USA). October 1-3 1984.
- CURTIS D., BENJAMIN T. & GANCARZ A.J.**, (1983). The Oklo reactors : natural analogs to nuclear waste repositories. In : Advances in the Science and Technology of the management of high-level nuclear waste, **1**.
- CURTIS D., BENJAMIN T., GANCARZ A.J., LOSS R., ROSMANN K., DE LAETER J., DEMORE J.E. & MAECK W.J.**, (1989). Fission products retention in the Oklo natural fission reactors. *Applied Geochemistry*, **4**. pp 49-62.
- CURTIS D.B. & GANCARZ A.J.**, (1983). Radiolysis in nature: evidence from the Oklo natural reactors. Rapport SKBF/KBS 83-10, *Stockholm* (Sweden). 155 p.
- D'ALESSANDRO M. & GERA F.**, (1985). Geological isolation of radioactive waste in clay formations: fractures and faults as possible pathways for radionuclide migration. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, **7**. pp 381-406.
- DE LAETER J.R.**, (1985). The Oklo reactors : natural analogues to nuclear waste repositories. *Search*, **16**, 7-8. pp 193-196.
- DE LAETER J.R. & ROSMAN K.J.R.**, (1975). Cumulative fission yields of Cadmium in Oklo samples. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/7. pp 425-436.
- DE LAETER J.R., ROSMAN K.J.R. & SMITH C.L.**, (1980). The Oklo natural reactor : cumulative fission yields and retentivity of the symmetric mass region fission-products. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**. pp 238-246.

- DE SLOOVERE P. & MAZEAS H.**, (1988). Tunnel de Tournemire - Géologie. Rapport n°4/148 du contrat CEA-IPSN/ME21. 34 p.
- DE WINDT L., CABRERA J. & BOISSON J.Y.**, (1997). Radioactive waste repository in indurated shales : comparison between matrix and fractures chemical containment properties. In preparation for Geological Society of London (Special Publication on Chemical Containment of Waste in the Geosphere).
- DEBELMAS J.**, (1974). Géologie de la France, 1 et 2. Ed. DOIN.
- DEBON F. & LE FORT P.**, (1983). A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. Royal Society. Earth Science.*, **73**. pp 135-149.
- DEBON F. & LE FORT P.**, (1988). A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations: principles, methodes, applications. *Bulletin de Minéralogie*. pp 493-510.
- DELHAYE M. & DHALMELINCOURT P.**, (1975). Raman Microprobe and Microscope with Laser Excitation. *Raman Spectroscopy Journal*, **3**. pp 33-43.
- DEVILLERS C. & MENES J.**, (1978). Contribution du plomb et du thorium à l'histoire des réacteurs d'Oklo. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/18. pp 495-509.
- DEVILLERS C., RUFFENACH J.C., MENES J., LUCAS M., HAGEMANN R. & NIEF G.**, (1975). Age de la minéralisation de l'uranium et date de la réaction nucléaire. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/26. pp 293-299.
- DHAMELINCOURT P., BENY J.M., DUBESSY J. & POTY B.**, (1979). Analyse d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman . *Bulletin de Minéralogie.*, **102**. pp 155-168.
- DIMROTH E.**, (1979). Significance of diagenesis for the origin of Witwatersrand-type uraniferous conglomerates. *Royal Society of London Philos. Trans.*, A-**291**. pp 277-287.
- DUBESSY J.**, (1985). Contribution à l'étude des interactions entre paléofluides et minéraux à partir de l'étude des inclusions fluides par microspectrométrie Raman. Conséquences métallogéniques. Thèse d'Etat de l'INPL, Nancy. 198 p.
- DUBESSY J., PAGEL M., BENY J.M., CHRISTENSEN H., HICKEL B., KOSZTOLANYI C. & POTY B.**, (1988). Radiolysis evidenced by H₂-O₂ and H₂-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **52**. pp 1155-1167.
- DUBOIS M., WEISBROD A. & SHTUKA A.**, (1994). Experimental determination of the two-phase (liquid and vapour) region in water-alkali chloride binary systems at 500 and 600°C using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology.*, **115**. pp 227-238
- DYMKOV Y., HOLLIGER Ph., PAGEL M., GORSHKOV A. & ARTYUKHINA A.**, (1997). Characterization of a La-Ce-Sr-Ca aluminous hydroxy-phosphate in nuclear zone 13 in the Oklo uranium deposit (Gabon). *Mineralium Deposita*, **32**. pp 617-620.
- EGEBERG P.K.**, (1992). Brines in sedimentary environments. Ed. ACADEMIC PRESS.
- EVENSEN N.M., HAMILTON P.J. & O'NIONS R.K.**, (1978). Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42**. pp 1199-1212.
- FAIRCHILD I.J.**, (1983). Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcite: new data and review. *Sedimentology*, **30**. pp 579-583.
- FAURE G.**, (1986). Principles of Isotope Geology. Eds. WILEY and SONS, 589 p.
- FAYEK M. & KYSER T.K.**, (1997). Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca basin, Saskatchewan. *The Canadian Mineralogist*, **35**. pp 627-658.

- FEDO C.M., ERIKSSON K.A. & KROGSTAD E.J.**, (1996). Geochemistry of shales from the Archean (3.0 Ga) Buhwa Greenstone Belt (Zimbabwe): implications for provenance and source-area weathering. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**. pp 1751-1763.
- FISHER R.S. & KREITLER C.W.**, (1987). Geochemistry and hydrodynamics of deep-basin brines, Palo Duro basin (Texas, U.S.A.). *Applied Geochemistry*, **2**. pp 459-476.
- FONTES J.Ch. & MATRAY J.M.**, (1993). Geochemistry and origin of formation brines from Paris basin, France : I. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology*, **109**. pp 149-175.
- FONTES J.Ch. & POUCHAN P.**, (1975). Les cheminées du lac Abbe (TFAI) : stations hydroclimatiques de l'Holocène. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris. pp 383-386.
- FOSTER M.D.**, (1962). Interpretation of the composition and a classification of the chlorite. Rapport 414-A, *Geology Survey Prof. Washington*.
- FREJACQUES C., BLAIN C., DEVILLERS C., HAGEMANN R. & RUFFENACH J.C.**, (1975). Conclusions tirées de l'étude de la migration des produits de fission. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/24. pp 509-524.
- FRIEDMAN I. & O'NEIL J.R.**, (1977). Data of geochemistry : Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *U.S. Geological Survey Prof Paper*, Chap KK (6th edition), 440KK.
- GANCARZ A.J.**, (1978). U-Pb age ($2.05 \cdot 10^9$ years) of the Oklo uranium deposit. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/40. pp 513-520.
- GANCARZ A.J., COWAN G., CURTIS D. & MAECK W.**, (1980). ⁹⁹Tc, Pb and Ru migration around the Oklo natural fission reactors. In : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, **2**. pp 601-608.
- GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1977). Oklo et les gisements d'uranium du Francevillien : aspects tectoniques et métallogéniques. Thèse 3^{ème} cycle, Strasbourg. 89 p.
- GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1982). Etude pétrographique des sondages OK72 et KD11bis. Rapport interne ULP, Strasbourg. 25 p.
- GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1986). Les gisements d'uranium du Gabon et les réacteurs d'Oklo. Modèle métallogénique de gîtes à fortes teneurs du Protérozoïque inférieur. Mémoire Scientifique de Géologie, Strasbourg. 250 p.
- GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1995). Géologie des réacteurs, étude des épontes et des transferts anciens : Réacteurs de fission et systèmes géochimiques anciens. Contrat FI2W-CT91-0071. Final report, **2**, November 1995, IPSN/CNRS-CGS. 233 p.
- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1978). Etudes minéralogiques et pétrographiques effectuées à Strasbourg sur les réacteurs naturels d'Oklo. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/8. pp 199-225.
- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1981). Les concentrations uranifères du Francevillien du Gabon : leur association avec des gîtes à hydrocarbures fossiles du Protérozoïque inférieur. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, **292**. pp 69-74.
- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1982). Synthèse des principaux résultats obtenus sur le bassin de Franceville et ses gisements d'uranium. Rapport interne COMUF-ULP. 81 p.
- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1984). Effets des déformations postérieures à une diagenèse siliceuse d'enfouissement sur le comportement microthermométrique des inclusions fluides : cas du réservoir gréseux uranifère du Francevillien (Gabon). *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, **299**. p 555.
- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1988). Etude pétrographique des sondages SF29 et SF42 de la zone de réaction 10. Intérêts de la zone 10 comme analogue naturel. Rapport interne CGS-CEA. 31 p.

- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1989a). The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposit of Gabon. *Economic Geology*, **84**. pp 2267-2268.
- GAUTHIER-LAFAYE F. & WEBER F.**, (1989b). Etude microthermométrique préliminaire des inclusions fluides de la zone de réaction 10. Rapport Institut de Géologie, Strasbourg. 15 p.
- GAUTHIER-LAFAYE F., HAUBENSACK C. & WEBER F.**, (1984). Géodynamique du bassin de Franceville (Protérozoïque Inférieur du Gabon). Contrôle sédimentaire des minéralisations uranifères. In: 5^{ème} Congrès Européen de Sédimentologie, Marseille. pp 191-192.
- GAUTHIER-LAFAYE F., HOLLIGER Ph. & BLANC P.L.**, (1996). Natural fission reactors in the Franceville basin (Gabon): a review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**. pp 4831-4852.
- GAUTHIER-LAFAYE F., WEBER F. & OHMOTO H.**, (1989). Natural fission reactors of Oklo. *Economic Geology*, **84**. pp 2286-2295.
- GEOSTOCK**, (1988). Programme d'exploitation du tunnel de Tournemire. GEOSTOCK/DT-88/339. 12 p.
- GEOSTOCK**, (1991). Tunnel de Tournemire. Interprétation et résultats des essais hydrauliques GEOSTOCK/DT-91/156.
- GERARD B.**, (1997). Modélisation 3D des transferts de chaleur et de fluide dans les formations sédimentaires. Applications aux réacteurs d'Oklo (Gabon). Thèse 3^{ème} cycle de l'INPL-ENSG, Nancy. 466 p.
- GIBBS A.K., MONTGOMERY C.W., O'DAY P.A. & ERSLEV E.A.**, (1986). The Archean-Proterozoic transition : evidence from the geochemistry of metasedimentary rocks of Guyana and Montana. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **50**. pp 2125-2141.
- GOLDSTEIN R.H. & REYNOLDS T.J.**, (1994). Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM. 199 p.
- GOTTIS M.**, (1952). Paléogéographie et tectonique du Mésozoïque anté-Aptien en Bas-Languedoc, Causses et Provence occidentale. *Revue IFP*, **7**, p 11.
- GOVINDARAJU K.**, (1980). Life with spectrochemical sources in a rock analysis laboratory : thirty elements excitement. In : Proceedings of Atomic Plasma Spectrochemical Analyses Symposium, San Juan (Puerto Rico) (Ed. BARNES), pp 10-11.
- GOVINDARAJU K. & MEVELLE G.**, (1987). Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma emission spectrometry rock analysis. In: Application to the determination of rare earth elements. *Journal of Analytic Atomic Spectroscopy*, **2**. pp 615-621.
- GRAF D.**, (1982). Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **46**. pp 1431-1448.
- GRATIER J.P., CHEN T. & HELLMANN R.**, (1993). Pressure solution as a mechanism for crack sealing around faults, natural and experimental evidence. In: The mechanical involvement of fluids in faulting. Eds USGS.
- GROVER G.J.R. & READ J.F.**, (1983). Paleoquifer and deep burial related cements defined by regional cathodoluminescent patterns, Middle Ordovician carbonates, Virginia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **67**. pp 1275-1303.
- GUINEBERTEAU B.**, (1986). Le massif granitique de Mortagne-sur-Sèvre (Vendée). Structure, gravimétrie, mise en place : distribution de U, Th, K. Mémoire de Géologie de l'Uranium, Nancy, **11**. 218 p.
- GURBAN I., LEDOUX E., MADE B., SALIGNAC A.-L., WINBERG A., SMELLIE J., LOUVAT D. & TOULHOAT P.**, (1994). Oklo, analogue naturel de stockage des déchets radioactifs (phase I) : Caractérisation et modélisation des migrations à distance des zones de réaction sur les sites d'Okélobondo et Bangombé (Gabon). Rapport final EUR 16857/3FR. Contrat F12W-CT91-0071. 177 p.

- HAGEMANN R. & ROTH E.**, (1978). Relevance of the studies of the Oklo nuclear reactors to the storage of radioactive wastes. *Radiochimica Acta*, **25**. pp 241-247.
- HAGEMANN R., LUCAS M., NIEF G. & ROTH E.**, (1974a). Mesures isotopiques du Rubidium et du Strontium et essais de mesure de l'âge de minéralisation de l'uranium du réacteur naturel fossile d'Oklo. *Earth and Planetary Science Letters*, **23**. pp 170-176.
- HAGEMANN R., NIEF G. & ROTH E.**, (1974b). Etudes chimiques et isotopiques du réacteur naturel d'Oklo. *Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques*, **193**. pp 65-76.
- HANOR J.S.**, (1980). Dissolved methane in sedimentary brines : potential effect on the PVT properties of fluid inclusions. *Economic Geology*, **75**. pp 603-617.
- HARRISON T.M., Mc KEEGAN K.D. & LE FORT P.**, (1995). Detection of inherited monazite in the Manaslu leucogranite by $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ion microprobe dating : Crystallization age. *Earth and Planetary Science Letters*, **133**. pp 271-282.
- HASKIN L.A., HASKIN M.A., FREY F.A. & WILDEMAN T.R.**, (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In : Origin and Distribution of the Elements. Ed. PERGAMON. pp 889-911.
- HASSENFORDER B., MAURIN J.C. et GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1994). Etude structurale du gisement d'uranium d'Oklo-Okélobondo, Bassin de Franceville (Gabon). Rapport interne ULP, Strasbourg. 35 p.
- HEDENQUIST J.W., REYES A.G., SIMMONS S.F. & TAGUCHI S.**, (1992). The thermal and geochemical structure of geothermal and epithermal systems : a framework for interpreting fluid inclusion data. *European Journal of Mineralogy*, **4**. pp 989-1015.
- HEMMING N.G., MEYERS W.J. & GRAMES J.C.**, (1989). Cathodoluminescence in diagenetic calcites : the roles of Fe and Mn as deduced from electron probe and spectrophotometric measurements. *Journal of Sedimentary Petrology*, **59**. pp 404-411.
- HEMOND C., MENET C. & MENAGER M.T.**, (1992). U and Nd isotopes from the new Oklo reactor 10 (Gabon): Evidence for radioelements migration. In : Proceedings of Material Research Society Symposium, **257**. pp 489-496.
- HIDAKA H.**, (1995). Isotopic evidence for the retention of fissionogenic nuclides in and around reactor zone. In : Proceedings of the 4th joint Oklo Working Group CEC-CEA & Final meeting of the "Oklo as a natural analogue" programme 1991-1995, Saclay, 22nd-23rd June 1995, IPSN report 95/25 & EUR 16704 EN. pp 47-58
- HIDAKA H., HOLLIGER Ph. & MASUDA A.**, (1993). Evidence of fissionogenic Cs estimated from Ba isotopic deviations in an Oklo natural reactor zone. *Earth and Planetary Science Letters*, **114**. pp 391-396.
- HIDAKA H., MASUDA A., FUJII I. & SHIMIZU H.**, (1988). Abundance of fissionogenic and pre-reactor natural rare earth elements in a uranium ore sample from Oklo. *Geochimica Journal*, **22**. pp 47-54.
- HIDAKA H., TAKASHI K. & HOLLIGER P.**, (1994). Migration of fission products into micro-minerals of the Oklo natural reactors. *Radiochimica Acta*, **66/67**. pp 463-468.
- HITCHON B., BILLINGS G.K. & KLOVAN J.E.**, (1971). Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. III : Factors controlling chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**. pp 567-598.
- HOFFMANN B.**, (1994). Natural analogues of radiolytic process. Nuclear science and technology. In : Proceedings of an International Workshop, Santa Fe, 12th-16th September 1994. pp 175-184.
- HOLLIGER Ph.**, (1991a). Systématique U/Pb et étude isotopique in-situ ^{235}U -produits de fission de la zone de réaction hybride SF29 (zone 10). Autres zones d'intérêt sur le site d'Oklo pour les études futures. Note technique DEM N°10/91, CEREM, Grenoble. 35 p.

- HOLLIGER Ph.**, (1991b). Les nouvelles zones de réaction d'Oklo : datation U/Pb et caractérisation in-situ des produits de fission à l'analyseur ionique. Rapport d'avancement 1991, contrat CCE-CEA: "Oklo-Analogues naturels". Note technique DEM N°01/92. 42 p.
- HOLLIGER Ph.**, (1992a). Geochemical and isotopic characterization of the reaction zones (uranium, transuranium, lead and fission products). In : Proceedings of Joint CEC-CEA 2nd meeting, Brussels (Belgium), EUR. pp 27-38.
- HOLLIGER Ph.**, (1995a). Source term characterisation : main isotopic features and modelling of reactor zones 10 and 13. In : Proceedings of the 3rd Joint Oklo Working Group CEC-CEA, Programme Meeting, Brussels, october 11-12 1993, EUR 16098EN/FR. pp 15-27.
- HOLLIGER Ph.**, (1995b). Terme source : caractérisation isotopique, paramètres nucléaires et modélisation : Réacteurs de fission et systèmes géochimiques anciens. Contrat F12W-CT91-0071. Final report, 2, November 1995, IPSN/DESD-DESD. 70 p.
- HOLLIGER Ph. & DEVILLERS C.**, (1981). Contribution à l'étude de la température dans les réacteurs fossiles d'Oklo par la mesure du rapport isotopique du lutétium. *Earth and Planetary Science Letters*, **52**. pp 76-84.
- HOLLIGER Ph., DEVILLERS C. & RETALI G.**, (1978). Evaluation des températures neutroniques dans les zones de réaction d'Oklo par l'étude des rapports isotopiques ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁵Lu et ¹⁵⁶Gd/¹⁵⁵Gd. In : Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/20. pp 553-567.
- HOLLIGER Ph., GAUTHIER-LAFAYE F., WEBER F. & MOUGEL X.**, (1989). U deposition and Pb loss ages at Oklo as determined by ion microprobe. In: *E.U.G. V*, Strasbourg (France), *Terra Abstracts*.
- HOLLIGER Ph. & LANDAIS P.**, (1994). Organic matter and uraninite from the Oklo natural fission reactors. Natural analogous of radioactive waste-containing bitumen and UO₂ irradiated fuel. Annual report 1993. CEC contract F12W-CT90-0026. 27 p.
- HOLTZAPFEL T.**, (1985). Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. S.G.N., Villeneuve d'Ascq, **12**. 136 p.
- HOWER J. & MOWATT T.C.**, (1966). The mineralogy of illites and mixed layer illite - montmorillonite. *American Mineralogist.*, **51**. pp 825-854.
- JAKUBICK A.T.**, (1986). Oklo nuclear reactors : geological and geochemical conditions, a review. Research Report Atomic Energy, Control Board, 179. 53 p.
- JANECZEK J. & EWING R.C.**, (1992). Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions. *Journal of Nuclear Material*, **190**. pp 157-173.
- JANECZEK J. & EWING R.C.**, (1995). Mechanisms of Pb release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **59**. pp 1917-1931.
- JANECZEK J. & EWING R.C.**, (1996a). Phosphatian coffinite with rare earth elements and françoisite-(Ce,Nd) from sandstones beneath a natural fission reactor at Bangombé (Gabon). *Mineralogical Magazine*, **60**. pp 665-669.
- JANECZEK J. & EWING R.C.**, (1996b). Florencite-La with fissionogenic REE from a natural fission reactor at Bangombé (Gabon). *American Mineralogist*, **81**. pp 1263-1276.
- JEFFERIES N.L.**, (1985). The distribution of rare earth elements within Carnmenellis Pluton, Cornwall. *Mineralogical Magazine*, **49**. pp 495-504.
- JOHNSON L.H. & SHOESMITH D.W.**, (1988). Spent fuel. In : Radioactive waste for the future, Eds. LUTZE and EWING. pp 635-698.
- KATON J.E. & SOMMER A.J.**, (1992). IR Micro-spectroscopy : routine IR sampling methods, extended to the microscopic domain. *Analytical Chemistry*, **64**, 19. pp 931-940.

- KHARAKA Y.K. & BERRY W.**, (1974). The influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface waters from Miocene sediments at Kettleman North Dome, California. *Water Research and Resources*, **10**. pp 313-327.
- KHARAKA Y.K., MAEST A.S., CAROTHERS W.W., LAW L.M., LAMOTHE P.J. & FRIES T.L.**, (1987). Geochemistry of metal-rich brines from Central Mississippi Salt Dome basin (U.S.A.). *Applied Geochemistry*, **2**. pp 543-561.
- KINGSBURY J.A., MILLER C.F., WOODEN J.L. & HARRISON T.M.**, (1993). Monazite paragenesis and U-Pb systematics in rocks of the eastern Mojave Desert, California, U.S.A.: implications for thermochronometry. *Chemical Geology*, **110**. pp 147-167.
- KOEPNICK R.B., DENISON R.E., BURKE W.H., HETHERINGTON E.A. & DAHL D.A.**, (1990). Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chemical Geology (Isot. Geosci. Sect.)*, **80**. pp 327-349.
- KRAUSKOPF K.B.** (1986). Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chemical Geology*, **55**. pp 323-335.
- LA ROCHE H. de**, (1964). Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique quantitative des roches cristallines. Présentation d'un diagramme destiné à l'étude chimico-minéralogique des massifs granitiques ou grano-dioritiques. Application aux Vosges cristallines. *Sciences de la Terre*, Nancy, **9**, 3. pp 293-337.
- LALIEUX P., THURY M. & HORSEMAN S.**, (1996). Radioactive waste disposal in argillaceous media. *NEA Newsletters*, Spring 1996. pp 34-36.
- LANCELOT J.R., VITRAC A. & ALLEGRE C.J.**, (1975). The Oklo natural reactor age and evolution studies by U-Pb and Rb-Sr systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, **25**. pp 189-196.
- LANGMUIR D.**, (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42**. pp 547-569.
- LAVERGNE L.**, (1996). Etude de la matière organique des sédiments du Toarcien et du Permien. Mémoire de DEPSUP, Université de Poitiers (France).
- LEDEE V.**, (1989). Etude microthermométrique des inclusions fluides de 3 échantillons de la zone de réaction 10. Rapport CIG. 30 p.
- LEDEE V.**, (1991). Suivi des travaux miniers et échantillonnage. Mission de septembre 1989 à novembre 1990. **1**, rapport DPEI/SERGD 91-20 CEA. 103 p.
- LEWAN M.D.**, (1992). Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis. In : Preprints of papers presented at the 204th American Chemical Society Meeting, **37**, 4, Washington, D.C., August 23-28, 1992, Eds. CURTIS, JENKINS, STEPHENS and VORRES. pp 1643-1648.
- LEYTHAEUSER D., RADKE M. & SCHAEFER R.G.**, (1984). Efficiency of petroleum expulsion from shale source rocks. *Nature*, **311**. pp 745-748.
- LHOMME T., DUBESSY J. & RULL F.**, (1999). Determination of chlorinity in aqueous fluid using Raman spectroscopy at room temperature : application to fluid inclusion In : Proceedings of the 4th International Conference Georaman on « Raman spectroscopy applied to the Earth Science », Valladolid (Spain), 9-11 June 1999.
- LOSS R.D., DE LAETER J.R., ROSMAN K.J.R., BENJAMIN T.M., CURTIS D.B., GANCARZ A.J., DELMORE J.E. & MAECK W.J.**, (1988). The Oklo nuclear reactors : cumulative fission yields and nuclear characteristics of reactor zone 9. *Earth and Planetary Science Letters*, **89**. pp 193-206.
- LOSS R.D., ROSMAN K.J.R. & DE LAETER J.R.**, (1984). Transport of symmetric mass region fission products at the Oklo natural reactors. *Earth and Planetary Science Letters*, **68**. pp 240-248.

- LUCAS J. & JEHL G., (1961). Etude de l'application de la chaleur sur la chlorite et la kaolinite par diffraction des rayons X. Application à la distinction des minéraux. *Bulletin du Service de Cartographie Géologique d'Alsace Lorraine*, **12**. pp 159-171.
- LUDWIG K.R., (1978). Uranium-daughter migration and U-Pb isotope apparent ages of uranium ores, Shirley basin, (Wyoming). *Economic Geology*, **73**. pp 29-49.
- LUIGART F., (1992). Infrared spectroscopic investigations of synthetic materials : Quality control and the elucidation of defects. P 13-20.
- MACHEL H.G., MASON R.A., MARIANO A.N. & MUCCI A., (1991). Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In : Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects: SEPM Short Course, **25**. Eds. BARKER and KOPP. pp 327-349.
- Mc CREA J.M., (1950). On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Physical Chemistry*, **18**. pp 849-857.
- MACQUAR J.C., (1973). Evolution tectonique post-hercynienne du domaine péricévenol. Incidences sur les filons de couverture. Exemple des bordures ouest et sud des Cévennes. *Bulletin du B.R.G.M., série 2/1*. pp 45-68.
- Mc LENNAN S.M., HEMMING S.R., TAYLOR S.R. & ERIKSSON K.A., (1995). Early Proterozoic crustal evolution : Geochemical and Nd-Pb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **59**. pp 1153-1177.
- Mc LENNAN S.M. & TAYLOR S.R., (1979). Rare earth element mobility associated with uranium mineralization. *Nature*, **282**. pp 247-250.
- MAECK W.J., APT K.E. & COWAN G.A., (1978a). A possible U-Ru method for the measurement of ore age. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/32. pp 535-541.
- MAECK W.J., DELMORE J.E., EGGLESTON R.L. & SPRAKTES F.W., (1978b). The measurement of Ruthenium in uranium ores and ²³⁸U spontaneous fission yields. In : Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/35. pp 521-534.
- MAECK W.J., SPRAKTES F.W., TROMP R.L. & KELLER J.H., (1975). Analytical results recommended nuclear constants and suggested correlations for the evaluation of Oklo fission-product data. In : Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/2. pp 319-339.
- MARUEJOL P. & CUNEY M., (1985). Xihuashan tungsten-bearing granites (Jiangxi, China). Mineralogical controls on REE, Y, Th, U mobility during magmatic evolution and hydrothermal alteration. *Terra Cognita*, **5**. pp 284-285.
- MASON R.A., (1987). Ion microprobe analysis of trace elements in calcite with an application to the cathodoluminescence zonation of limestone cements from the Lower Carboniferous of South Wales (U.K.). *Chemical Geology*, **64**. pp 209-224.
- MASON R.A. & MARIANO A.N., (1990). Cathodoluminescence activation in manganese bearing and rare-earth bearing synthetic calcites. *Chemical Geology*, **88**. pp 191-206.
- MATHIEU R. & CUNEY M., (1996). Rapport de mission (du 08/09 au 23/09/96). Echantillonnage des secteurs d'Oklo, Okélobondo et Bangombé (Gabon). Contrat CEC-CEA-CREGU. 42 p.
- MATHIEU R. & CUNEY M., (1997). Rapport annuel d'avancement des recherches. Evolution des circulations fluides fissurales et des conditions P-T-X-t dans les formations encaissantes des réacteurs naturels de la région d'Oklo-Okélobondo et Bangombé (Gabon). Contrat CEC-CEA-CREGU. 120 p.
- MATHIEU R., CATHELIN M., CUNEY M., GAUTHIER-LAFAYE F., POURCELOT L., PIRONON J., FABRE C. & VALLANCE J., (1999). Paleocirculations in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon) : parageneses and fluid inclusions studies. *Economic Geology. In preparation*.

- MATHIEU R., ZETTERSTRÖM L., CUNNEY M. & GAUTHIER-LAFAYE F.**, (1999). Accessory minerals behaviour and lead migration as geochemical tracers of fluid circulation events around natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon). *Chemical Geology*, submitted.
- MATHIEU R., PAGEL M., CLAUER N., DEWINDT L., CABRERA J. & BOISSON J.Y.**, (1997). Paleocirculations in shales : a mineralogical and geochemical study of calcite veins from the Tournemire tunnel site (Aveyron, France). *European Journal of Mineralogy*, submitted.
- MATTER A.**, (1996). Diagenesis and compaction in argillaceous formations. In : NEA-EC Workshop on Fluid Flow through Faults and Fractures in Argillaceous Formations, Bern (Switzerland). pp 3.
- MAYAGA-MIKOLO F.**, (1996). Chronologie des événements sédimentaires, magmatiques et tectonométamorphiques du Précambrien d'Afrique Centrale et Occidentale (Gabon) : Tectonogenèse Ogooué et héritage archéen. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand. 185 p.
- MAZEAS H.**, (1991). Tunnel de Tournemire - Campagne de sondage 90/91 - Synthèse géologique. Rapport n°19205.0002.065 du contrat CEA-IPSN-DAMES & MOORE.
- MENET-DRESSAYRE C.**, (1992). Etude du comportement géochimique des radioéléments et de leurs descendants autour des réacteurs nucléaires naturels 10 et 13 d'Oklo (Gabon). Application au stockage de déchets nucléaires de haute activité. Thèse de l'Université Paris XI-Orsay. 191 p.
- MENEZ Ph.**, (1987). La spectroscopie infrarouge. *Analisis - Notes pédagogiques*, **15**, 10.
- MENNESIER G.**, (1984). Notice explicative de la feuille de Millau n°935 à 1/50000, Ed. BRGM, Orléans.
- MEYER A.J.**, (1990). Les traces de fission dans l'apatite : étude expérimentale et application à l'histoire thermique de bassins sédimentaires. Thèse 3^{ème} cycle de l'INPL, Nancy. 272 p.
- MICHARD G.**, (1990). Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chemical Geology*, **89**. pp 117-134.
- MICHAUD V. & MATHIEU R.**, (1998). Synthesis of existing information on the geological history of the Franceville basin and the Oklo-Okélobondo and Bagombé nuclear reaction zones (Gabon). CEA Technical Report. 65 p.
- MONTEL J.M., FORET S., VESCHAMBRE M., NICOLLET C. & PROVOST A.**, (1996). Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology*, **131**. pp 37-53.
- MOREAU-LE-GOLVAN Y.**, (1997). Paleocirculations in a fractured claystone formation (Tournemire, France) : information from stable isotope contents in the fracture calcites. In : *E.U.G. IX*, Strasbourg (France), 23-27 March 1997, *Terra abstracts*, **9**. p. 299.
- MURTHY V.R. & PATTERSON C.C.**, (1962). Primary isochron of zero age for meteorites and the earth. *Journal of Geophysical Research.*, **67**. pp 1161-1167.
- NAGY B., GAUTHIER-LAFAYE F., HOLLIGER P., DAVIS D.W., MOSMANN D.J., LEVENTHAL J.S., RIGALI M. & PARNELL J.**, (1991). Role of organic matter in containment of uranium and fissionogenic isotopes at the Oklo natural reactors. *Nature*, **354**. pp 472-475.
- NAUDET R.**, (1974). Summary Report on the Oklo Phenomenon. French CEA Report, **193**.
- NAUDET R.**, (1977). Quelques remarques sur la recherche et l'identification des réacteurs naturels. Groupe consultatif AIEA sur les réacteurs naturels.
- NAUDET R.**, (1978a). Les remaniements géochimiques dans les minerais des réacteurs d'Oklo. Note interne CEA.
- NAUDET R.**, (1978b). Stabilité géochimique des réacteurs. Synthèse des données concernant la stabilité et les remobilisations de l'uranium et des terres rares. In : Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/25. pp 643-673.

- NAUDET R.**, (1981). Quelques remarques sur les variations de composition du xénon dans le système solaire et sur l'incidence éventuelle de phénomènes du type Oklo. Note interne, CEN Saclay.
- NAUDET R.**, (1991). Des réacteurs nucléaires fossiles. Ed. EYROLLES. 695 p.
- NEGGA H.S.**, (1984). Comportement de l'uranium lors des métamorphismes tardi-hercyniens et alpins dans les massifs des Aiguilles Rouges et Belledonne (Valorcine, Lauzière). Alpes Occidentales. Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Nancy I. 418p.
- NEUILLY M., BUSSAC J., FREJACQUES C., NIEF G., VENDRYES G. & YVON J.**, (1972). Sur l'existence dans un passé reculé d'une réaction en chaîne naturelle de fissions, dans le gisement d'uranium d'Oklo (Gabon). *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, **275**. p. 1847.
- NICHOLS G.**, (1990). FT-IR Microscopy : micro-analysis using infrared spectroscopy, sample preparation and applications. *Scan Time*, **19**. 5 p.
- NIER A.O.**, (1950). A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review*, **77**. pp 789-793.
- NORDSTROM D.K., LINDBLOM S., DENAHOE R.J. & BARTON C.C.**, (1989). Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**. pp 1741-1755.
- NORTHRUP A.**, (1970). The luminescence of calcite: *Rocks and Minerals*, **47**. pp 659-669.
- OCDE-Nuclear Energy Agency**, (1988). Feasibility of disposal of high level radioactive waste into the seabed. OCDE Publications, Paris, vol. **1-8**.
- O' CONNOR J.T.**, (1965). A classification for quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios. *U.S. Geology Survey Prof. Paper*, **525-B**. pp B75-B84.
- OPENSHAW R., PAGEL M. & POTY B.**, (1978). Phases fluides contemporaines de la diagenèse des grès, des mouvements tectoniques et du fonctionnement des réacteurs nucléaires d'Oklo (Gabon). In : Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/9. pp 267-296.
- OVERSBY V.M.**, (1970). The isotopic composition of lead in iron meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **34**. pp 77-88.
- PAGEL M.**, (1975). Détermination des conditions physico-chimiques de la silicification diagénétique des grès de l'Athabasca (Canada) au moyen des inclusions fluides. Note. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, **280**. pp 2301-2304.
- PAUWELS H., FOUILLAC C. & FOUILLAC A.M.**, (1993). Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben : origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **57**. pp 2737-2749.
- PECHER A. & BOULLIER A.M.**, (1984). Evolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique. *Bulletin de Minéralogie*, **107**. pp 139-153.
- PEYCELON H.**, (1995). Oklo, analogue naturel. Reconstitution des circulations fluides anciennes par la géochimie des éléments en traces : du champ proche au champ lointain. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris (EMP-CIG, Fontainebleau). 175 p.
- PIFFELMANN J.P.**, (1975). L'uranium dans le bassin de Franceville. In : Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/33. pp 37-53.
- PHILIPPOT A.C.**, (1995). Etude isotopique, ¹³C et ¹⁸O des minéraux de fractures dans les argilites toarciennes de Tournemire. Mémoire de D.E.A. National d'Hydrologie. 70 p.

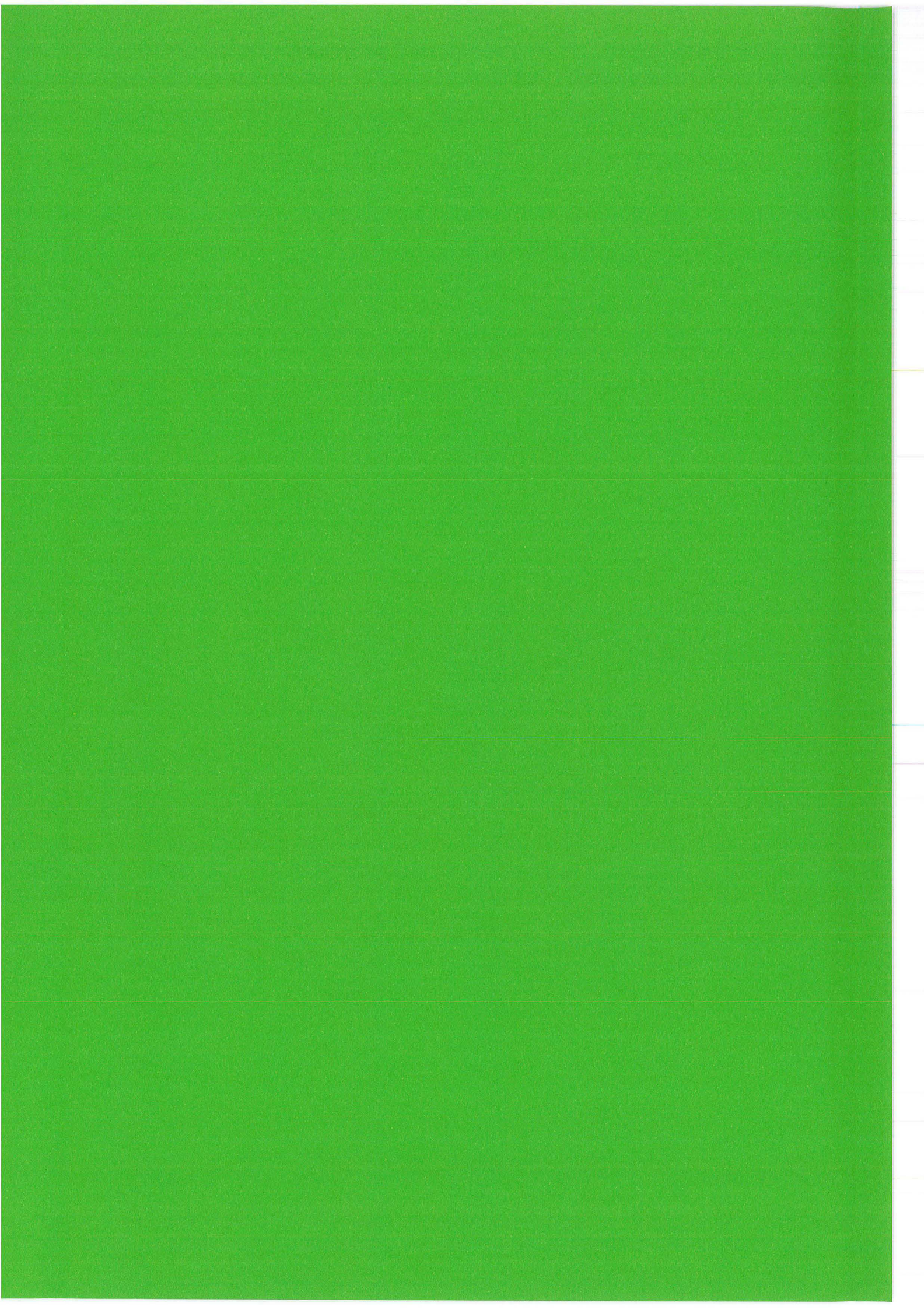
- PIRONON J.**, (1991). Apport des techniques micro-spectroscopiques à l'étude des inclusions hydrocarbonées intracristallines. Thèse de l'Université de Nancy I. 235 p.
- PIRONON J. & BARRES O.**, (1990). Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits : Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **54**. pp 509-518.
- POITRASSON F., CHENERY S. & BLAND D.J.**, (1996). Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **145**. pp 79-96.
- POTTER R.W., CLYNE M.A. & BROWN D.L.**, (1978). Freezing point depression of aqueous sodium-chloride solutions. *Economic Geology*, **73**. pp 284-285.
- POTY B., LEROY J. & JACHIMOVICZ L.**, (1976). Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de la platine microthermométrique CHAIXMECA. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **99**. pp 182-186.
- POUCHOU J.L., & PICHOR F.**, (1984). Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. *La Recherche Spatiale*, **3**. pp167-192.
- POURCELOT L.**, (1997). Les réacteurs de fission naturels du Gabon. Contribution à l'étude des conditions de stabilité d'un site naturel de stockage de déchets radioactifs (2 Ga). Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 209 p.
- PRICE P.B. & WALKER R.M.**, (1963). A simple method for measuring low uranium concentration in natural crystals. *Applied Physical Letters*, **2**. pp 23-25.
- PURDY & JÄGER E.**, (1976). K-Ar ages on rock-forming minerals from the Central Alps. *Mem. Ist. Geol. Mineral. Univ. Padova*, **30**. 32 p.
- RAIMBAULT L.**, (1991). Etude de l'analogie naturel d'Oklo : géochimie des sulfures en tant que paléotraceurs des fluides. Rapport CEA-IPSN-Ecole des Mines, Contrat BC 5738JB. 40 p.
- RAIMBAULT L.**, (1998). Remplissages fissuraux à Okélobondo, données analytiques et interprétations préliminaires. Rapport d'avancement LHM/RD/98/27. Laboratoire Pierre Süe/Ecole des Mines de Paris. Programme "Oklo II" - CEA-IPSN-DPRE-SERGD 40606B079320/SH. 79 p.
- RAIMBAULT L., PEYCELON H. & BLANC P.L.**, (1996). Characterization of near- to far-field ancient migrations around Oklo reaction zones (Gabon), Using minerals as geochemical tracers. *Radiochimica Acta*, **74**. pp 283-287.
- REEDER R.J. & PAQUETTE J.**, (1989). Sector zoning in natural and synthetic calcites. *Sedimentary Geology*, **65**. pp 239-247.
- REYNOLDS R.C.**, (1980). Interstratified Clays Minerals. In: Crystal structure of clays minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society*. Eds. BRINDLEY and BROWN. pp 249-303.
- RHEDE D., WENDT I. & FORSTER H.J.**, (1996). A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb - and Th/Pb - ages of accessory minerals. *Chemical Geology*, **130**. pp 247-253.
- RIBEIRO M.D.A.**, (1999). Estudo litogeoquímico das formações metasedimentares encaixantes de mineralizações em Tras-os-Montes Ocidental, implicações metalogénicas. These, Universidade do Porto. 231 p.
- RICARD P.**, (1993). Etude isotopique des fluides interstitiels et des minéraux de fractures dans les argillites toarciennes de Tournemire (Aveyron). Thèse de l'Université de Paris-Sud-Orsay. 165 p.
- RICHTER D.K. & ZINKERNAGEL U.**, (1981). Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie. *Geologische Rundschau*, **64**. pp 783-807.
- ROBINSON A. & SPOONER E.T.C.**, (1984). Postdepositional modification of uraninite-bearing quartz-pebble conglomerates from the Quirke ore zone, Elliot Lake (Ontario). *Economic Geology*, **79**. pp 297-321.

- ROEDDER E. & BODNAR R.J.**, (1980). Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Annual Review of Earth and Planetary Scientific Letters*, **8**. pp 263-301.
- ROEDDER E.**, (1962). Studies of fluid inclusions. I. Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Economic Geology*, **57**. pp 1045-1061.
- ROEDDER E.**, (1979). Fluid inclusions as sample of ore fluids. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Eds. BARNES and WILEY. pp 684-737.
- ROEDDER E.**, (1981). Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In: *Short course in fluid inclusions, application to petrology*. Eds. HOLLISTER and CRAWFORD. *Mineralogical Association of Canada*, **6**. pp 101-137.
- ROEDDER E.**, (1984). Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America*, **12**. 644 p.
- ROSCOE D.**, (1969). Huronian rocks and uraniferous conglomerates in the Canadian Shield. *Canadian Geological Survey*, **68-40**. 205 p.
- ROTH E. & POTY B.**, (1985). Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, applications. Ed. MASSON. 631 p.
- ROUIRE J. & ROUSSET C.**, (1973, 1980). Causses, Cevennes, Aubrac. Guides Géologiques Régionaux. Ed. MASSON. 190 p.
- ROUZAUD J.N.**, (1979). Etude structurale de matières carbonées associées à des minéralisations uranifères. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université d'Orléans. 108 p.
- ROYER J.J., GERARD B. & LE CARLIER DE VESLUD Ch.**, (1995). Modeling heat and fluid transfers during natural reaction in the Oklo uranium deposit (Gabon). In: *Nuclear Science and Technology - Oklo Working Group*. Report EUR 16098 European Commission.
- RUAU O.**, (1996). Applications de la microspectroscopie IRTF en modes transmission et réflexion spéculaire à la caractérisation chimique des matières organiques. Thèse 3^{ème} cycle de l'INPL, Nancy. 317 p.
- RUBIN J.N., HENRY C.D. & PRICE J.G.**, (1993). The mobility of zirconium and other « immobile » elements during hydrothermal alteration *Chemical Geology*, **110**. pp 29-47.
- RUFFENACH J.C.**, (1978). Les réacteurs naturels d'Oklo : Etude des migrations de l'uranium et des terres rares sur une carotte de sondage et application à la détermination de la date des réactions nucléaires. In: *Les réacteurs de fission naturels*, IAEA (Vienne) TC-119/16. pp 441-472.
- RUFFENACH J.C.**, (1979). Les réacteurs naturels d'Oklo : paramètres neutroniques, date et durée de fonctionnement, migration de l'uranium et des produits de fission. Thèse d'Etat de l'Université de Paris VII. 350 p.
- RUFFENACH J.C., MENES J., LUCAS M., HAGEMANN R. & NIEF G.**, (1975). Analyses isotopiques fines des produits de fission et détermination des principaux paramètres des réactions nucléaires. In: *Le phénomène Oklo*, IAEA (Vienne) SM-204/27. pp 371-385.
- SAVARY V.**, (1995). Histoire thermique et conditions rédox des zones de réactions d'Oklo, Gabon. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université Henri Poincaré, Nancy. 269 p.
- SCHIDLOWSKI M.**, (1981). Uraniferous constituents of the Witwatersrand conglomerates: ore-microscopic observations and implications for the Witwatersrand metallogeny. *Geological Survey*, **1161-N**. 29 p.
- SCHMIDT G.W.**, (1973). Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shalesand sandstones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **57**. pp 321-337.
- SCIAU J.**, (1986). Le Plésiosaure de Tournemire - Causses Recherches, Millau (France), **6**. pp 4-7.

- SCIAU J.**, (1993). Coup d'oeil sur les fossiles des Causses du Primaire au Lias moyen. Association des Amis du Musée de Millau, **2**.
- SCIAU J., CROCHET J.Y. & MATTEI J.**, (1990). Le premier squelette de Plésiosaure de France sur le Causse du Larzac (Toarcien, Jurassique inférieur). *Géobios.*, **23**, 1. pp 111-116.
- SEGURET M. & PROUST F.**, (1965). L'évolution tectonique post-hercynienne de la bordure mésozoïque des Cévennes méridionales entre Alès et Ganges. *Bulletin de la Société Géologique Française*, **7**, t. VII.
- SERE V.**, (1996). Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon): histoire géologique du bassin d'Oklo, une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Paris VII. 226 p.
- SHEPPARD S.M.F.**, (1984). Characterization and isotopic variations in natural waters. *Mineralogical Society of America*, **16**. 570 p.
- SMITH A.G.**, (1964). K-Ar decay constants and age tables. Phanerozoic Time scale. *Geological Society*, **120S**. pp 129-141.
- SMITH H.A. & BARREIRO B.**, (1990). Monazite : U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **105**. pp 602-615.
- STACEY J.S. & KRAMERS J.D.**, (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**. pp 207-221.
- STEINMANN M., STILLE P. & MENGEL K.**, (1999). REE mobility during the corrosion of basaltic dykes in salt formations : a natural analogue for radionuclide behaviour in a salt repository. In: *E.U.G. X*, Strasbourg (France), 28-31 March 1999, *Terra Abstracts*, **10**. p. 520.
- STERNER S.M., HALL D.L. & BODNAR R.J.**, (1988). Synthetic fluid inclusions. **V**: Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **52**. pp 989-1005.
- STORZER D. & SELO M.**, (1985). Chrono-thermométrie par traces de fission : une perspective nouvelle pour la prospection pétrolière. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **40**. pp 301-321.
- TCHIBENA-MAKOSSO J.P.**, (1982). Effets sur l'encaissant des réactions de fissions naturelles d'Oklo (Gabon). Evolution minéralogique des phyllosilicates et bilans géochimiques. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 96 p.
- TEN HAVE T. & HEIJNEN W.**, (1985). Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks: an experimental approach. *Geologie en Mijnbouw*, **64**. pp 297-310.
- THÖNI M.**, (1985). Die Rb/Sr kleinbereichs-isochronenmethode, ein unverlässliches instrument zur datierung geologischer ereignisse in polymetamorphen gebieten. Thèse d'habilitation de l'Université de Vienne (Autriche). 195 p.
- TISSOT B.P. & WELTE D.H.**, (1978). Petroleum formation and occurrence. Ed. Springer Verlag. 538 p.
- TRUMPY D.M.**, (1983). Le Lias moyen et supérieur des grands Causses et de la région de Rodez: contributions stratigraphiques, sédimentologiques et géochimiques à la connaissance d'un bassin à sédimentation marneuse. Cahier de l'Université de Pau 1983, **19**.
- VACHETTE M.**, (1964). Ages radiométriques des formations cristallines d'Afrique Equatoriale (Gabon, République centrafricaine, Tchad, Moyen Congo). Annexe de la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont-Ferrand, **25**. *Fascicule de Géologie Minière*, **8**. pp 31-38.
- VANDENBROUCKE M., ROUZAUD J.N. & OBERLIN A.**, (1978). Etude géochimique de la matière organique insoluble (kérogène) du minerai uranifère d'Oklo et de schistes apparentés du Francevillien. In: Les réacteurs de fission naturels, IAEA (Vienne) TC-119/10. pp 307-332.
- VAN KREVELEN D.W.**, (1961). Coal. Ed. Elsevier.

- VELDE B.**, (1984). Electron microprobe analysis of clay minerals. *Clay Minerals*, **19**. pp 243-247.
- VIDAL Ph.**, (1968). La méthode K-Ar dans la datation des séries sédimentaires, application aux sédiments du bassin de Franceville. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 55 p.
- WALTON R.D. & COWAN G.A.**, (1975). Relevance of nuclide migration at Oklo to the problem of geologic storage of radioactive waste. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/1. pp 499-507.
- WEBER F.**, (1968). Une série précambrienne du Gabon: le Francevillien, sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux. *Mémoire du Service de Cartographie Géologique d'Alsace Lorraine*, **28**.
- WEBER F.**, (1969). Une série précambrienne du Gabon: le Francevillien, sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux. Thèse d'état de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 328 p.
- WEBER F. & BONHOMME M.**, (1975). Données radiochronologiques nouvelles sur le Francevillien et son environnement. In: Le phénomène Oklo, IAEA (Vienne) SM-204/16. pp 17-33.
- WEISBROD A.**, (1984). Utilisation des inclusions fluides en géothermométrie. *Société Française de Minéralogie et Cristallographie*. Thermométrie et barométrie géologique **2**. pp 416-459.
- WEISBROD A., POTY B. & TOURET J.**, (1976). Les inclusions fluides en géochimie pétrologie: tendances actuelles. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, **90**. pp 140-152.
- WOOD S.A & WILLIAMS-JONES A.E.**, (1994). The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chemical Geology*, **115**. pp 47-60.
- YARDLEY B.W.D., BANKS D.A., BOTTRELL S.H. & DIAMOND L.W.**, (1993). Post-metamorphic gold-quartz veins from NW Italy: the composition and origin of the ore fluid. *Mineralogical Magazine*, **57**. pp 407-422.
- ZHANG Y.G. & FRANTZ J.D.**, (1987). Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, **64**. pp 335-350.

ANNEXES ANALYTIQUES



ANNEXE ANALYTIQUE

I: Méthodes d'analyse pétrographique des phases solides

Introduction

Des études pétrographiques, chimiques et isotopiques ont été réalisées sur l'ensemble des lames minces ou épaisses polies et orientées, des esquilles extraites manuellement des fissures ainsi que sur des échantillons de roche encaissante grâce à l'utilisation de différentes techniques d'analyse. Ce chapitre présente ces techniques analytiques et leurs conditions d'utilisation.

I:1. Description macroscopique des échantillons

Les diverses roches encaissant ou non des fractures ont été caractérisées en suivant à chaque fois un certain nombre de points essentiels dont la liste est donnée ci-dessous :

- granulométrie
- orientation de la fracture par rapport au litage
- couleur
- oxydation
- litage
- type de contact avec la fracture
- altérations
- présence de matière organique
- taille des galets de quartz
- pendage approximatif
- minéralogie
- taille des cristaux
- altérations

Les **remplissages fissuraux** ont été caractérisés de la façon suivante : à chaque terme tectonique est associé un terme pour la taille du remplissage :

- un filon de puissance supérieure à 2 cm correspondant à une fracture,
- un filonnet de puissance comprise entre 2 mm et 2 cm correspondant à une fissure,
- un microfilonnet de puissance inférieure à 2 mm correspondant à une microfissure.

I:2. Microscopie optique

Des sections ont été taillées perpendiculairement aux fractures pour les échantillons de Tournemire, dans un plan horizontal pour les échantillons orientés d'Oklo-Okélobondo, verticalement en demi-carottes et horizontalement en rondelles pour Bangombé.

L'observation des lames minces, polies et orientées, à l'aide d'un microscope optique Ortholux II Plan Leitz, en lumière transmise, naturelle (LN) et lumière polarisée et analysée (LPA) et en lumière réfléchie (LR) et lumière réfléchie analysée (LRA), permet de définir les différentes phases minérales présentes dans les fissures et dans la roche encaissante (succession et nature minéralogique des altérations au niveau des épontes et des néoformations dans les fractures). Elle permet aussi de localiser et de décrire les inclusions fluides, de caractériser leur agencement, leur forme et leur taille grâce à l'utilisation d'un objectif à fort grossissement (x80). Les lames étant orientées, les plans d'inclusions fluides ont pu être discrétisés par directions.

I:3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier les cristallisations fragiles et de très petite taille à la surface des fractures et dans les cavités géodiques, des fragments de roche ont été détachés mécaniquement des fractures et ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) après avoir subi une métallisation au carbone. La minéralogie, les morphologies des cristaux seront abordés ainsi que les critères de chronologie entre ces cristaux. Les lames minces, polies et orientées, métallisées au carbone ont été aussi examinées au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation a été réalisée sur un appareil Hitachi S-2500 du Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I avec l'aide technique de M. KOHLER.

L'identification des différentes phases minérales étant parfois délicate en microscopie optique, l'utilisation du MEB, permettant de localiser les minéraux rapidement et de savoir ce qu'ils contiennent, s'est avérée plus judicieuse. Son principe est basé sur le balayage de la surface de la lame mince par un faisceau électronique. Lorsque le faisceau d'électrons atteint la surface de l'échantillon, il se produit, dans un petit volume de quelques μm^3 , des interactions donnant lieu à plusieurs types d'émissions électroniques et radiatives (*Figure A-1*) :

- **émission d'électrons secondaires de faible énergie ($5 < E_s < 200 \text{eV}$)** : elle n'est pas caractéristique de la cible. Elle permet de caractériser la surface de l'échantillon. Si l'échantillon présente des irrégularités, l'image aura un contraste topographique lié à la variation du courant d'émission secondaire.

- **rétrodiffusion d'électrons d'énergie équivalente à l'énergie du faisceau primaire ($E_r = E_o$)** : elle est fonction du numéro atomique moyen (Z) du volume balayé et de E_o . Un contraste à l'écran apparaît entre les composés de Z faible, sombres, et les composés de Z élevé, clairs. L'image obtenue apporte des renseignements qualitatifs sur la composition et sur des différentes phases minérales présentes dans la plage analysée. Le mode par électrons rétrodiffusés peut être utilisé, par exemple pour une recherche systématique des phases de Z élevé.

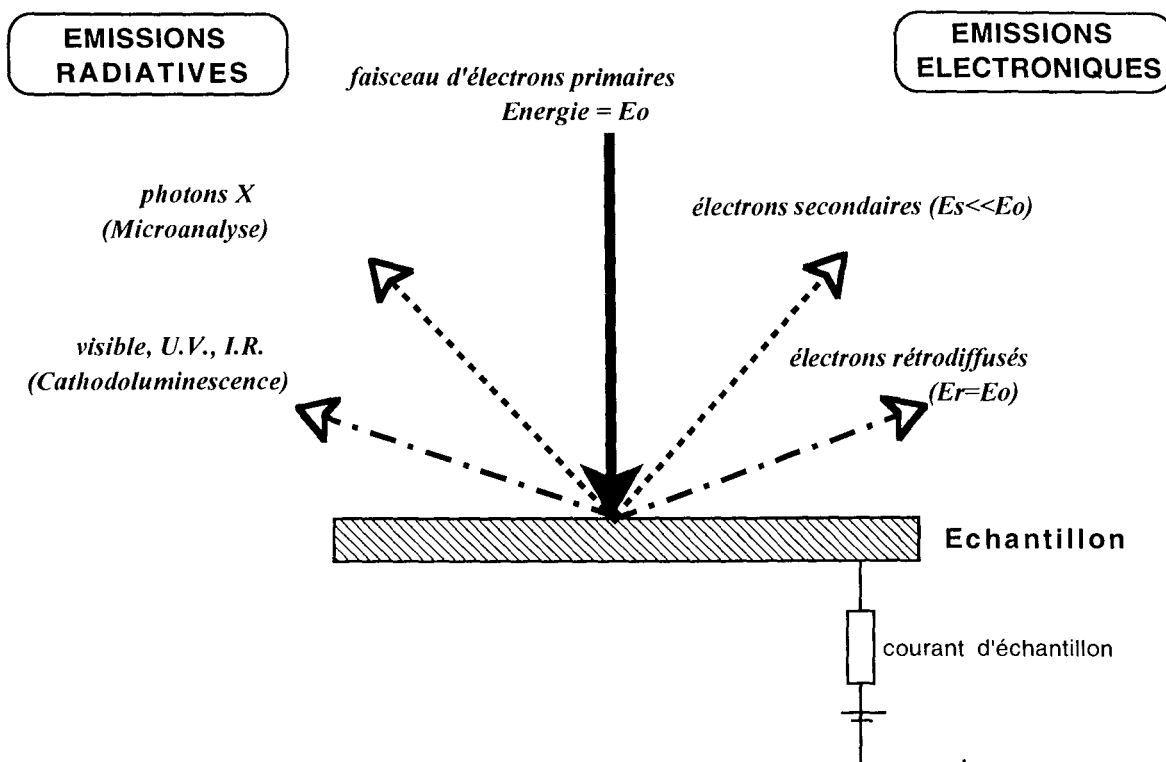


Figure A-1 : Principales émissions secondaires produites par un faisceau d'électrons bombardant une surface d'échantillon.

- **rayonnement X** : le MEB peut être couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie qui détecte les photons X grâce à un semi-conducteur (Si-Li). Le spectromètre a une résolution faible. Il permet de réaliser des analyses ponctuelles qualitatives des phases minérales. Les spectres obtenus montrent l'intensité relative des raies d'émission caractéristiques (raies K, L, M) des éléments chimiques constitutifs de la phase analysée entre 0 et 15 KeV. Le seuil de détection du spectromètre est de l'ordre de 0,5%.

I:4. Microscopie en cathodoluminescence (CL)

L'observation des 20 lames minces des échantillons de Tournemire en CL a permis une meilleure identification des différents remplissages de fractures au niveau de leurs relations spatiales et des différentes phases de croissance des cristaux. L'observation a été réalisée sur un appareil Technosyn 8200MKII de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI avec l'aide technique de M. BLANC. L'utilisation de cet appareil de CL à cathode froide couplé à un microscope optique (grossissement *10 ou *5) a permis d'étudier les couleurs de luminescence par photographie. Les observations ont été réalisées sur lames minces non couvertes, sous une pression de 0,01 à 0,05 torr, à un voltage de 18 kV. Des photomicrographies ont été prises sur des pellicules couleurs de 1600ASA avec des temps de pose variant de 10 secondes à 1 minute.

Ce type d'appareil de cathodoluminescence est très utile à l'étude des carbonates car il permet de visualiser très rapidement les différents tons de jaune-rouge-orange-marron caractéristiques de leur luminescence.

I:4:1. Principe

La cathodoluminescence est une excitation électronique générée et accélérée dans un tube cathodique. La profondeur de pénétration des électrons dans le cristal n'est pas grande (0,002-0,003 mm pour des électrons avec une énergie de 10^{-20} kV). La brillance de la CL est proportionnelle au voltage et à l'ampérage, mais l'augmentation du voltage est limitée par la destruction de l'échantillon sous le bombardement électronique

Un échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons énergétique et répond par une émission lumineuse de longueurs d'onde variables. La longueur d'onde et l'intensité caractérise le minéral et la distribution de certaines impuretés incluses dans celui-ci. On obtient de nouvelles informations, plus précises, mettant en évidence certaines choses que la plupart des microscopies optiques ou électroniques classiques ne sont pas capables de voir. Il faut préciser que cette méthode est couplée à un MEB et à un système d'imagerie couleur.

La cathodoluminescence ne constitue qu'un des phénomènes engendré par le faisceau électronique ; on peut citer la production d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ou de RX alors que la majeure partie de l'énergie entraîne le chauffage de l'échantillon. Chaque mécanisme se produit pour une énergie donnée c'est à dire pour une profondeur donnée. La cathodoluminescence qui nécessite le moins d'énergie caractérisera par conséquent les couches les plus "profondes" atteintes par le faisceau soit de l'ordre de 1-2 μm pour une énergie de 10 à 20 KeV. L'émission de lumière peut être plus ou moins absorbée avant sa sortie à la surface de l'échantillon. Le processus mis en jeu dans le matériau est l'excitation d'un électron de l'état de base vers un état excité, suivie d'une désexcitation vers l'état de base accompagnée par l'émission d'un photon. La radiation émise est observée le plus fréquemment dans le spectre visible mais peut l'être aussi dans l'UV et dans l'IR. Les électrons superficiels ou de valence sont les électrons responsables de la luminescence ; les électrons des couches plus profondes peuvent être aussi excités mais l'énergie nécessaire correspond à une radiation dans le domaine des RX et non dans le spectre visible comme les électrons superficiels. La brillance de la CL est proportionnelle à l'intensité et à la tension mais leur augmentation est limitée car elle entraîne la détérioration de l'échantillon. La luminescence peut être intrinsèque i.e. caractéristique du réseau cristallin ; elle résulte alors de la recombinaison directe d'électrons et de trous entre bande de valence et bande de conduction. La CL intrinsèque d'un minéral peut être rehaussée par plusieurs phénomènes : non stoechiométrie, imperfections structurales, impuretés (MARSHALL, 1988). La CL extrinsèque est liée à la présence d'ions activateurs : l'excitation et l'émission apparaissent comme le résultat de transition entre les

niveaux de l'ion activateur sans participation des bandes de valence et de conduction (*Figure A-2*). L'échantillon bombardé répond donc en émettant de la lumière à différentes longueurs d'onde. Les longueurs d'onde et les intensités d'émission caractérisent le minéral et/ou les impuretés qu'il contient. Pour MARSHALL (1988), certains éléments doivent être présents dans le minéral pour augmenter la CL et sont appelés activateurs ; d'autres, à l'inverse sont inhibiteurs de la CL.

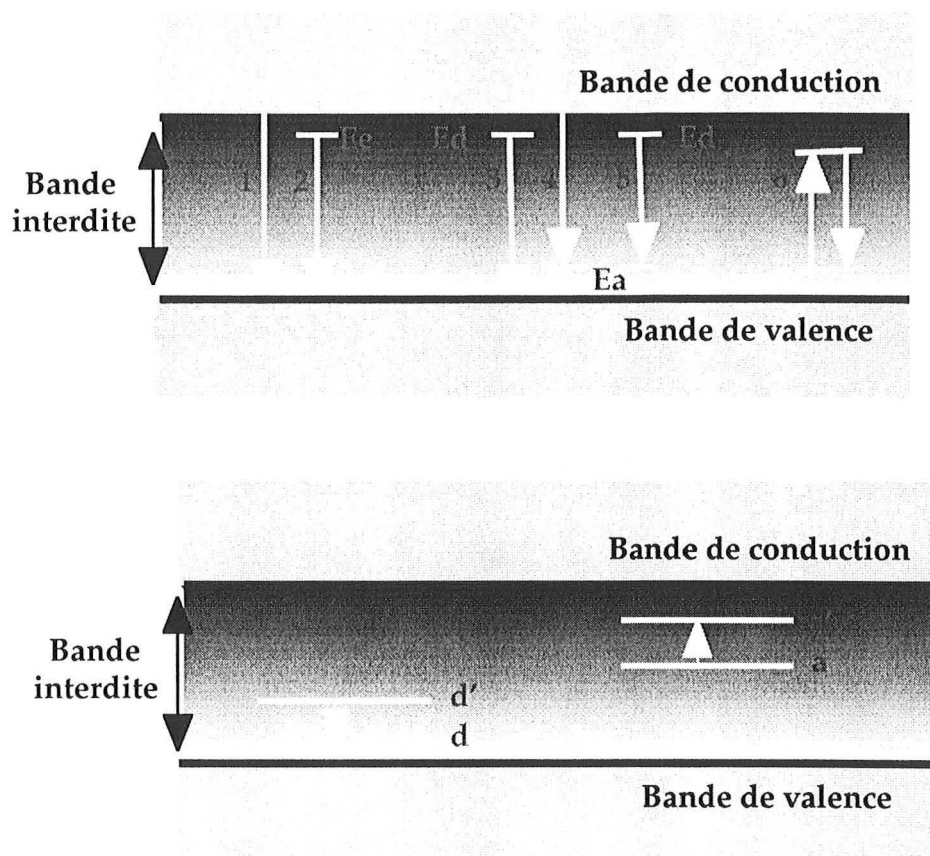


Figure A-2 : (A) Diagramme schématique des transitions relatives entre la bande de valence et la bande de conduction. (B) Positions dans la bande interdite du centre à électron et du centre à trou.

E_e : énergie de l'exciton ; E_a : énergie de l'accepteur d'électron ; E_d : énergie du donneur d'électron.

1 à 2 : luminescence intrinsèque : 1 : transition interbande et 2 : exciton.

3 à 6 : luminescence extrinsèque : 3, 4 et 5 : centres colorés et 6 : activateurs.

d : centre à électron ; a : centre à trou.

I:4:2. Caractéristiques et origine de la cathodoluminescence des calcites

Les carbonates révèlent une fréquente émission lumineuse. Les activateurs les plus importants sont Mn^{2+} et Pb^{2+} et les inhibiteurs les plus importants sont Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} (PIERSON, 1981 ; AMIEUX, 1982 ; FAIRCHILD, 1983 ; TEN HAVE and HEIJNEN, 1985 ; MARSHALL, 1988 ; DROMGOOLE and WALTER, 1990). La couleur de CL de la calcite est en

général décrite comme une combinaison de couleurs jaune, orange et rouge (MARSHALL, 1988) et occasionnellement certains cristaux peuvent montrer une faible CL bleue qui peut être d'origine intrinsèque (lacune, centre, Mn interstitiel). Dans la calcite, l'activation apparaît entre 0,02% (PIERSON, 1981) et 0,06% poids de MnCO_3 . Le Mn et le Fe n'ont pas d'effets luminescents si ils sont maintenus ou adsorbés à la surface des carbonates sous forme d'une phase oxyde bien individualisée.

Les différences observées pour l'activation par le Mn peuvent être dues à des sites variants, à des états d'oxydation différents ou à la présence d'éléments en traces agissant comme activateurs. Les différences observées pour l'inhibition peuvent être liées à la présence de quantités variables de Fe^{3+} (plus inhibant que Fe^{2+} , MARFUNIN, 1979). AMIEUX (1982) pense que la CL dépend de Mn, de Fe mais aussi du rapport Fe/Mn. En effet, lorsque Mn est seul présent, la CL de la calcite varie du jaune à l'orange au rouge ; alors qu'elle varie du jaune au marron au noir lorsque le Mn est accompagné d'une augmentation de la teneur en Fe. La couleur de la CL est également liée à l'état d'oxydation : en effet, en l'absence d'inhibiteur, une valence de Mn inférieure à 2 donne une CL jaune alors qu'une valence supérieure à 2 donne une CL orange à rouge. En présence d'inhibiteur, la couleur évolue du jaune au marron au noir lorsque le milieu passe de réducteur (Fe^{2+}) à oxydant (Fe^{3+}). Ces couleurs de luminescence apportent donc une information sur la présence des principaux éléments activateurs et inhibiteurs de la luminescence, respectivement Mn et Fe. Les variations des couleurs de CL ne traduisent pas seulement une variation de concentration ou de nature des cations mais elles expriment aussi parfois une variation des paramètres physico-chimiques tels que les changements des conditions d'oxydoréduction. Les teneurs des calcites en calcium, magnésium, manganèse, fer et strontium dosés à la microsonde électronique sont directement liées à celles de la solution à partir de laquelle le carbonate a précipité, mais aussi à des incorporations pouvant varier selon les faces du cristal. La variation de ces teneurs, notamment celles de Mn et Fe, appréhendée dans un premier temps en CL par l'enregistrement des couleurs de luminescence, renseigne sur l'existence de milieux de précipitation variables.

Les figures de CL observées dans la calcite sont communément des successions de zones, ou bandes étroites possédant chacune leurs propres caractéristiques de luminescence et d'intensité. L'arrangement concentrique de ces zones correspond aux différentes étapes de croissance du cristal (PIERSON, 1981). Les limites nettes entre les zones sont des "lignes temps" (CARPENTER and OGLESBY, 1976) et permettent des corrélations. Ces arrangements indiquent la distribution spatiale des activateurs et des inhibiteurs à chaque phase de croissance (OGLESBY, 1976) et l'histoire géochimique des fluides peut ainsi être définie par les caractéristiques de CL. MEYER (1974) a ainsi développé le concept de stratigraphie de ciment en corrélant les couleurs de CL sur de larges distances afin de délimiter des schémas de cimentation régionale. Il faut cependant être très prudent dans l'interprétation de cette stratigraphie en terme de fluide ; en effet, les zonations reflètent bien une incorporation de Mn^{2+} différentielle durant la croissance mais celle-ci peut être

due à un changement de concentration en Mn dans le fluide comme à un changement du taux de croissance indépendant de la teneur en Mn du fluide (TEN HAVE and HEIJNEN, 1985). DROMGOOLE and WALTER (1990) ont montré que les effets de la température et du taux de précipitation sur les coefficients de distribution de Mn et de Fe peuvent produire des variations de composition de la calcite provoquant la zonation CL mais ils sont probablement peu responsables des variations majeures observées dans les ciments naturels. Le mécanisme le plus souvent évoqué pour faire varier les teneurs en Fe et en Mn dans la calcite est le changement des conditions d'oxydoréduction (FRANK *et al.*, 1982). Pour de forts potentiels oxydants, le fer est sous forme trivalente et le Mn sous forme tri ou tétravalente. Ils ne peuvent donc pas entrer dans les structures des carbonates qui ne sont donc pas luminescents. Pour des Eh un peu plus faibles, Mn^{2+} peut remplacer Ca^{2+} , mais le fer, toujours trivalent reste en solution : le carbonate a une CL brillante. Dans des conditions plus réductrices, Fe^{2+} peut se substituer à Ca^{2+} : la CL sera faible (FRANK *et al.*, 1982). Les variations de CL ne traduisent donc pas seulement une variation de concentration ou de nature des cations mais elles expriment aussi parfois une variation des paramètres physico-chimiques (AMIEUX, 1982).

I:5. Microsonde électronique

Les analyses ponctuelles de composition chimique des différentes phases ont été réalisées sur une microsonde électronique Cameca SX50 (*Figure A-3*) du Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I avec l'aide technique de MMs. CLAUDE et PODOR ainsi que de Mme BARDA. Les différents minéraux ont été analysés sur des lames minces polies, métallisées au carbone par un système en dispersion de longueur d'onde. Les conditions analytiques dépendent des éléments à analyser et de la roche encaissante. En effet, elles prennent en compte les teneurs probables en éléments et la plus ou moins grande stabilité du minéral sous le faisceau électronique.

L'analyse se fait en comparant l'intensité émise en un point choisi du minéral à celle émise par un témoin de composition chimique connue dans les mêmes conditions. L'erreur relative σ (en %), établie statistiquement, pour chaque élément dosé est donnée par :

$$\sigma(\%) = 100 * \sqrt{(pk - bg) / (pk - bg)}$$
 avec pk = intensité de la raie d'émission de l'élément (coups par seconde) et bg = bruit de fond (coups par seconde). Le seuil de détection est déterminé à partir de la relation : $pk = bg + 3\sqrt{bg}$

I:5:1. Analyse des teneurs en éléments majeurs des calcites

Pour l'analyse des carbonates fissuraux et interstitiels d'Oklo et de Tournemire, le courant primaire utilisé est de 10 nA pour une tension d'accélération de 15 kV. La surface d'échantillon excitée par le faisceau d'électrons est de $6 \mu\text{m}^2$. Les conditions analytiques sont présentées dans le *Tableau A-1*. Les formules structurales des carbonates ont été calculées sur la base de 3 oxygènes.

<i>Eléments</i>	<i>Standards utilisés pour calibrer les mesures</i>	<i>Temps de comptage (en secondes)</i>	<i>Seuil de détection (en ppm)</i>
Ca	Wollastonite	8	750
Mg	Olivine	20	170
Fe	Hématite	20	110
Mn	MnTiO ₃	100	130
Sr	Calcite	20	1300

Tableau A-1 : Paramètres instrumentaux des analyses réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base de 20 points pris au hasard sur les 360 analyses effectuées à Tournemire et 121 analyses effectuées à Oklo.

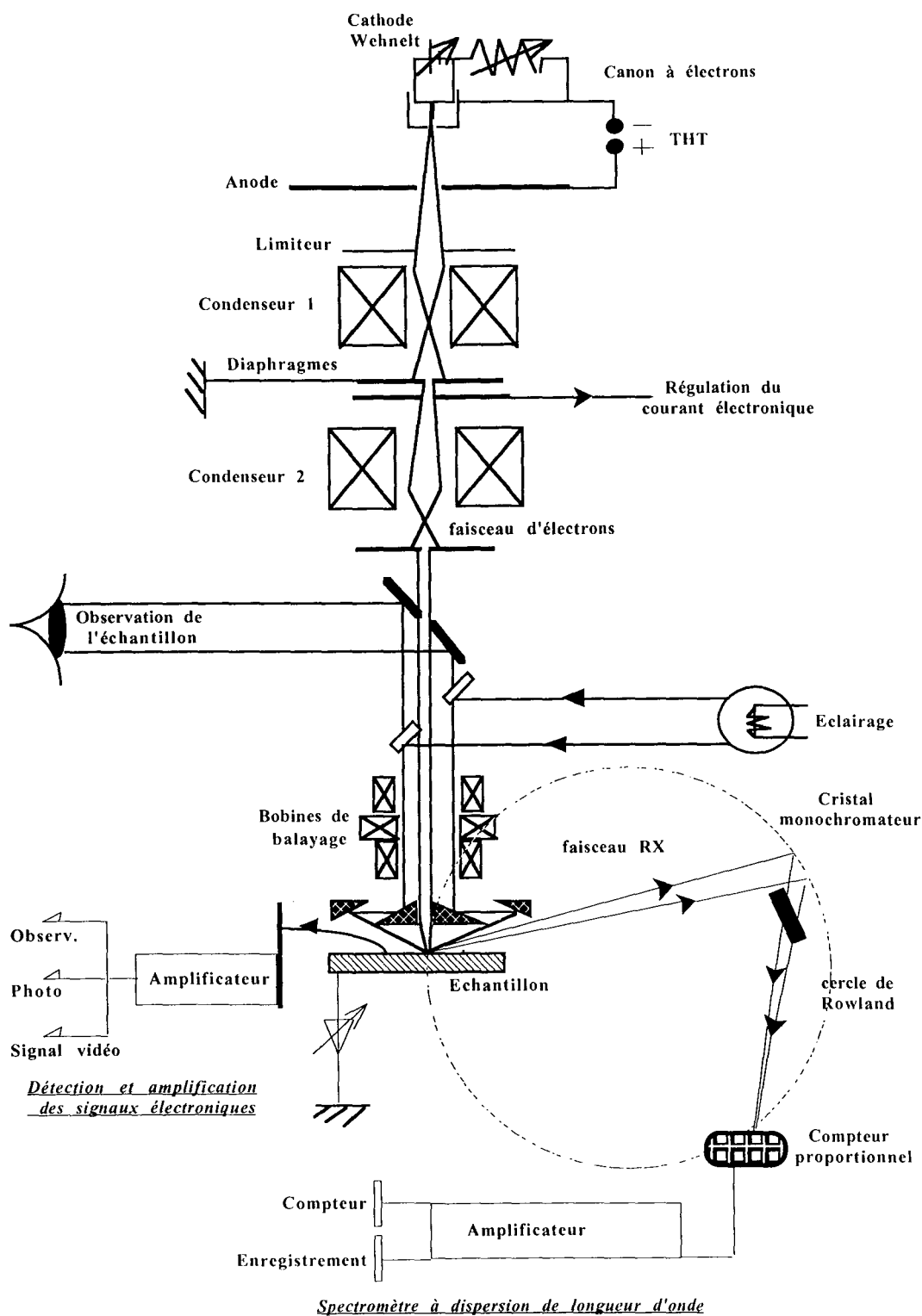


Figure A-3 : Schéma de principe de la microsonde électronique Cameca SX50.

I:5:2. Analyse des teneurs en éléments majeurs et en traces des monazites

Pour l'analyse des monazites des grès silicifiés du bassin de Franceville, le courant primaire utilisé est de 20 nA pour les éléments majeurs et 100 nA pour les éléments en traces, respectivement pour une tension d'accélération de 20 kV et de 30 kV. La surface d'échantillon excitée par le faisceau d'électrons est de $6 \mu\text{m}^2$. Les conditions analytiques sont présentées dans le *Tableau A-2*.

<i>Eléments</i>	<i>Standards utilisés pour calibrer les mesures</i>	<i>Temps de comptage (en secondes)</i>	<i>Seuil de détection (en ppm)</i>
Si	Orthose	60	20
P	KTiPO ₄	10	130
Ca	Wollastonite	20	40
Y	Grenat	60	40
La	LaRu ₂ Ge ₂	10	400
Ce	CeRu ₂ Ge ₂	10	200
Pr	PrRu ₂ Ge ₂	10	430
Nd	NdRu ₂ Ge ₂	10	430
Sm	SmRu ₂ Ge ₂	20	80
Eu	EuRu ₂ Ge ₂	40	70
Gd	GdRu ₂ Ge ₂	20	120
Tb	TbRu ₂ Ge ₂	30	40
Dy	DyRu ₂ Ge ₂	30	50
Ho	HoRu ₂ Ge ₂	30	70
Er	ErNi ₂ Si ₂	30	50
Tm	TmNi ₂ Si ₂	30	-
Yb	YbCo ₂ Si ₂	30	10
Lu	LuNi ₂ Si ₂	30	10
Pb	PbS	80	100
Th	ThO ₂	80	50
U	UO ₂	80	70

Tableau A-2 : Paramètres instrumentaux des analyses des monazites réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 87 analyses.

I:5:3. Analyse des teneurs en éléments majeurs et en traces des zircons

Pour l'analyse des zircons des grès silicifiés du bassin de Franceville, le courant primaire utilisé est de 10 nA pour les éléments majeurs et 100 nA pour les éléments en traces, respectivement pour une tension d'accélération de 20 kV et de 30 kV. La surface d'échantillon excitée par le faisceau d'électrons est de $6 \mu\text{m}^2$. Les conditions analytiques sont présentées dans le *Tableau A- 3*.

<i>Eléments</i>	<i>Standards utilisés pour calibrer les mesures</i>	<i>Temps de comptage (en secondes)</i>	<i>Seuil de détection (en ppm)</i>
Na	Albite	60	30
Mg	Olivine	30	30
Al	Albite	20	10
Si	Zircon	10	60
P	RbTiPO ₄	20	30
S	SrSO ₄	10	430
Ca	Wollastonite	10	60
Ti	MnTiO ₃	20	700
Mn	MnTiO ₃	20	200
Fe	Hématite	10	200
Rb	RbTiPO ₄	60	40
Sr	SrSO ₄	60	-
Y	Grenat	60	40
Zr	Zircon	10	300
Ba	Hyalophane	10	140
Nd	NdRu ₂ Ge ₂	60	50
Sm	SmRu ₂ Ge ₂	80	50
Gd	GdRu ₂ Ge ₂	80	250
Yb	YbCo ₂ Si ₂	80	10
Hf	Hf pur	30	90
Pb	PbS	50	170
Th	ThO ₂	50	100
U	UO ₂	50	100

Tableau A- 3 : Paramètres instrumentaux des analyses des zircons réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 128 analyses.

I:5:4. Analyse des teneurs en éléments majeurs et en traces des hydroxyapatites fissurales

Pour l'analyse des hydroxyapatites des géodes à quartz-hydroxydes de fer des veines à quartz dans les grès du bassin de Franceville, le courant primaire utilisé est de 20nA pour une tension d'accélération de 20 kV. La surface d'échantillon excitée par le faisceau d'électrons est de 6 μm^2 . Les conditions analytiques sont présentées dans le *Tableau A-4*.

<i>Eléments</i>	<i>Standards utilisés pour calibrer les mesures</i>	<i>Temps de comptage (en secondes)</i>	<i>Seuil de détection (en ppm)</i>
F	Apatite F	10	9000
Na	Albite	30	500
Al	Albite	5	400
Si	Orthose	30	250
P	Apatite Cl	5	500
Cl	Apatite Cl	15	400
Ca	Apatite Cl	5	700
Ti	MnTiO ₃	30	300
Mn	MnTiO ₃	30	800
Fe	Hematite	30	800
Sr	SrSO ₄	30	800
Y	Garnet	30	400
Ba	Hyalophane	5	1000
La	LaPO ₄	30	500
Ce	CePO ₄	30	500
Pr	PrRu ₂ Ge ₂	30	1300
Nd	NdRu ₂ Ge ₂	30	700
Sm	SmRu ₂ Ge ₂	30	700
Eu	EuRu ₂ Ge ₂	30	700
Gd	GdRu ₂ Ge ₂	30	700
Pb	PbCrO ₄	5	2000
Th	Thorianite	30	600
U	Uraninite	30	800

Tableau A-4 : Paramètres instrumentaux des analyses des hydroxyapatites réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 3 analyses.

I:5:5. Analyse des teneurs en éléments majeurs des phyllites détritiques et fissurales

Pour l'analyse des phyllites dans les grès du bassin de Franceville, le courant primaire utilisé est de 20nA pour une tension d'accélération de 20 kV. La surface d'échantillon excitée par le faisceau d'électrons est de 6 μm^2 . Les conditions analytiques sont présentées dans le *Tableau A-5*.

<i>Eléments</i>	<i>Standards utilisés pour calibrer les mesures</i>	<i>Temps de comptage (en secondes)</i>	<i>Seuil de détection (en ppm)</i>
Na	Albite	60	90
Mg	Olivine	30	180
Al	Albite	20	60
Si	Orthose	10	180
K	Orthose	10	110
Ca	Wollastonite	10	250
Ti	MnTiO ₃	20	270
Mn	MnTiO ₃	20	700
Fe	Hématite	10	1500
Rb	RbTiPO ₄	60	600

Tableau A-5 : Paramètres instrumentaux des analyses des phyllites réalisées à la microsonde électronique. Le seuil de détection est calculé sur la base des 27 analyses effectuées.

Les formules structurales ont été calculées sur la base de 11 oxygènes pour la série micas-smectite, 14 oxygènes pour la chlorite et kaolinite (formule sur une demi-maille). Tout le silicium est affecté au tétraèdre et celui-ci est complété à 4 par de l'aluminium; les autres éléments Fe, Mg, Ti, Mn et Al restant, à l'octaèdre et Na, K, Ca à la couche interfoliaire.

• Traitement des données

Ces analyses ont été projetées dans des diagrammes cristallochimiques afin de caractériser le chimisme des différentes phases argileuses :

- **2R³-MR³-3R²** (VELDE, 1984) permettant de représenter la composition minéralogique des minéraux argileux et de déterminer leur composition. Les pôles sont définis par :

$$\text{MR}^3 = \text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca} \text{ (pôle des feldspaths alcalins associés aux argiles)}$$

$$2\text{R}^3 = (\text{Al} + \text{Fe}^{3+} - \text{MR}^3) / 2 \text{ (pôle kaolinite - pyrophyllite)}$$

$$3\text{R}^2 = (\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) / 3 \text{ (pôle serpentine - talc)}$$

- $2Al^6 - Al^4 - 1-MR^3$ (HOWER and MOWATT, 1966) permettant de représenter la composition minéralogique des minéraux argileux et de déterminer leur composition.
- $Fe/(Fe+Mg) = f(Si)$ (FOSTER, 1962) permettant une classification des chlorites.

I:6. Cartographie de la distribution en uranium dans les argilites et les filonnets carbonatés de Tournemire par traces de fission induite

La technique utilisée est celle du détecteur externe (PRICE and WALKER, 1963) fondée sur l'enregistrement des produits résultants de la fission induite de l'isotope 235 de l'uranium.

Elle permet d'étudier la répartition de l'uranium dans une roche, même dans des zones où la teneur est très faible (environ 1 ppb), d'évaluer cette teneur quand la répartition est homogène et de visualiser les zones de plus forte rétention (fissures, joints de grains, phases minérales spécifiques, ...). Elle consiste donc à analyser les traces de fission dans un détecteur auxiliaire juxtaposé à l'échantillon au moment de l'irradiation. Le nombre de traces de fission induite est effectivement proportionnel à la concentration en uranium, ce qui permet une cartographie précise de sa distribution, chaque trace se formant au voisinage immédiat de la réaction nucléaire (fission de noyaux de l'isotope 235 de l'uranium) provoquée par l'irradiation (flux de neutrons thermiques). Des morceaux de lames épaisses montrant les filonnets carbonatés dans les argilites de Tournemire ont été sélectionnés. Sur les 2 faces, un détecteur externe (kapton) a été appliqué. On a monté ainsi 13 échantillons en y intercalant 4 pastilles de verre très pur pour charpenter le cylindre formé (*Figure A-4*). Le détecteur externe est une feuille de Kapton. L'irradiation a été réalisée dans le réacteur Orphée (Canal P1) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Saclay. Les caractéristiques techniques de ce réacteur sont très bien connues (MEYER, 1990). La durée d'irradiation a été fixée à 8 minutes avec un flux égal à $1,3 \cdot 10^3 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. L'activité au défournement est inférieure à 100 pCi ce qui nécessite une période de décroissance de 15 jours avant la révélation des traces.

Les fragments de fission, formés pendant l'irradiation, sont enregistrés dans le détecteur externe sous forme de traces latentes. Les traces ont été révélées par de l'eau de Javel à ébullition pendant 8 minutes. Elles ont ensuite été examinées avec un microscope Olympus à fort grossissement et à sec. On obtient ainsi l'image de la répartition de l'uranium suivant les différentes phases minérales des filonnets carbonatés et des argilites de Tournemire.

I:7. Séparation des cristaux des fissures

Pour réaliser des études précises des contributions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ ou $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), une préparation des phases minérales pures, adaptée à chaque matériau s'est avérée nécessaire, car la présence d'un ou plusieurs contaminants peut aboutir à des compositions isotopiques erronées et, par voie de conséquence, à des interprétations non valides.

Irradiation dans le réacteur Orphée - Canal P1

Temps d'irradiation : 8 min

Nature des matériaux

Pastille entourée d'un film adhésif et constituée de :

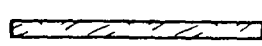


-  Echantillons (lames épaisses d'argilites et de filonnets carbonatés)
-  Cale en verre très pur
-  Détecteur (kapton)

Schéma de la pastille

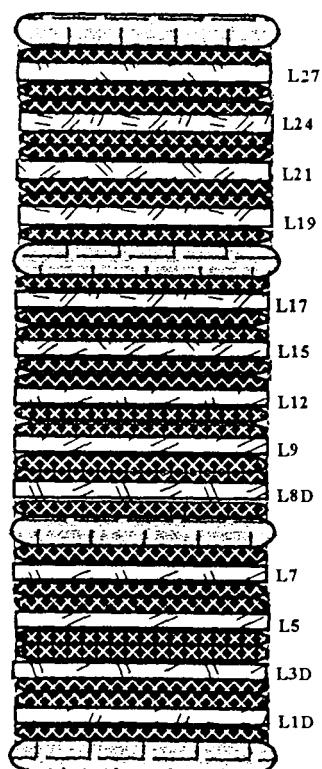


Figure A-4 : Schéma du montage réalisé pour l'irradiation.

I:7:1. Extraction des cristaux de calcite des fissures de Tournemire

Une extraction manuelle de morceaux de calcite a été réalisée sur chaque type de fissures et fractures, autant que possible, pour chaque carotte. Les nombreux grains ou plaquettes de calcite obtenus présentent des inclusions très fines d'argiles et d'autres minéraux issus de la roche encaissante. Un examen microscopique a permis de sélectionner des esquilles pures. La morphologie des esquilles en grains ou en plaquettes est contrôlée, uniquement sur le plan descriptif, par la taille des remplissages carbonatés.

Les fissures micrométriques forment de très fins filonnets de calcite facilitant l'extraction de ceux-ci par un débit en plaquettes. Ces plaquettes paraissent très souvent impures au microscope optique, cependant ceci ne résulte pas d'un tapissage des surfaces par des minéraux de la roche encaissante mais à des inclusions contenues dans les calcites. Les fractures plutôt millimétriques renferment de gros cristaux de calcite. Ceux-ci sont beaucoup moins impurs que les plaquettes. Leur couleur varie du blanc au gris-blanc. Leur aspect translucide est visible grâce aux nombreux clivages rhomboédriques.

Chaque échantillon de calcite a été dissous dans 10 cm³ d'HCl 1N. L'aliquote a été ensuite partagée en 2 parts : l'une a servi à l'analyse de la composition isotopique du Sr par spectrométrie de masse à thermo-ionisation et l'autre à la détermination des éléments en traces et des terres rares par ICP-MS.

I:7:2. Extraction des cristaux de quartz et calcite des fissures d'Oklo

Les cristaux de quartz et de calcite des remplissages fissuraux, quelque soit leur épaisseur, sont extraits manuellement après concassage au marteau et tri puis sont broyés dans un mortier en agate. Les phases obtenues sont soumises à de multiples lavages à l'eau distillée suivis de traitement aux ultrasons. Ces cycles de lavages et ultrasons visent à désagréger le matériau argileux mélangé avec le quartz ou la calcite, qui est éliminé avec la suspension. Les grains impropres ou douteux sont ensuite écartés par tri manuel sous la loupe binoculaire. Les cristaux sélectionnés ont été choisis en fonction de leur positionnement dans la succession paragenétique établie par ailleurs, et aussi en fonction des types d'inclusions fluides piégées.

I:8. Diffraction des rayons X (DRX)

Des cristaux et des produits pulvérulents ont été extraits manuellement des remplissages. Ils ont été broyés dans un mortier à agate. Les analyses ont été effectuées au Service de Diffractométrie des Rayons X de l'Université Henri Poincaré - Nancy I avec l'aide technique de

M. EVEN. L'appareil utilisé est un diffractomètre RX Siemens type F muni d'une anticathode au Fe (35 kV), d'un détecteur à scintillation (pas de monochromateur) et d'un enregistreur Kompensograph Siemens. L'intensité choisie est de 14 mA, avec entre 4.10^4 et 10^5 impulsions par minute, soit une sensibilité variant entre 660 et 1660 coups par seconde.

Pour chaque échantillon, un diffractogramme de poudre désorientée a été acquis afin de déterminer l'assemblage minéral présent. Une vitesse de balayage (rotation) de $1^\circ 2\theta$ /minute est utilisée. Le secteur angulaire balayé est, généralement, compris entre 2 et 16° . La vitesse de défilement est de 1 cm/minute. Les fentes d'entrée et de sortie sont respectivement de 2 et $0,4^\circ$. Le but de ce type d'analyse qualitative est d'identifier les types d'argiles présents dans les échantillons ainsi que les autres phases minérales en association avec celles-ci. Ces poudres servent également de matériau de base pour la confection de lames orientées. Un broyage trop important rend très difficile la séparation entre les minéraux argileux et non argileux. Les minéraux non argileux peuvent alors perturber l'identification des minéraux argileux sur les lames orientées. Donc, quand la quantité était suffisante et que les types d'argiles étaient difficiles à identifier, des diffractogrammes de lame orientée ont été réalisés (diffractogrammes de lame naturelle enregistré à l'air ambiant, de lame saturée à l'éthylène-glycol et de lame chauffée à 140°C). L'avantage des préparations orientées est d'augmenter l'intensité des raies basales (001) des minéraux argileux, ce qui facilite leur identification.

Seuls les minéraux présentant une abondance supérieure à quelques % en volume (limite de détection variable en fonction des espèces) peuvent être détectés par ce type d'analyse qualitative.

Les minéraux argileux ont été reconnus à partir des raies caractéristiques suivantes :

- les **structures de type mica (muscovite ou illite)** par les raies positionnées entre 9,8 et 10,2 Å pour l'équidistance d(001), entre 4,9 et 5 Å pour l'équidistance d(002) et entre 3,30 Å et 3,33 Å pour d(003) qui, sauf dans le cas des illites ouvertes, restent invariables sur les trois essais (HOLTZAPFFEL, 1985),

- la **chlorite** par les raies localisées entre 13,7 et 14,1 Å pour l'équidistance d(001), entre 7,05 et 7,10 Å pour l'équidistance d(002), autour de 4,73 Å pour l'équidistance d(003) et autour de 3,52 Å pour d(004). Ces raies restent invariantes sur les trois essais (HOLTZAPFFEL, 1985 ; REYNOLDS, 1980),

- la **smectite** par la raie située entre 12,5 et 15 Å pour l'équidistance d(001) qui migre (par gonflement de la structure) vers 17-17,7 Å après traitement à l'éthylène-glycol et qui s'effondre après chauffage avec une raie autour de 10 Å (HOLTZAPFFEL, 1985 ; REYNOLDS, 1980),

- la **kaolinite** d'une part par une raie vers 7,15 Å pour l'équidistance d(001) et une raie vers 3,57 Å pour l'équidistance d(002) qui ne migrent pas après saturation à l'éthylène-glycol et

d'autre part, par la disparition de ces raies après chauffage à plus de 490°C durant 2 heures (HOLTZAPFFEL, 1985 ; REYNOLDS, 1980 ; LUCAS et JEHL, 1961),

- la **vermiculite** par sa raie d(001) située autour de 14,4 Å sur les essais naturel et glycolé et qui subit un "écrasement" après chauffage avec migration au voisinage de 10 Å,

- les **interstratifiés illite/smectite** soit par des épaulements vers les petits angles de la raie d(001) de l'illite, soit par une raie intermédiaire entre les raies d(001) de l'illite et de la smectite (autour de 11 Å) qui "gonfle" après traitement à l'éthylène-glycol et qui s'effondre après chauffage,

- les **interstratifiés illite/chlorite** soit par des épaulements vers les petits angles de la raie d(001) de l'illite, soit par une raie intermédiaire entre les raies d(001) de l'illite et de la chlorite (autour de 11 Å) et qui demeure invariante sur les trois types d'essais.

Les autres minéraux ont été reconnus à partir des raies caractéristiques suivantes :

- **quartz** (raies à 4,24, 3,34 Å)
- **calcite** (raies à 3,03 et 2,85 Å)
- **galène** (raies à 3,41, 2,95 et 2,09 Å)
- **jarosite** (raies à 3,12 et 3,06 Å)
- **gypse** (raies à 7,58 disparaissant au chauffage, 7,30, 4,18, 3,02 et 2,87 Å)
- **zippéite sodique** correspondant à la fiche ASTM n°29-1285 et de formule $\text{Na}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (raies intenses à 7,29, 3,66, 3,48, 3,14, 2,86 et 2,55 Å)
- **sidérite** (raies à 3,58, 2,77, 2,54, 2,32, 2,11, 1,95 et 1,72 Å)
- **goethite** (raie à 4,18 Å)
- **natrojarosite** $(\text{Na},\text{K})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (raie (101) à 5,93, (003) à 5,72, raie à 5,57 caractéristique de la natrojarosite, (012) à 5,03, (021) et (113) à 3,10 et 3,05 Å)

I:9. Détermination des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des calcites des filonnets de Tournemire par spectrométrie de masse après séparation chromatographique

L'aliquote destinée à la spectrométrie de masse à thermo-ionisation a d'abord été purifiée par passage sur une résine cationique AG50W-X12 (200-400 mesh) avec utilisation d'HCl 4N pour la récupération de la fraction enrichie en Sr. Cette fraction a ensuite été chargée sur un filament simple en W avec Ta_2O_5 comme activateur. Les rapports $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de chaque échantillon ont été analysés 100 fois en 10 blocs de 10 déterminations, sur un spectromètre de masse avec une multi-collection, en mode dynamique. Le résultat final tient compte des corrections de fractionnement du spectromètre et son erreur représente un écart-type de 2σ interne. Les analyses ont été effectuées au Service d'analyse du Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg par les soins de M. CLAUER.

I:10. Spectrométries ICP-AES et ICP-MS

Les échantillons sont d'abord passés dans un broyeur à mâchoire, puis un broyeur à cylindre et sont enfin porphyrisés dans un bol d'agate. La porphyrisation a été réalisée pour du matériel argilo-carbonaté de Tournemire ou des matériaux plutoniques et grésopélitiques du Gabon constituant la roche encaissante. Le prélèvement a été fait à partir des échantillons collectés, des carottes, dans des zones saines dépourvues de fissures et le moins altérées possible. Il a été effectué à une distance suffisante des fissures, de manière à éviter l'auréole de contamination.

Les analyses ont été effectuées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du Centre de Recherches Pétrographiques et Géologiques (CRPG) de Vandoeuvre lès Nancy.

Une solution-mère acide est préparée, après grillage à 1000°C et fusion de l'échantillon porphyrisé au métaborate de lithium. La solution obtenue est ensuite analysée par ICP-AES (spectrométrie d'émission de plasma), puis par ICP-MS (spectrométrie de masse sur plasma).

Les *éléments majeurs* (SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃ total; MnO; MgO; CaO; Na₂O; K₂O; TiO₂; P₂O₅) ainsi que Sc sont déterminés par spectrométrie d'émission de plasma (ICP-AES). La perte au feu qui correspond à la perte de masse de l'échantillon (échappement de l'eau et des volatiles) est déterminée après chauffage à 1000°C. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif (Jobin Yvon JY 70 type II) (GOVINDARAJU, 1980).

Les *éléments traces* (n=30 : As; Ba; Be; Bi; Cd; Co; Cr; Cs; Cu; Ga; Ge; Hf; In; Mo; Nb; Nd; Ni; Pb; Rb; Sb; Sn; Sr; Ta; Th; U; V; W; Y; Zn) et les *Terres Rares* (n=14 : La; Ce; Pr; Nd; Sm; Eu; Gd; Tb; Dy; Ho; Er; Tm; Yb; Lu) ont été analysés par spectrométrie de masse sur plasma (ICP-MS). L'appareil utilisé est un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (Perkin-Elmer ELAN 5000). "La vérification des analyses est effectuée au moyen de géostandards géochimiques introduits dans les séries, traités dans les mêmes conditions que les échantillons et dosés comme des inconnus." (SARM). La précision des mesures est de l'ordre de 2 à 5%.

I:10:1. Principe

Le *principe* de cette technique est basé sur le couplage de deux technologies éprouvées : la torche à plasma ICP (Inductively Coupled Plasma) pour générer des ions monovalents positifs qui seront ensuite acheminés, grâce à une interface, vers un spectromètre de masse quadripolaire dont le rôle est de séparer et détecter les ions en fonction de leur rapport masse atomique / valence (M/z).

Les concentrations sont calculées après comparaison du signal émis par une solution étalon et le signal émis par la solution à analyser. L'étalonnage est assuré par des standards géochimiques ayant subi le même traitement que les échantillons.

En ce qui concerne les calcites, l'aliquote destinée à l'ICP-MS a été analysée telle quelle, avec une précision analytique meilleure que 5% pour la plupart des traces et terres rares, par comparaison avec des standards et une justesse de 2 à 10% selon les éléments dosés. La limite de détection est de l'ordre de 10 ppb. Les éléments dosés ainsi que les limites de détection et précisions des mesures sont consignés dans le *Tableau A-6*.

En ce qui concerne les **Terres rares**, elles seront normées par rapport aux chondrites en utilisant les données de EVENSEN *et al.*, (1978) ou aux North American Shales Composite (NASC) en utilisant les données de HASKIN *et al.*, (1968) (*Tableau A-7*).

Elmts	LD%	ER%	Elmts	LDppm	ER%	Elmts	LDppm	ER%
SiO ₂	0,2	0,4	Sc	1	1	Mo	0,2	-
Al ₂ O ₃	0,1	0,4	As	0,1	-	Nb	0,2	14
Fe ₂ O ₃	0,1	0,5	Ba	1,0	4	Nd	0,1	-
MnO	0,01	1,9	Be	0,2	16	Ni	1,0	18
MgO	0,05	0,7	Bi	0,1	-	Pb	1,0	-
CaO	0,05	0,9	Cd	0,1	-	Pr	0,03	-
Na ₂ O	0,05	0,6	Ce	0,1	-	Rb	1,0	2
K ₂ O	0,05	1	Co	0,5	8	Sb	0,5	-
TiO ₂	0,01	0,9	Cr	1,0	10	Sm	0,1	-
P ₂ O ₅	0,05	3,2	Cs	0,1	-	Sn	0,5	-
P/feu	-	-	Cu	1,0	7	Sr	2,0	1
			Dy	0,05	-	Ta	0,1	-
			Er	0,05	-	Tb	0,03	-
			Eu	0,01	-	Th	0,5	-
			Ga	1,0	-	Tm	0,03	-
			Gd	0,1	-	U	0,5	-
			Ge	0,1	-	V	2,0	5
			Hf	0,1	-	W	0,1	-
			Ho	0,03	-	Y	0,1	-
			In	0,05	-	Yb	0,1	-
			La	0,1	-	Zn	1,0	4
			Lu	0,01	-	Zr	0,5	3

Tableau A-6 : Limites de détection et précisions des analyses ICP-AES et ICP-MS (d'après GOVINDARAJU, 1980).

Les dosages du $\text{CO}_{2\text{total}}$, du $\text{C}_{\text{organique}}$ et du S_{total} sont réalisés en coulométrie à impulsions grâce à un servocoulomètre ERALY-MIPO-3. Différentes calcinations sont utilisées :

- une calcination à 1600°C dans un four à induction pour S_{total} ,
- une calcination à 1100°C pour $\text{CO}_{2\text{total}}$,
- une calcination à 1100°C après destruction des carbonates pour $\text{C}_{\text{organique}}$.

Terres Rares (TR)	Chondrites (CI)	NASC
La	0.2446	32
Ce	0.6379	73
Pr	0.09637	7.9
Nd	0.4738	33
Sm	0.1540	5.7
Eu	0.05802	1.24
Gd	0.2043	5.2
Tb	0.03745	0.85
Dy	0.2541	--
Ho	0.05670	1.04
Er	0.1660	3.4
Tm	0.02561	0.5
Yb	0.1651	3.1
Lu	0.02539	0.48

* HASKIN *et al.*, (1968) * EVENSEN *et al.*, (1978)

Tableau A-7 : Teneurs (en ppm) des Terres rares (TR) dans la chondrite CI et dans les North American Shales Composite (NASC), utilisées pour les normalisations.

I:10:2. Traitement des données géochimiques des roches

Afin de déterminer les variations d'abondance des différentes phases minérales essentielles présentes dans les roches plutoniques, deux diagrammes binaires concernant les éléments majeurs ont été sélectionnés :

- **diagramme Q-P avec $Q = \text{Si}/3 - (\text{K} + \text{Na} + 2\text{Ca})$ et $P = \text{K} - (\text{Na} + \text{Ca})$** qui permet de suivre les variations des proportions de la fraction quartzofeldspathique des roches :

* Q (axe des ordonnées) représente la silice non liée aux feldspaths et est proportionnel à la quantité de quartz dans la roche. Pour les roches riches en minéraux ferromagnésiens, la proportion de silice entrant dans la structure des minéraux ferromagnésiens n'est pas prise en compte et les proportions de quartz tendent donc à être surestimées.

* **P** représente les proportions relatives de feldspath potassique (K, en positif sur l'axe des abscisses) et de plagioclase ($-[\text{Na}+\text{Ca}]$) en négatif sur l'axe des abscisses.

Le report des compositions moyennes des principaux types pétrographiques de roches plutoniques sur ce diagramme permet de définir une grille de classification chimique de roches magmatiques dans le système quartz - plagioclase - orthose. Ce type de représentation graphique est voisin du triangle Q-A-P de Streckeisen qui est basé sur l'analyse modale au compteur de point de la proportion volumique des minéraux. Cependant l'albite appartient au pôle plagioclase dans le diagramme Q-P et non pas au pôle feldspath alcalin comme dans le diagramme de Streckeisen.

• **diagramme A-B avec $A=\text{Al}-(\text{K}+\text{Na}+2\text{Ca})$ et $B=\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ti}$** qui est particulièrement destiné à l'approche de la typologie chimique des associations magmatiques à partir d'un indice d'aluminosité (A) et d'un indice de différenciation (B). Le paramètre A représente :

- l'excès d'alumine n'entrant pas dans la structure des feldspaths (valeurs positives de A quand des minéraux riches en alumine existent dans la roche : biotite alumineuse, muscovite, grenat, cordiérite, sillimanite...) typique des roches provenant de la fusion d'un matériel crustal essentiellement d'origine sédimentaire; les compositions caractérisées par $A>0$ sont dites peralumineuses ,
- ou le déficit d'alumine (valeurs négatives de A) apparaissant quand des phases calciques (pyroxène, amphibole,...) ou sodiques (aegyrine, arfvedsonite,...) présentent un excès d'alcalins et / ou de calcium par rapport à l'aluminium existant dans la roche. Il est caractéristique des roches d'origine mantellique, mais peut résulter d'une addition de Ca dans la roche sous forme de carbonates, épidotes, ... ; les compositions caractérisées par $A<0$ sont dites métaalumineuses.

Ces diagrammes peuvent être également utilisés pour mettre en évidence l'influence des altérations dont il faut tenir compte avant l'établissement d'un diagnostic typologique définitif. Les principales altérations rencontrées s'expriment dans les diagrammes chimico-minéralogiques par les vecteurs suivants :

- l'hydrolyse du plagioclase (argilisation) entraînant un déficit de Na et Ca et donc une croissance du paramètre P accompagné d'une croissance des paramètres Q et A,
- la carbonatation entraînant une diminution des paramètres P et A s'il y a apport de Ca dans le système,
- la dissolution simple du quartz entraînant une chute du paramètre Q.

L'état d'altération, en particulier l'altération phylliteuse, des échantillons peut être également testé à partir des valeurs de la perte au feu (P.F. déterminée à 1000°C). La carbonatation est appréciable par les teneurs en CO_2 de la roche totale.

I:11. Microsonde ionique et géochimie isotopique du Pb

La présence de galène est apparue originale parce qu'elle se trouve, dans le bassin de Franceville très souvent sous forme d'inclusions ou de veinules dans les minéraux accessoires tels que les monazites, les zircons ou encore dans tous les types d'apatites rencontrées jusqu'à présent. Le plomb peut également se trouver sous forme de cristaux automorphes de galène dans les grès ou dans les remplissages fissuraux, de plomb natif, en association avec des agrégats métalliques (AGM Ru-Pb-Se-As-Rh-Pd) ou en inclusions dans les uraninites. Afin de comparer la composition isotopique du Pb en champ proche et en champ lointain pour valider si oui ou non les migrations se sont déroulées à l'échelle du bassin, des mesures de la composition isotopique du Pb de plusieurs types de galènes et de plomb natif à la fois en champ proche et en champ lointain ont été réalisées.

Les analyses des rapports isotopiques Pb/Pb (208-207-206-204) ont été effectuées avec une microsonde ionique dans le cadre d'une collaboration menée avec l'équipe suédoise (Laboratory for Isotope Geology from Swedish Natural History Museum at Stockholm) participante au projet Oklo et plus particulièrement avec Melle ZETTERSTROM.

I:11:1. Principe

Le principe de l'analyse (BENNINGHOVEN *et al.*, 1987) est basé sur la formation d'un plasma en bombardant l'échantillon par un faisceau primaire d'ions énergétiques. Le plasma est constitué d'ions secondaires qui sont séparés dans deux spectromètres de masse pour les classer en fonction de leur rapport masse-charge (m/c) (Figure A-5). Le cratère se formant au cours du temps par le faisceau incident peut être observé en continu (profil en profondeur). L'appareil permet également de réaliser des images ioniques en recueillant la répartition des intensités d'ions secondaires de masse donnée. On a ainsi accès à la composition isotopique des matériaux. L'analyse quantitative ne peut se faire qu'avec des étalons.

Cette sonde présente, de plus, les particularités suivantes:

Un faisceau d'ions primaires énergétiques (3-20 keV) est focalisé en un point et dirigé sur l'échantillon. Chaque ion incident entraîne de multiples collisions avec les atomes proches de la surface de l'échantillon. 1 à 12 atomes environ sont éjectés depuis les couches superficielles de l'échantillon. Une petite fraction (<10%) de ces atomes est ionisée durant ce processus. Après une discrimination en énergie (par le premier secteur électrostatique) et en masse (par le secteur magnétique), les ions secondaires entrent dans un système de comptage avec un second analyseur électrostatique (ESA) améliorant la sensibilité. Les ions sont comptabilisés grâce à un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday. Les images ioniques sont directement obtenues

sur un écran fluorescent (*Figure A-6*). L'opérateur a la possibilité de faire varier plusieurs paramètres de l'instrument: (1) la polarité et les espèces composant le faisceau d'ions primaires (O^- , O^{2+} , Ar^+ , Cs^+ sont le plus souvent utilisés), (2) l'énergie d'impact, le courant et le diamètre du faisceau, (3) la polarité du faisceau secondaire, et (4) les énergies cinétiques initiales des ions secondaires détectés.

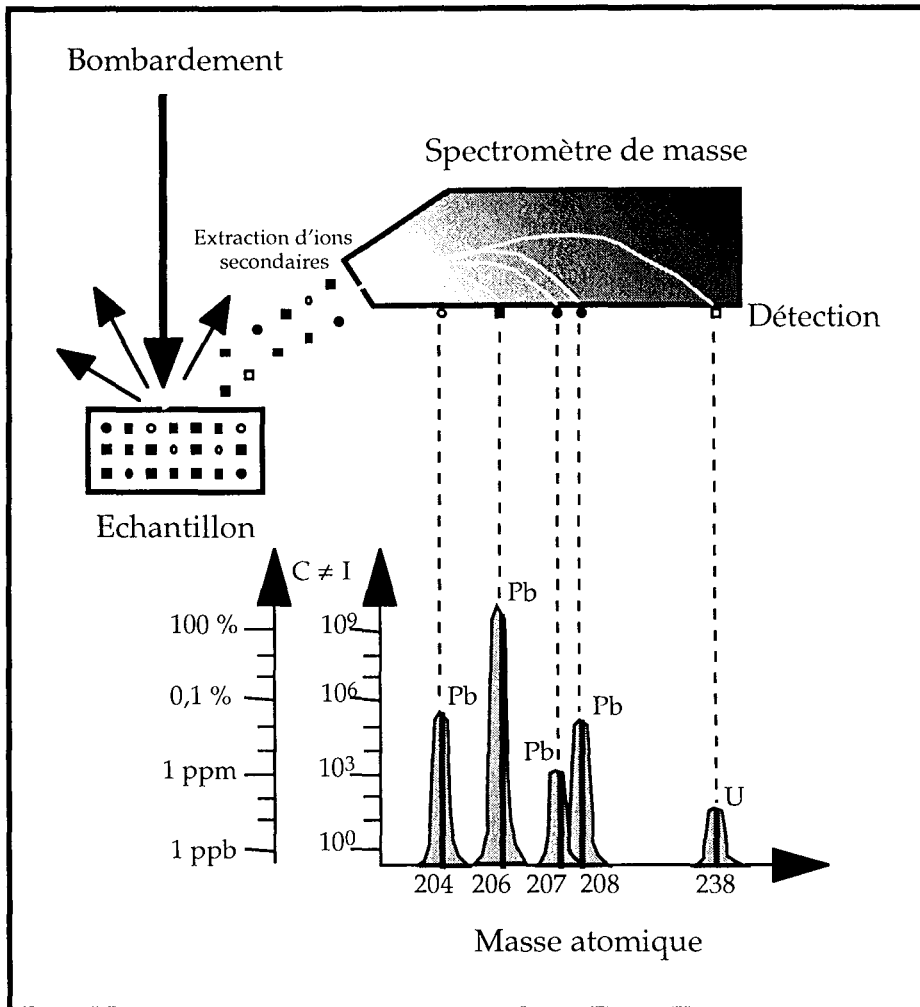


Figure A-5 : Représentation schématique des principes de l'analyse SIMS : bombardement par des projectiles primaires (ions, espèces neutres) des premières couches atomiques de l'échantillon, collecte des ions secondaires et filtrage par deux spectromètres de masse (ici un secteur magnétique) et détection des différentes espèces filtrées dans une large gamme dynamique (1010). Les concentrations élémentaires C supposées sont représentées par des barres foncées sur le spectre de masse $I=I(M)$, qui contient les pics expérimentaux agrandis, d'intensité I . Les symboles figurant dans l'échantillon représentent des atomes ou isotopes de différents éléments (U et Pb dans une galène) (modifié d'après CASTAING & SLODZIAN, 1962).

I:11:2. Traitement des données isotopiques

Si l'on considère que la formation des minéraux contenant le Pb a été très ponctuelle en comparaison de l'âge du gisement, il est possible de dater cette « cristallisation » par le chronomètre U-Pb (modèle à deux stades). Ainsi, l'instant T_1 du démarrage du chronomètre peut être assimilé à plusieurs événements différents (extraction du manteau, formation du socle, altération, ...), on peut aisément calculer T_2 , l'épisode de sortie et de piégeage du Pb (ici, sa cristallisation sous forme de

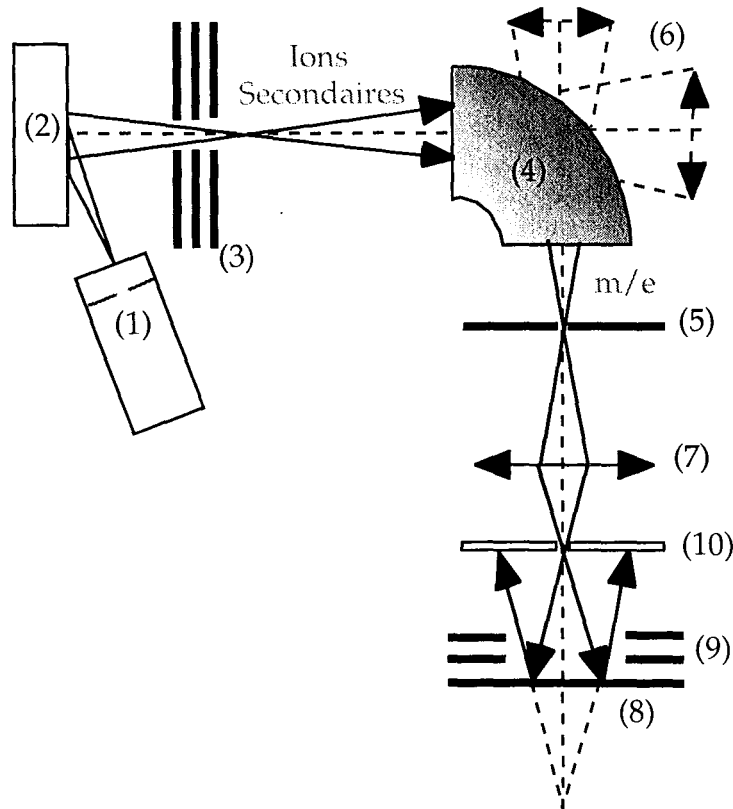


Figure A-6 : Schéma de principe de la sonde ionique à formation d'images stigmatiques (d'après CASTAING & SLODZIAN, 1962). (a) Partie analytique : (1) Canon à ions, $E_0=3-10$ KeV. (2) Echantillon. (3) Système d'électrodes d'accélération et de focalisation des ions secondaires sur la fente d'entrée S du spectromètre. (4) Spectromètre de masse. (5) Fente de sortie F du spectromètre et d'entrée du détecteur, sélectionnant les ions de masse m/e . (b) Partie image : (6) Image virtuelle de répartition des ions sélectionnés, formée par la lentille objectif (3). (7) Lentilles de projection transférant l'image de répartition agrandie sur une électrode de conversion (8) qui émet des électrons secondaires. (9) Lentille électronique formant l'image d'émission des électrons secondaires sur l'écran fluorescent ou le film (10). L'électrode de conversion (8) et la lentille (9) peuvent être remplacées par un détecteur plan type microchannelplate suivi de l'écran fluorescent ou du film.

galènes, ou de Pb natif) à partir du rapport radiogénique $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ du minéral néoformé. La relation est la suivante :

$$(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{rad.}} = ((^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_0 / (^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{mes.}}) \times (\exp(\lambda_5 \cdot T_1) - \exp(\lambda_5 \cdot T_2)) / (\exp(\lambda_8 \cdot T_1) - \exp(\lambda_8 \cdot T_2))$$

où λ_5 et λ_8 sont les constantes de désintégration radioactive de ^{235}U et ^{238}U respectivement et où $(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{mes}}$ représente le rapport isotopique de l'uranium « parent » le plus proche, mesuré aujourd'hui ; $(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_0$ représentant la composition isotopique normale de l'uranium mesurée actuellement soit 0.007254. Les âges Pb-Pb apparents ont été calculés grâce aux calculs itératifs T_1/T_2 et en comparant les rapports isotopiques $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ calculés et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mesurés. Les résultats sont traités dans un schéma d'évolution et représentés dans un diagramme $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t$ en fonction de $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t$.

I:12. Géochimie des isotopes stables

Les abondances relatives des isotopes stables de l'oxygène dans les silicates (quartz) et carbonates et du carbone dans les calcites uniquement peuvent apporter d'importantes informations sur les conditions sous lesquelles se sont formées ces différentes phases minérales. De nombreuses études ont permis de mieux connaître le comportement des isotopes au cours des processus géologiques. Ainsi, la connaissance des rapports isotopiques permet de déterminer les milieux et les phénomènes mis en jeu au cours de l'histoire diagénétique.

Les isotopes de l'oxygène permettent de préciser la nature des solutions impliquées dans les précipitations des minéraux (eau de mer, eau météorique, ...) et/ou les températures de formation.

Les isotopes du carbone démontrent les sources possibles de carbone (organique, inorganique) et les éventuelles réactions biologiques mises en jeu lors des cristallisations de la calcite.

I:12:1. Principe et notations

Le carbone possède trois isotopes : deux isotopes stables, ^{12}C (98,89 %) et ^{13}C (1,11 %) et un isotopes radioactif ^{14}C ($T=5730$ ans). L'oxygène possède trois isotopes, tous stables ^{16}O (99,763 %), ^{18}O (0,1995 %) et ^{17}O (0,0375 %). La géochimie des isotopes stables a pour objet de mesurer et d'interpréter les variations naturelles des rapports des isotopes stables les plus abondants de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) et du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$).

En raison des faibles variations naturelles de ces rapports isotopiques, le fractionnement entre deux isotopes, noté δ (exprimé en ‰), est généralement exprimé par la variation du rapport R de l'isotope lourd à l'isotope léger, par rapport à un standard. Soit :

$$\delta = [(R_{\text{échantillon}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

où $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Le fractionnement isotopique de l'oxygène est noté $\delta^{18}\text{O}$. Il est exprimé par rapport au standard constitué par l'eau de mer (Standard SMOW = Sea Mean Oxygen Water).

Le fractionnement isotopique du carbone est noté $\delta^{13}\text{C}$. Il est exprimé par rapport au standard constitué par le rostre de la bélemnite PDB (Standard PDB = Pee Dee Belemnite).

Le degré de fractionnement isotopique d'un isotope entre deux phases 1 et 2 est exprimé par le coefficient de fractionnement isotopique α_{1-2} :

$$\alpha_{1-2} = ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_1 / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_2 \quad (2)$$

La composition isotopique d'un échantillon, notée δ , est généralement exprimée par la variation du rapport de l'isotope lourd à l'isotope léger (en ‰), par rapport à un standard (SMOW pour l'oxygène et PDB pour le carbone), soit pour l'oxygène :

$$\delta^{18}\text{O} = [(({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{ech}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{std}}) - 1] \times 1000 \quad (3)$$

D'après les équations (2) et (3), la relation entre α_{1-2} et $\delta^{18}\text{O}$ est :

$$\alpha_{1-2} = (1 + \delta^{18}\text{O}_1 / 1000) / (1 + \delta^{18}\text{O}_2 / 1000) \approx 1 + (\delta^{18}\text{O}_1 - \delta^{18}\text{O}_2) / 1000 \quad (4)$$

Lorsque le fractionnement est faible ($\delta^{18}\text{O}_1 - \delta^{18}\text{O}_2 < 10 \text{ ‰}$), l'équation (4) est approximativement équivalente à :

$$10^3 \ln \alpha_{1-2} \approx \delta^{18}\text{O}_1 - \delta^{18}\text{O}_2 \quad (5)$$

Les variations de α_{1-2} s'expriment en fonction de la température par l'équation (6) où A et B sont des constantes :

$$10^3 \ln \alpha_{1-2} \approx A \times (10^6 / T^2) + B \quad (6)$$

D'après les équations (5) et (6) :

$$10^3 \ln \alpha_{1-2} \approx \delta^{18}\text{O}_1 - \delta^{18}\text{O}_2 = A \times (10^6 / T^2) + B \quad (7)$$

Dans le cas d'un équilibre isotopique entre un minéral et un fluide, le coefficient de fractionnement isotopique de l'oxygène entre un minéral et un fluide ($\alpha_{\text{M-W}}$) est fonction de la composition isotopique du minéral $\delta^{18}\text{O}_{\text{M}}$ et du fluide $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$. $\alpha_{\text{M-W}}$ est aussi lié à la température du fluide T (°K) par l'équation suivante :

$$10^3 \ln \alpha_{\text{M-W}} \approx \delta^{18}\text{O}_{\text{M}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{W}} = A \times (10^6 / T^2) + B \quad (8)$$

où A et B sont des constantes propres à chaque minéral, et T est exprimée en °Kelvin. Sur la base de données bibliographiques, un choix du coefficient de fractionnement s'impose, afin de pouvoir

discuter les caractéristiques du fluide $\delta^{18}\text{O}_W$ et T si on obtient par des mesures $\delta^{18}\text{O}_M$ du minéral en équilibre avec le fluide.

Dans le cas d'un équilibre isotopique entre le quartz et l'eau, les coefficients de fractionnement de CLAYTON *et al.* (1972) ont été choisis :

$$10^3 \ln \alpha_{QZ-W} \approx \delta^{18}\text{O}_{QZ} - \delta^{18}\text{O}_W = 3,38 \times (10^6/T^2) - 3,4 \quad (9)$$

(étalon SMOW, Standard Mean Ocean Water)

Des études antérieures montrent que les fluides liés à la diagenèse siliceuse responsables des nourrissages des quartz et des phénomènes d'illitisations et chloritisations et contemporains de l'enfouissement maximal présentent un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ de l'ordre de 5 à 8 ‰SMOW (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a).

Dans le cas d'un équilibre isotopique entre la calcite et l'eau, les coefficients de fractionnement de CRAIG (1961) ont été retenus :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Calc}} - \delta^{18}\text{O}_W = 2,78 \times (10^6/T^2) - 2,89 \quad (10)$$

(étalon PDB, Pee Dee Belemnite)

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}_{\text{Calc}}$ ayant été effectuées avec l'étalon SMOW, la conversion pourra se faire grâce à l'équation de COPLEN *et al.* (1983) : $\delta^{18}\text{O}_{\text{CalcSMOW}} = 1,03091 * \delta^{18}\text{O}_{\text{CalcPDB}} + 30,91$. L'équation de CRAIG (1965) pourrait être utilisée directement :

$$T^{\circ}_{\text{cristallisation de la Calcite}} = 16,9 - 4,2 * (\delta^{18}\text{O}_{\text{Calc}} - \delta^{18}\text{O}_W) + 0,13 * (\delta^{18}\text{O}_{\text{Calc}} - \delta^{18}\text{O}_W)^2 \quad (11)$$

(étalon SMOW)

La température de cristallisation des carbonates est indépendante de la profondeur de l'échantillon, car il n'y a pas de fractionnement isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur. L'équation de FONTES et POUCHAN (1975), établie d'après les travaux de BOTTINGA (1968), permet d'évaluer la température de cristallisation T (°K) de la calcite à partir des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Calc}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{Gaz}}$:

$$T^{\circ}_{\text{cristallisation de la Calcite}} = 147,7 - 14,8 * (\delta^{13}\text{C}_{\text{Calc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Gaz}}) + 0,13 * (\delta^{13}\text{C}_{\text{Calc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Gaz}})^2 \quad (12)$$

(étalon PDB)

La valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{Gaz}}$ traduit l'origine du CO_2 à partir duquel a précipité la calcite.

Des études antérieures montrent que les fluides liés à la diagenèse carbonatée responsables de la minéralisation et contemporains de la remontée du bassin présentent un $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ de l'ordre de 6 à 9 ‰SMOW (GAUTHIER-LAFAYE et WEBER, 1989a).

I:12:2. Techniques d'extraction

Les analyses isotopiques des esquilles extraites (quartz et calcite) ont été effectuées par M. POURCELOT sur un spectromètre de masse VG602®, à double collecteur au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg après prélèvement à la microfraise. Le CO_2 produit par une

attaque de la poudre collectée par H_3PO_4 est analysé. Les mesures sont faites par spectrométrie de masse en phase gazeuse : l'oxygène et le carbone y sont analysés sous forme de CO_2 . Ces techniques de mesures nécessitent donc l'extraction complète de ces éléments et leur transformation en gaz purs.

La technique d'extraction dépend de la nature de l'échantillon. Dans le cas de l'extraction du carbone et de l'oxygène des carbonates, et de l'oxygène des silicates, une attaque chimique est réalisée. Pour extraire l'oxygène des silicates, la méthode utilisée est celle décrite par CLAYTON et MAYEDA (1963) grâce à une rampe à extraction qui permet l'attaque chimique par le pentafluorure de brome (BrF_5) gazeux à 600°C libérant l'oxygène, suivie d'une conversion de l'oxygène en dioxyde de carbone.

Pour extraire simultanément sous vide, sous forme de CO_2 , le carbone et l'oxygène des carbonates, la méthode utilisée est celle décrite par Mc CREA (1950) grâce à une attaque à l'acide phosphorique saturé en P_2O_5 préparé selon le protocole rapporté par COPLEN *et al.* (1983).

I:12:3. Reproductibilité - Précision

Le standard interne au laboratoire (Quartz NL615 = +17,5 ‰ vs. SMOW) a été régulièrement reproduit à $\pm 0,1$ ‰ vs. SMOW. Les mesures réalisées sur les échantillons ont été systématiquement doublées pour palier les éventuels artefacts expérimentaux et pour obtenir une bonne précision expérimentale ($\pm 0,2$ ‰ vs. SMOW).

II: Méthode d'analyse des phases fluides

Introduction

Le principaux témoins des paléo-fluides ayant circulé dans les formations géologiques sont les inclusions fluides. Ce sont de petites cavités, hermétiquement closes, et ayant piégé le fluide originel. L'étude de ces inclusions permet donc de retrouver les propriétés initiales du fluide. La taille des inclusions est extrêmement variable, de moins de $1\ \mu\text{m}$ à parfois plus d'un millimètre, et elles dépendent surtout du contexte de formation; ainsi dans les milieux sédimentaires, les inclusions sont en général de petite taille (5-10 μm).

Les inclusions sont considérées comme ayant les mêmes propriétés que le fluide originel à condition que le fluide piégé dans la cavité n'ait pas subi de modifications postérieures à leur fermeture. Ces modifications consistent en changements de volume de la cavité (par décrépitation,

par exemple), ou des changements de composition (diffusion à travers le minéral hôte, dissolution du minéral hôte).

Un cristal contient rarement une seule génération d'inclusions fluides, à cause des nombreux remaniements qu'il subit au cours de son évolution. Ainsi, un quartz magmatique enregistre plusieurs générations d'inclusions liées à la formation de la roche, aux épisodes de circulation de fluides ultérieurs, avant de se retrouver comme grain détritique dans un grès où il peut piéger les fluides au cours d'épisodes de diagenèse siliceuse et de microfracturation. Ainsi, l'étude nécessite de faire un pétrographie minutieuse des inclusions en étudiant les modes de répartition, les relations chronologiques des familles d'inclusions, les zones de croissance du minéral hôte. PAGEL (1975) ainsi que ROEDDER (1984) ont défini des critères qui permettent d'établir les positions chronologiques des fluides par rapport aux phases de croissance du minéral hôte (*Figure A-7*). Les inclusions primaires sont contemporaines de la phase de croissance du minéral, les inclusions secondaires (I et II dans la *Figure A-7*), généralement réparties en plans, recourent le minéral de part et d'autre.

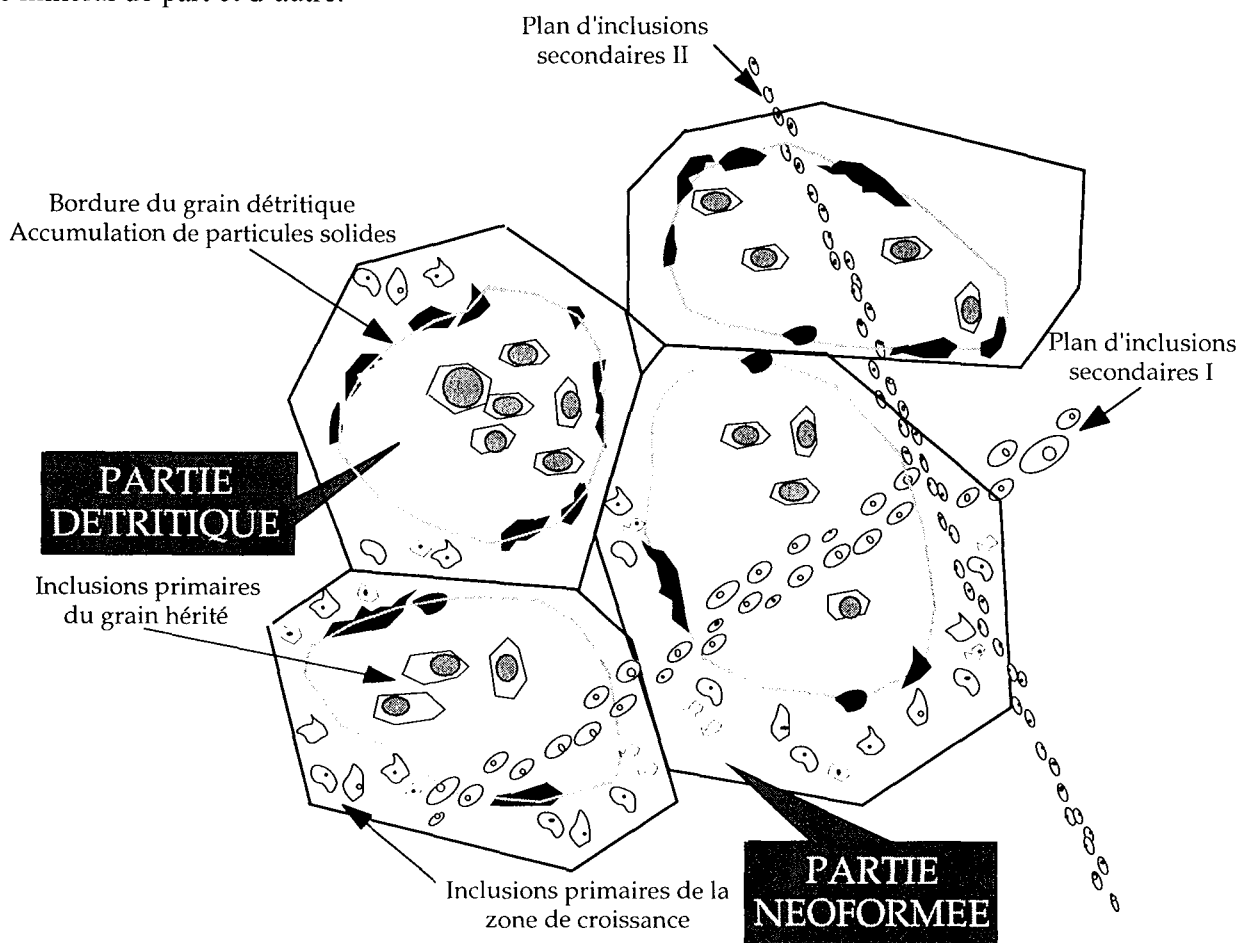


Figure A-7 : Chronologie des familles d'inclusions dans un grain détritique de quartz et son auréole de silicification.

L'étude des inclusions se fait en plusieurs étapes. D'abord, des données analytiques nombreuses sont rassemblées afin d'obtenir des informations sur les systèmes chimiques rencontrés. Grâce à la microthermométrie, les propriétés pression, température, composition (P-T-x) des inclusions, donc du fluide originel, seront déduites de l'utilisation de diagrammes d'équilibre des phases correspondantes. Des corrélations entre événements liés aux circulations fluides et des processus géologiques connus ou non pourront alors être envisageables.

II:1. Microthermométrie

A côté des phases cristallines constitutives des roches, il existe presque systématiquement une (ou plusieurs) phase(s) fluide(s). Les seuls témoins directs de ces paléofluides sont les inclusions fluides. Une inclusion fluide est une microcavité intracrystalline qui correspond à un défaut lors de la croissance d'un minéral ou de sa recristallisation. 3 types d'inclusions peuvent être distinguées (ROEDDER, 1976) :

- les **inclusions fluides primaires** formées lors de la croissance d'un minéral. Lorsqu'un minéral précipite à partir d'un fluide, la surface de croissance n'est pas totalement parfaite. Ces imperfections de surface sont englobées par la phase de croissance qui succède, créant ainsi une cavité contenant le fluide présent lors de la cicatrisation : ce sont des inclusions fluides primaires, contenant le fluide responsable de la précipitation diagénétique qui les contient.

- les **inclusions fluides secondaires**, formées lors de la cicatrisation imparfaite de fractures (WEISBROD, 1984) dans des minéraux et témoins de circulations de fluides postérieures aux phases de croissance des minéraux hôtes.

- les **inclusions pseudo-secondaires** formées également par cicatrisation imparfaite des fractures, mais contemporaines des phases de croissance des minéraux hôtes.

II:1:1. Principe

Le fluide piégé dans une inclusion fluide primaire est celui contemporain de la formation du minéral hôte. La connaissance de sa nature chimique et de sa température est donc essentielle à la compréhension de l'évolution des paléofluides en milieu diagénétique. Au moins 2 hypothèses de base doivent être prises en compte et conditionnent l'utilisation des inclusions (WEISBROD *et al.*, 1976 ; ROEDDER, 1979 ; ROEDDER et BODNAR, 1980 ; ROEDDER, 1981):

(1) Le fluide piégé doit d'abord être représentatif de la solution initiale :

Si le fluide originel était homogène, alors le fluide inclus lors du piégeage est bien représentatif du fluide originel. Mais si le fluide initial était hétérogène, comprenant par exemple plusieurs phases en équilibre, alors le piégeage aléatoire de plusieurs phases de ce fluide

engendrera des inclusions aux propriétés différentes dont il faudra tenir compte pour interpréter correctement les résultats.

(2) L'inclusion doit s'être comportée comme un système chimiquement clos, à caractéristiques physico-chimiques constantes, depuis son piégeage :

Il doit être également supposé que le volume de l'inclusion est resté constant depuis le piégeage. Ces 2 conditions de système isoplèthe et isochore doivent donc être remplies afin de pouvoir utiliser les inclusions fluides comme témoins des paléofluides. Cependant, il est possible qu'interviennent des phénomènes post-piégeage de fuites sous contraintes, de décrépitation ou d'étranglement (ou "necking-down") modifiant les caractéristiques des fluides (ROEDDER, 1962) et conduisant à de mauvaises interprétations.

L'étranglement d'une inclusion est la séparation d'une inclusion initiale unique, en deux ou plusieurs nouvelles inclusions de compositions et de densités différentes de celles de l'inclusion initiale. Un étranglement est reconnaissable par certains critères morphologiques tels que des micro-canaux aux extrémités des inclusions, des formes d'inclusions présentant de nombreuses digitations ou par un comportement microthermométrique qui tranche complètement avec les inclusions voisines de la même famille.

La décrépitation naturelle des inclusions résulte d'une évolution qui, partant des conditions P, T de piégeage, porte la roche à une température plus élevée et/ou une pression plus faible. La pression interne de l'inclusion dépasse alors la pression ambiante de la roche (phénomène comparable à celui de l'hydrofracturation). Si l'écart est suffisamment important, le minéral-hôte ne peut supporter cette "surpression" et l'inclusion explose, donnant parfois naissance à un amas de nouvelles petites inclusions plus ou moins rééquilibrées avec les nouvelles conditions. La décrépitation peut se mettre en évidence à l'aide de certains critères tels que des formes très déchiquetées ou surtout par des halos de micro-inclusions autour de l'inclusion décrépitée. Ce phénomène est marqueur d'événements thermiques postérieurs à la formation des inclusions.

Des rééquilibrages de densité sont dus à la diffusion du contenu des inclusions fluides avec ou sans changement de composition (PECHER et BOULLIER, 1984 ; BOULLIER *et al.*, 1989).

La fuite (ou "leakage") est un phénomène qui se traduit par la fuite d'une partie du contenu de l'inclusion. Des fuites sélectives de constituants peuvent se produire (BAKKER et JANSEN, 1991 ; BAKKER et JANSEN, 1992). La dissolution de la matrice cristalline dans le fluide de l'inclusion est possible, surtout à haute température. Cet inconvénient peut être évité en choisissant un minéral tel que le quartz, peu soluble dans les solutions salines. De plus, la haute température de fusion de ce minéral permet des études à haute température sans risque de fragilisation. Cependant, la méfiance est recommandée, notamment pour des échantillons provenant d'Oklo, où des phénomènes de dissolution de la silice par la circulation de fluides chauds issus du fonctionnement des réacteurs ont existé.

Toute observation pétrographique des inclusions laissant supposer qu'une des hypothèses de base n'est pas vérifiée doit conduire au rejet de l'inclusion concernée.

La première étape de toutes études sérieuses sur les inclusions fluides consiste à examiner les caractéristiques morphologiques de celles-ci (WEISBROD, 1984). Le tri microscopique permet d'identifier les différents types d'inclusions présentes dans l'échantillon, de les regrouper en familles relativement bien distinctes, d'établir une chronologie relative de ces générations et de les corrélérer avec les paragenèses minérales successives. La localisation et la répartition des minéraux-hôtes, la taille, forme et le contenu à température ordinaire des inclusions et la géométrie des intersections de "plans d'inclusions" (micro-fissures cicatrisées) permettent une interprétation rigoureuse des événements thermiques que la roche a subi au cours de son histoire.

II:1:2. Changements de phases

La microthermométrie a pour objet l'étude des changements de phases que subissent les inclusions, systèmes isoplèthes et isochores, lorsqu'elles sont portées à différentes températures. Elle permet d'estimer un état P, T, x (pression, température, composition) des fluides au moment de leur piégeage. En effet, dans un système à volume constant de la cavité, les paramètres P, T, x sont liés par une équation d'état.

En considérant les paramètres suivants T_{fg} (température de fusion en °C), T_h (température d'homogénéisation en °C / P_h : pression à l'homogénéisation) et T_p (température de piégeage en °C / P_p : pression de piégeage), l'étude microthermométrique permet de déterminer, par refroidissement et chauffage, les deux premières températures (*Figure A-8*). La microthermométrie consiste donc bien en la mesure des températures de changement de phases dans les inclusions biphasées dans le but de déterminer la température de piégeage et la nature des paléofluides contemporains de la précipitation des phases authigènes. La température de début de fusion de la glace peut également être enregistrée. Elle correspond à la température du point eutectique (E) auquel disparaît l'hydrohalite dans le système H₂O-NaCl. Au-delà de cette température, et avant que la température de fusion ne soit atteinte, ne subsistent que la glace et la phase liquide. Lorsqu'une inclusion biphasée est chauffée, la phase vapeur et la phase liquide s'homogénéisent en une seule phase. La température d'homogénéisation représente la température minimum de piégeage du fluide. En effet, un fluide piégé dans des conditions de température T_p et de pression P_p suivra au cours d'un refroidissement progressif (depuis la température de piégeage jusqu'à la température ambiante) une courbe d'égale densité (ou isochore) puisque le volume de la cavité est constant. L'inclusion atteindra la courbe d'ébullition à une température T_h et à une pression P_h auxquelles une phase vapeur apparaîtra. C'est cette température T_h qui est mesurée lors de l'homogénéisation en phase liquide obtenue en réchauffant

l'inclusion fluide. Certaines inclusions piégées dans des conditions proches de la surface ne montrent pas les mêmes changements de phases et aucune phase vapeur ne peut, dans ces conditions de piégeage, être nucléée lors du refroidissement et l'inclusion sera monophasée, entièrement en phase liquide, à température ambiante. Donc, l'existence d'inclusions fluides monophasées indique des conditions de piégeage à des températures faibles ($<70^{\circ}\text{C}$, ROEDDER, 1984) sous réserve qu'aucun phénomène de métastabilité n'intervienne.

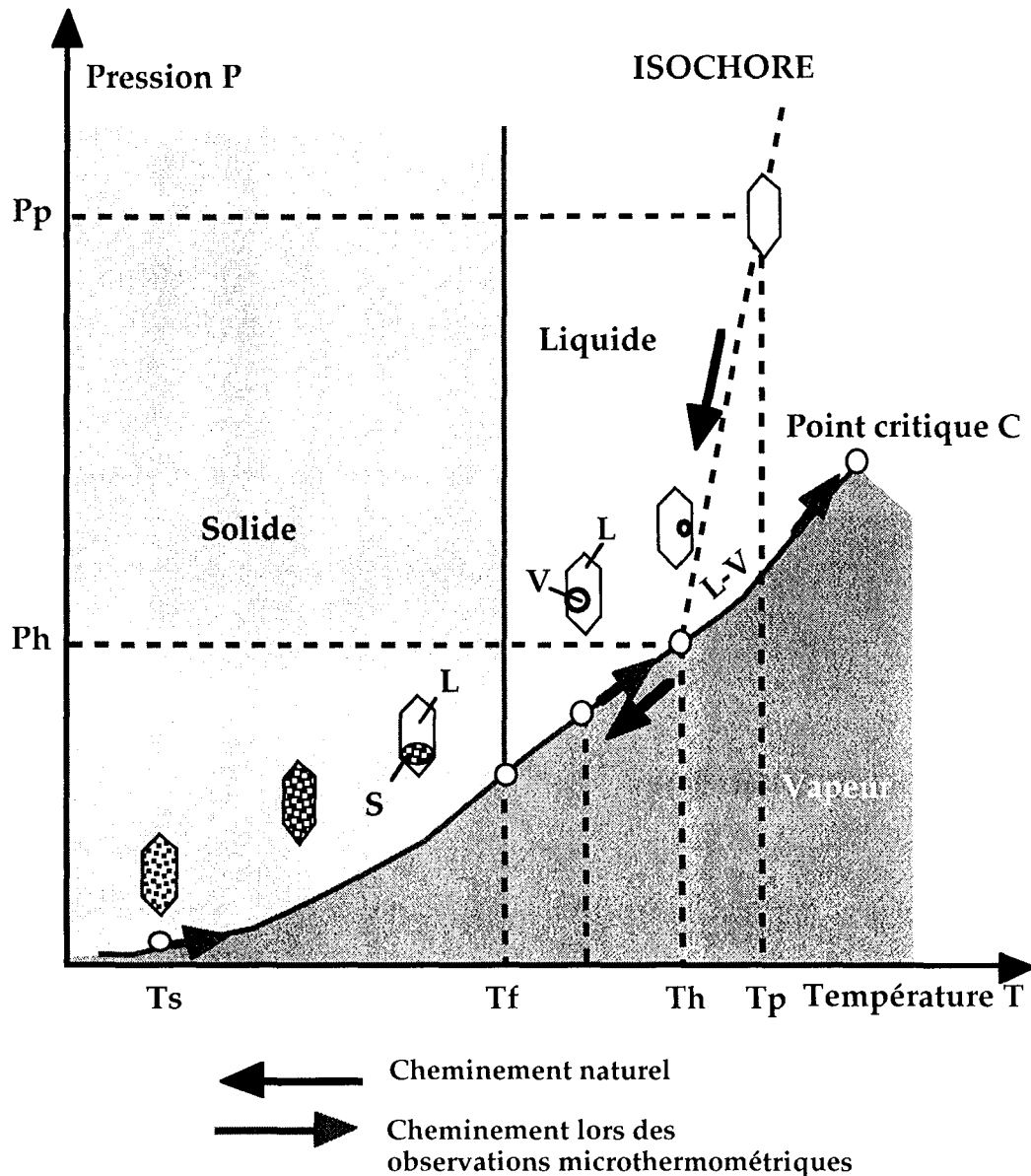


Figure A-8 : Comportement d'une inclusion aqueuse piégée en phase liquide dans un diagramme P-T (T_s =température de solidification, T_f =température de fusion, T_h =température d'homogénéisation, T_p =température de piégeage, P_p =pression de piégeage, P_h =pression à l'homogénéisation).

Si une phase liquide est piégée à faible température, l'inclusion restera monophasée lors de la décroissance de température. Par contre, si elle est piégée à des températures plus élevées, il y aura lors du refroidissement, séparation en 2 phases : une liquide et une vapeur car la phase liquide se contracte plus que le cristal qui la contient. Il y a donc formation d'une bulle de vapeur pour combler le vide créé. C'est une conséquence de la différence entre les coefficients d'expansion thermique des liquides et des solides (ROEDDER, 1979). La T_h de ces 2 phases est la température minimum de formation du cristal qui contient l'inclusion primaire. D'autre part, la température de fusion du solide après refroidissement dépend de la nature du fluide présent dans l'inclusion. En effet, la présence de sels dissouts dans un système $H_2O-NaCl$ est responsable de la chute de température de fusion T_f . La salinité du fluide dans l'inclusion pourra donc être estimée par T_f .

La majeure partie des inclusions rencontrées dans ce travail sont des inclusions aqueuses, constituées d'eau et de sels dissouts. Le système $H_2O-NaCl$ sera donc présenté en premier lieu. Ce système est représenté dans un plan (x, T) sur la *Figure A-9*. Cependant, l'eutectique a été très souvent atteint et dépassé. La présence de halite a été observée (système sur-saturé). La présence d'autres cations tels Ca, Mg, K et Li étant supposée, les systèmes $H_2O-CaCl_2$ et $H_2O-LiCl$ seront présentés dans un plan (x, T) , respectivement sur les *Figure A-10* et *Figure A-11*. Cependant aucun hydrate de LiCl ou de $CaCl_2$ n'a été observé. La présence de ces cations dans la phase liquide a été démontré grâce à la microspectroscopie LA-OES (*cf. II:3*).

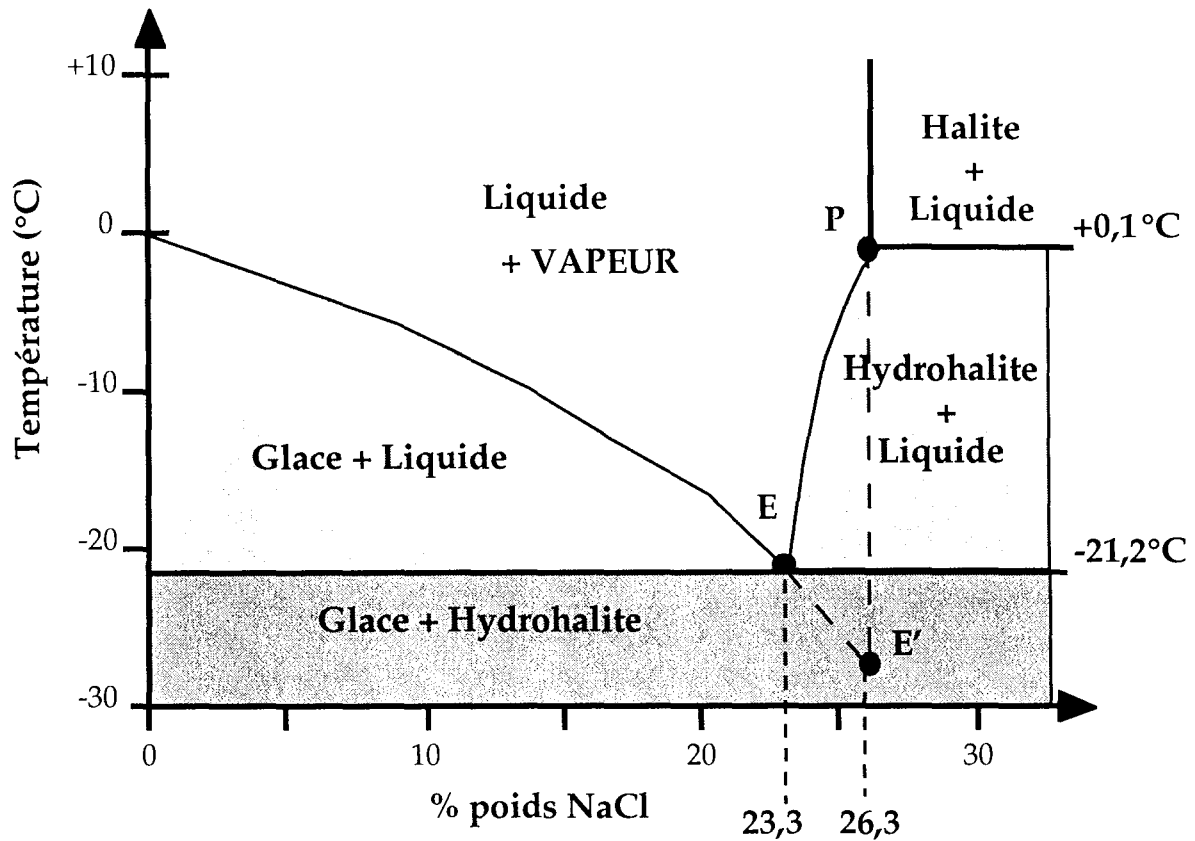


Figure A-9 : Diagramme de phases du système H₂O-NaCl à basse température (diagramme température-salinité, E=eutectique). Typologie du système H₂O-NaCl (projection x-T). Les courbes sont dessinées à partir des équations de STERNER et al. (1988) et de BODNAR (1993). (E) est l'eutectique stable (Glacé + Hydrohalite), (E') est un eutectique métastable (Glacé + Halite), (P) est le péritectique (Hydrohalite + Liquide = Halite).

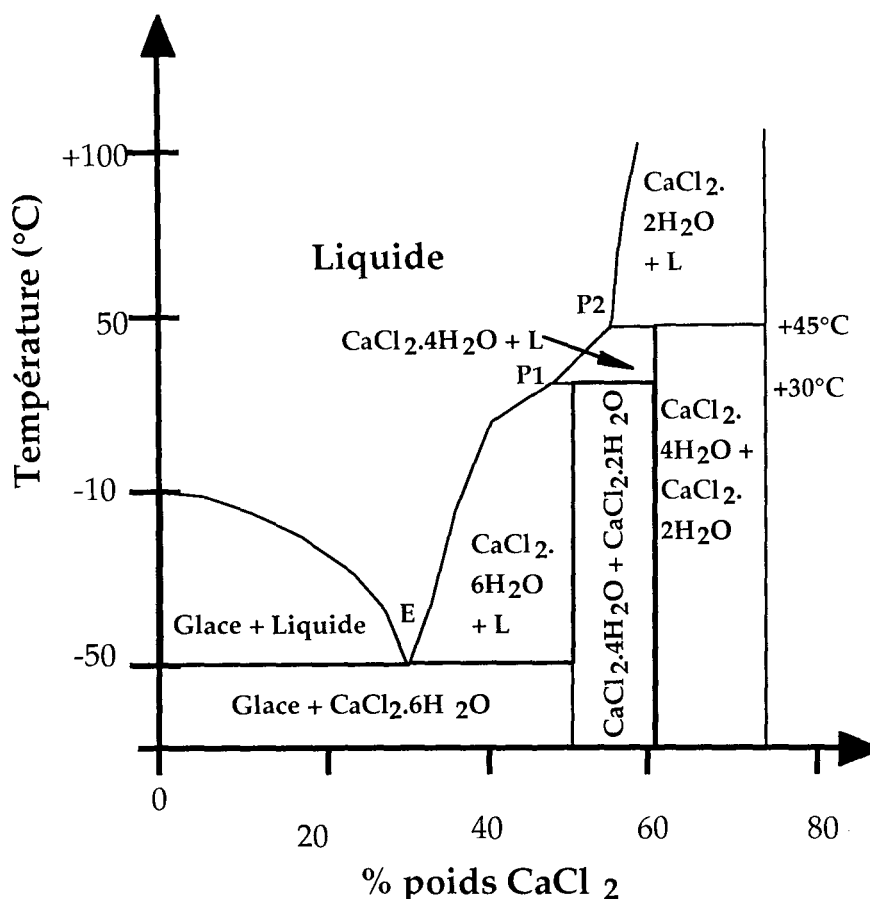


Figure A-10 : Diagramme de phases du système H₂O-CaCl₂ (projection x-T). Les courbes sont dessinées à partir des équations de CRAWFORD (1981). (E) est l'eutectique stable (Glace + Anthartcrite), les points (P) sont les péritectiques des différents hydrates.

Les salinités des solutions piégées peuvent être déduites des températures de fusion enregistrées au point triple (POTTER *et al.*, 1978). Les courbes univariantes reliant la température et la composition, exprimée en pourcentage poids équivalent de NaCl (pds%éq. NaCl), ont été déterminées expérimentalement. Les données de T_{fg} ont été interprétées en utilisant l'équation empirique la plus récente, donnée par BODNAR (1993) :

$$\text{pds\%éq. NaCl} = -1,78 * T_{fg} - 0,0442 * T_{fg}^2 - 0,000557 * T_{fg}^3$$

La température eutectique permet de connaître le ou les différents cations présents dans la phase liquide (mélanges NaCl ± KCl ± MgCl₂ ± CaCl₂). La mesure de la température d'homogénéisation du fluide, (T_h en phase liquide ou en phase gazeuse) permet par rapport aux données théoriques de la littérature, de déterminer la densité moyenne du fluide piégé ainsi que sa température et pression minimale de piégeage.

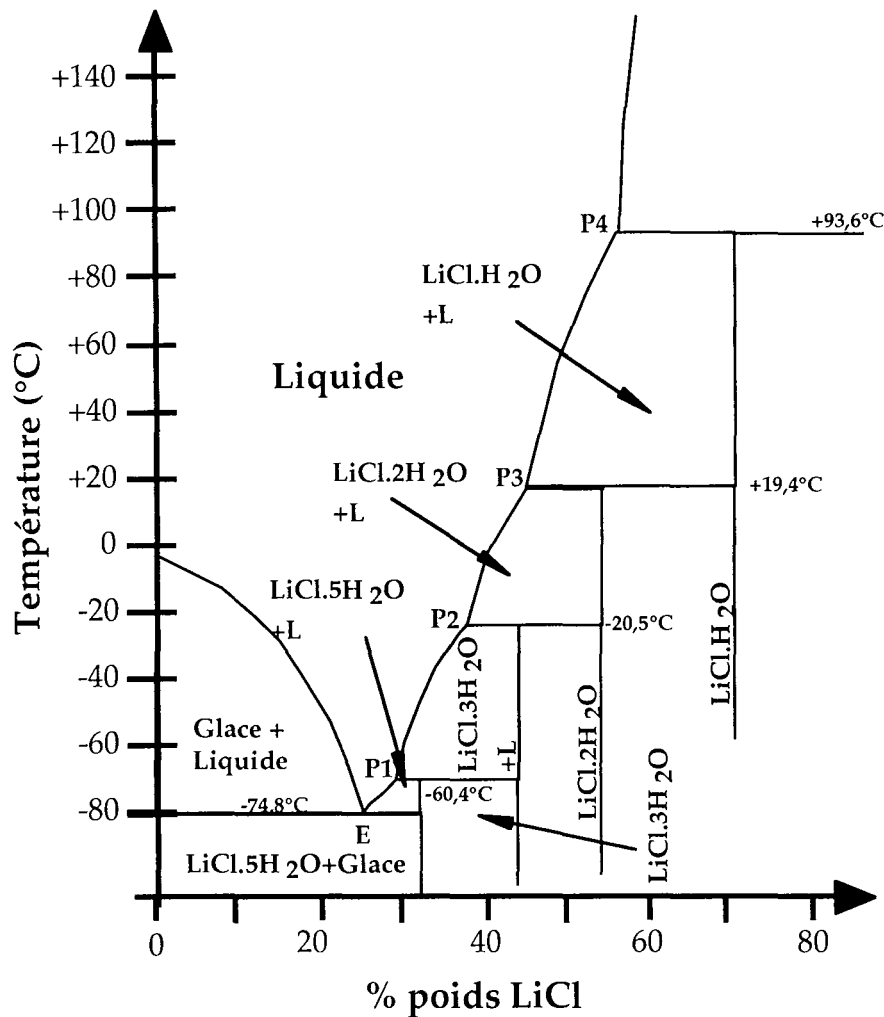


Figure A-11 : Diagramme de phases du système H₂O-LiCl (projection x-T). Les courbes sont dessinées à partir des équations de CRAWFORD (1981). (E) est l'eutectique stable (Glace + solide Li), les points (P) sont les péritectiques des différents hydrates.

Lorsque l'inclusion est triphasée (présence de halite), la salinité des fluides piégés est estimée directement à partir de la température de fusion du cube de sel T_{fs} . Les données de T_{fs} ont été interprétées en utilisant l'équation donnée par GOLSTEIN & REYNOLDS (1994) :

$$\text{pds\%éq. NaCl} = 26,242 + 0,4928 * (T_{fs}/100) + 1,42 * (T_{fs}/100)^2 - 0,223 * (T_{fs}/100)^3$$

La température d'homogénéisation et la salinité permettent de déterminer l'isochore du fluide piégé. La question essentielle est d'évaluer l'écart en degrés Celsius séparant la valeur de T_h et la température de piégeage (T_p). Cet écart dépend de la composition du fluide, de sa densité et des conditions thermobariques sous lesquelles l'inclusion a été piégée. La T_h des inclusions fluides riches en méthane est en général très voisine de la température de piégeage alors que pour des inclusions dépourvues de CH₄, la différence entre T_h et T_p dépend essentiellement des conditions de pression lors du piégeage et peut atteindre plusieurs dizaines de degrés. La

détermination de l'isochore permet d'estimer T_p en fonction de T_h si la pression de piégeage est connue, à partir d'une correction de pression (ROEDDER, 1962). Les corrections de pression peuvent être effectuées grâce aux isochores linéaires (Figure A-12) de ZHANG et FRANTZ (1987).

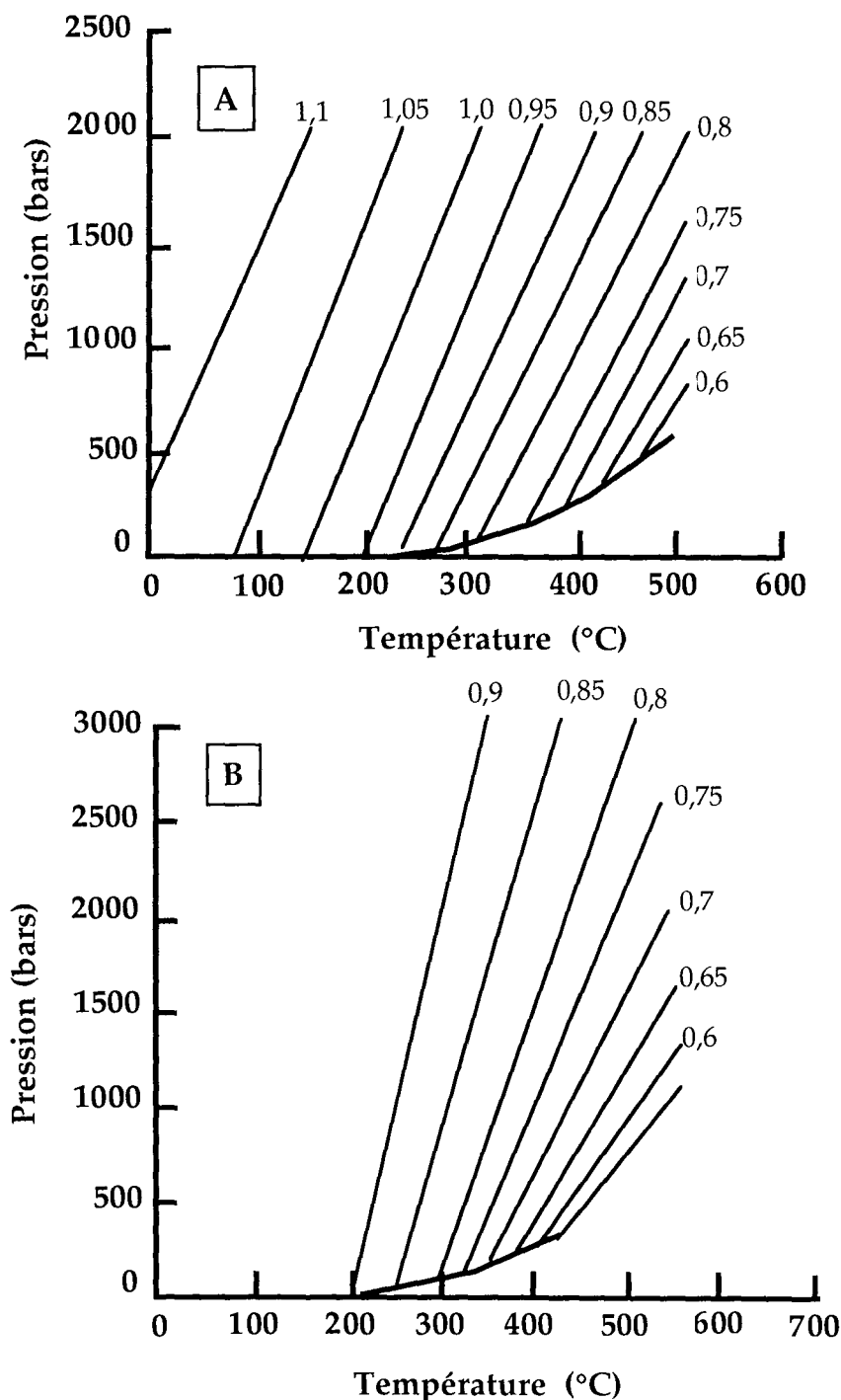


Figure A-12 : Représentation des isochores des solutions 4,0 (A) et 2,0 molal (B) de NaCl en fonction de la température et de la pression d'après les données de (A) POTTER et al. (1978) et de (B) ZHANG & FRANTZ (1987). Les courbes sont labellées avec leurs valeurs respectives de densité.

Cependant, ces corrections ne sont légitimes que si les inclusions sont dépourvues de gaz tels que CH_4 , CO_2 , En effet, cette démarche n'est applicable que si T_h reflète la température d'homogénéisation ayant lieu le long de la courbe liquide-vapeur de l'eau, donc dans un système sans méthane. La présence de gaz dans une inclusion implique une homogénéisation le long de la courbe de point de bulle gaz- H_2O , à des pressions d'homogénéisation plus élevées que celles du système H_2O - NaCl (HANOR, 1980). Une correction de pression liée au système H_2O - NaCl n'est plus légitime et conduit à une surestimation des températures de piégeage (HANOR, 1980).

II:1:3. Conditions analytiques

La microthermométrie permet donc d'observer sous un microscope optique les transitions de phase ayant lieu dans les inclusions fluides dans un intervalle de température de -180 à $+600^\circ\text{C}$. Les appareils utilisés sont une platine microthermométrique de type Chaix Meca dont les détails techniques sont donnés par POTY *et al.* (1976) et une autre platine microthermométrique USGS couplées à un microscope optique Leitz. L'étude des échantillons est réalisée sur des fragments millimétriques de lames épaisses de roches de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur avec un oculaire $\times 16$ et un objectif $\times 80$ du fait de la petite taille des inclusions ($< 10\ \mu\text{m}$, rarement plus grande). Ces fragments sont placés dans une chambre métallique cylindrique et hermétiquement fermée. Le refroidissement est engendré par un flux d'azote liquide. Le chauffage est obtenu par une résistance chauffante placée directement au contact de la chambre et les températures peuvent être lues et enregistrées à tout instant par une sonde de platine noyée dans la masse métallique et reliée à un voltmètre. Compte-tenu des problèmes de conduction et de gradients thermiques dans le métal et le minéral hôte, l'étalonnage de la platine microthermométrique est nécessaire et doit être effectué régulièrement (une fois par mois dans mon cas). Pour obtenir des résultats reproductibles, la platine est donc régulièrement réétalonnée, en particulier lors de l'alternance de manipulations de chauffage et de refroidissement. L'incertitude analytique sur les mesures a été déterminée à $\pm 0.3^\circ\text{C}$ pour les températures de fusion (T_{fg}), à $\pm 3^\circ\text{C}$ pour les températures d'homogénéisation (T_h). L'étalonnage est réalisé grâce à des produits ou à des inclusions fluides dont les températures de changement de phase sont parfaitement connues. Les étalons utilisés lors de ce travail sont consignés dans le *Tableau A-8*.

L'étalonnage à l'aide de produits étalons nécessite un choix de cristaux à l'échelle des phénomènes microthermométriques (10 - $30\ \mu\text{m}$). On trace la courbe ΔT (écart de la température observée à la température théorique fournie) en fonction des températures observées (T_{lue}) pour les étalons. C'est une courbe linéaire dans chacun des intervalles choisis. Son équation est de la forme : (1) $\Delta T = a \cdot T_{lue} + b$; où a et b sont des réels. La température corrigée (T_{cor}) s'obtient grâce à l'équation (2) : $T_{cor} = T_{lue} + \Delta T$. En combinant (1) et (2), on obtient l'équation de correction (3)

: $T_{cor}=(1+a)*T_{lue}+b$. Dans le cas des installations microthermométriques utilisées, les équations suivantes ont été obtenues :

Étalonnage 1 Platine Chaixmeca (Août 1997) :

- pour l'intervalle [-80 ; 0°C], $T_{cor}=(1,0016)*T_{lue}+0,6755$
- pour l'intervalle [0 ; +400°C], $T_{cor}=(0,9566)*T_{lue}+2,7930$

Étalonnage 2 Platine USGS (Août 1997 et Juillet-Août 1998):

- pour l'intervalle [0 ; +400°C], $T_{cor}=(1+0)*T_{lue}+0$

Étalonnage 3 Platine Chaixmeca (Juin-Août 1998):

- pour l'intervalle [-80 ; 0°C], $T_{cor}=(0,99645)*T_{lue}+0,29752$

Étalon	Observation	Température étalon (°C)
Hexane	Fusion de cristaux	-95,2
Inclusion de Campério (Suisse)	$T_f(\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{N}_2)$	-56,9
H ₂ O-CO ₂ (CRPG)	$T_f\text{CO}_2$	-56,6
CCl ₄	Fusion de cristaux	-22,9
H ₂ O-NaCl (CRPG)	Eutectique	-21,2
H ₂ O-KCl (CRPG)	Eutectique	-10,7
H ₂ O-NaOH (CRPG)	Fusion de la glace	-0,4
H ₂ O (CRPG)	Fusion de la glace	0,0
Inclusion de Campério (Suisse)	$T_f\text{CO}_2$	+30,0
SK40 (Merck)	Fusion de cristaux	+40,0
FeNO ₃ .9 H ₂ O	Fusion de cristaux	+47,2
SK70 (Merck)	Fusion de cristaux	+70,0
Vaniline	Fusion de cristaux	+82,4
SK135 (Merck)	Fusion de cristaux	+135,0
SK180 (Merck)	Fusion de cristaux	+180,0
SK247 (Merck)	Fusion de cristaux	+247,0
NaNO ₃	Fusion de cristaux	+306,8
Inclusion fluide synthétique	Homogénéisation	+374,1
H ₂ O (SYNFLINC, USA)	critique	
K ₂ Cr ₂ O ₇	Fusion de cristaux	+398,0

Tableau A-8 : Liste des étalons utilisés pour le calibrage de la platine microthermométrique de type Chaix Meca (d'après DUBOIS et al., 1994).

Pour l'observation de toutes les transitions de phase, deux types de mesures sont réalisées.

- Des mesures à basse température (-180/+31°C) : Le refroidissement se fait par circulation d'azote liquide ou d'air comprimé dans la chambre contenant l'échantillon. On peut alors effectuer les mesures suivantes dans les cas des fluides aqueux et salés :

T_{fg} : température de fusion de la glace ($\leq 0^\circ\text{C}$),

T_e : température eutectique de la phase aqueuse,

T_{fhyd} : température de fusion d'hydrate de sel (comme l'hydrohalite).

- Des mesures de haute température (+25/600°C) : Le chauffage se fait à l'aide de résistances thermiques incorporées à la platine. On peut alors observer les transitions de phase suivantes :

T_{fs} : température de fusion du cube de sel,

T_h : température d'homogénéisation totale de l'inclusion,

T_d : température de décrépitation.

Il est important de se rappeler que pour avoir une bonne mesure, l'inclusion doit être au centre du champ optique et que la mesure doit se faire dans les conditions les plus proches de l'équilibre, avec une vitesse de remontée de la température adaptée. La petite taille des inclusions a parfois conduit à utiliser des techniques plus ou moins indirectes de détermination des températures de changement de phases. En effet, lorsque la prise en glace n'était pas visible, la température à laquelle un vif mouvement de la bulle de vapeur était observé au moment où celle-ci touchait le bord de l'inclusion, a été notée comme température de fusion. Au chauffage, une procédure en cycles a été utilisée (ROEDDER, 1984). Elle consiste à diminuer légèrement la température dès que la température d'homogénéisation semble atteinte. Si la phase vapeur réapparaît immédiatement après la chute de température, c'est que l'homogénéisation n'est pas atteinte ; le chauffage peut être repris jusqu'à une température supérieure et la procédure en cycle réappliquée. La température d'homogénéisation est atteinte lorsque la phase vapeur ne réapparaît plus immédiatement après, dans les quelques degrés qui suivent le refroidissement.

La reproductibilité des données microthermométriques est difficile à déterminer, car certains phénomènes empêchent de nouvelles mesures : (1) la non nucléation de la phase vapeur, (2) la présence de fuite, totale ou partielle, du contenu de l'inclusion et (3) l'augmentation du volume de la bulle sans pour autant que l'inclusion soit affectée.

Les résultats sont présentés sous forme de diagrammes T_h/T_{fg} . Les deux paramètres microthermométriques T_{fg} et T_h permettent donc de disposer d'informations sur la chimie et la densité du fluide et par conséquent d'estimer les conditions pression-température de leur circulation.

L'étape suivante est la construction des isochores (courbes d'évolution P-T à V constant pour un fluide homogène), pour finalement essayer de déterminer les conditions P-T-x du piégeage du fluide originel. Les corrections de pression basées sur les équations de ZHANG et

FRANTZ (1987) ont été adoptés en supposant les régimes de pression (hydrostatique ou lithostatique).

Pour l'interprétation des diagrammes P-T, deux types de courbes ont été superposées : (1) les gradients géothermiques de 30 et 50°C/km en considérant les régimes lithostatique et hydrostatique et en prenant une température de 10°C à la surface et (2) les courbes isobares à une profondeur donnée.

II:2. Analyse d'images et traitement statistique d'un réseau de plans d'inclusions fluides (PIF)

La saisie des caractéristiques géométriques 2D/3D (azimut, pendage, longueurs) d'un réseau de plans d'inclusions fluides (PIF) et microfractures à l'échelle de la lame épaisse revêt une importance capitale pour trouver les corrélations entre voie de circulation privilégiée des paléofluides et événement tectonique. Les analyses ont été effectuées au CREGU. L'appareil utilisé est un microscope optique Ortholux II Plan Leitz couplé à un système vidéographique relié à un PC HP Vectra 486DX sur lequel est installé le logiciel ANIMATSF (Analyse d'Images et Traitements Statistiques Fractals) (*Figure A-13*). Ce logiciel, créé au CREGU, permet de saisir des azimuts, pendages et longueurs de PIF, ainsi que d'effectuer des traitements statistiques sur ces données (rosaces, traitement fractal, estimation des perméabilités). Le module d'analyse d'images est donc composé de : (1) une caméra directement connectée à l'objectif du microscope, (2) un logiciel permettant de projeter les images de la caméra à l'écran (SMCAM-II), (3) un moteur branché sur la vis micrométrique du microscope, et asservissant les déplacements verticaux de la platine, (4) une commande du moteur (UNIDEX 100), permettant de régler les différents paramètres de contrôle (notamment pas de déplacement, vitesse, ...) et (5) un ensemble de commandes et d'options de saisies des données. Grâce au respect de la polarité de la lame épaisse par le repérage d'une droite de référence, du facteur d'échelle par rapport à l'objectif utilisé, la saisie des données aboutissent automatiquement aux calculs d'azimuts et de pendages des PIF repérés sur les lames. La dimension d'étude est modulable, 2D ou 3D. La commande du moteur n'est activée que dans le cas d'une application 3D.

La saisie de chaque PIF est réalisée en traçant, à l'écran, un segment entre ses 2 extrémités avec le curseur piloté par la souris. Chaque PIF doit être codé auparavant par deux paramètres : (1) le type de minéral que la discontinuité affecte, et (2) le type de microfractures. Cette typologie est enregistrée sous forme d'un nombre, le minéral (de 1 à 4) étant codé sur les unités, et le type de fractures (de 1 à 4) étant codé sur les dizaines (*Tableau A-9*). Les résultats sont proposés sous forme de rosaces des azimuts, les discontinuités étant regroupées par classes de 10°, regroupant tous les PIF ou par types de PIF codés selon la procédure décrite précédemment. Cet affichage est calculé soit en fréquence, soit en fréquence pondérée par les longueurs.

Code	Type PIF	Code	Minéral hôte
1	PIF prolongé par des recristallisations orientées de quartz	1	Quartz tardif Qz2
2	PIF intragranulaire	2	Quartz précoce Qz1
3	PIF transgranulaire	3	Quartz détritique en dissolution
4	PIF transveine et grès	4	Quartz détritique et auréole de nourrissage

Tableau A-9 : Codage utilisé dans la différenciation des PIF en analyses d'images.

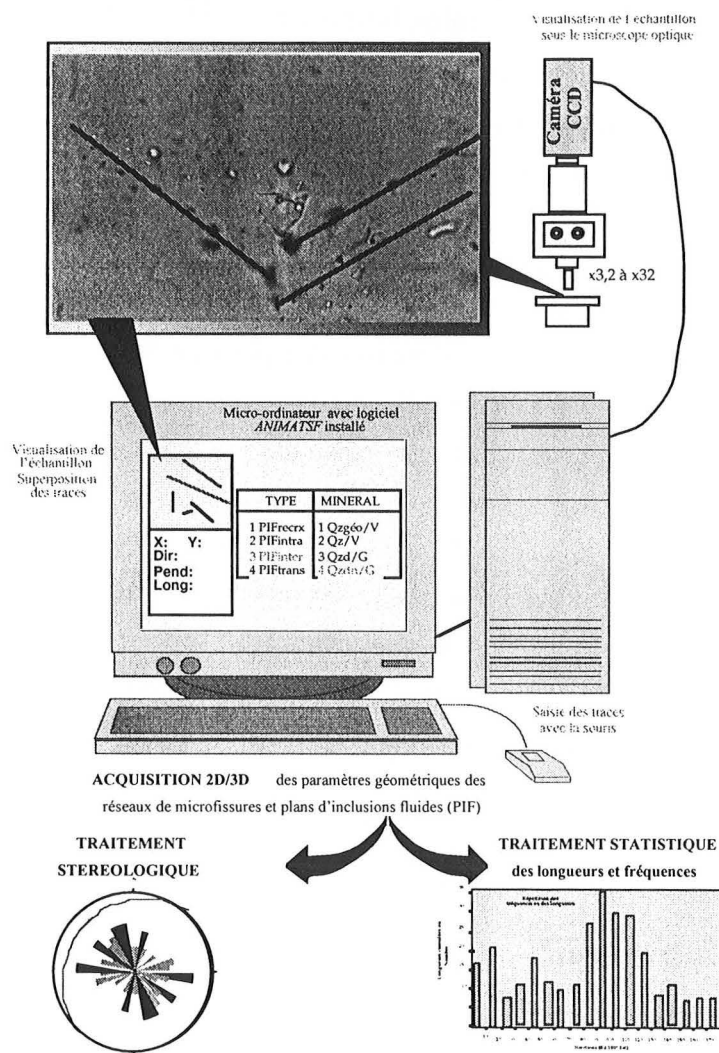


Figure A-13 : Schéma de l'installation utilisée pour l'analyse d'images et le traitement statistique des orientations de PIF.

Cette possibilité est particulièrement intéressante pour l'étude de la perméabilité. En effet, on sait que dans un modèle, ce sont généralement les familles les plus longues qui vont fortement

contraindre le modèle et influencer la connectivité du réseau global et ensuite la valeur de la perméabilité. Un traitement statistique en histogramme des longueurs permet de discriminer les PIF de grandes longueurs.

II:3. Microscopie en fluorescence

La fluorescence a été utilisée pour le repérage des inclusions à hydrocarbures dans les lames épaisses étudiées en microthermométrie. L'utilisation d'un microscope muni d'une lampe à U.V. permet de localiser aisément les inclusions hydrocarbonées au sein des phases authigènes, à condition que les hydrocarbures aromatiques soient présents dans les inclusions. Les inclusions à méthane ou éthane ne sont pas fluorescentes, mais ces composés peuvent être identifiés en microspectrométrie-Raman. Les teintes de fluorescence permettent de différencier des inclusions fluides en fonction de leur teneur en molécules polycycliques et en hétéroatomes (O, N, S). Elles varient du bleu au rouge en passant par le vert, le blanc et le jaune.

II:4. Microspectroscopie Raman (Micro Raman)

L'analyse par microsonde MOLE (Molecular Optic Laser Examiner) à effet Raman, décrite de façon plus détaillée par DELHAYE et DHAMELINCOURT (1975) et DHAMELINCOURT *et al.* (1979) permet l'analyse du contenu en espèces volatiles des inclusions non-fluorescentes en routine mais aussi du contenu en chlore de la phase liquide (ce deuxième aspect étant encore au stade du développement analytique expérimental). Les analyses ont été effectuées sur un système à détection multicanale, DILOR XY couplée à un traitement informatique LABRAM avec l'aide technique de J. DUBESSY, T. LHOMME et M.C. BOIRON.

II:4:1. Principe

Comme la spectroscopie infrarouge, le phénomène Raman met en jeu les vibrations de liaisons, en privilégiant cependant les liaisons symétriques. La présence de bandes de vibration obéira à des règles de sélection qui feront qu'une vibration active en infrarouge sera active ou inactive en Raman. Par exemple, la molécule d'azote N_2 , symétrique, est très active en Raman (on détecte facilement l'azote de l'air), mais est inactive en infrarouge. L'azote peut donc être utilisé comme gaz ambiant sans risque de perturber le spectre infrarouge. Ainsi ces deux spectroscopies sont complémentaires et leur utilisation combinée permet une analyse complète des états de vibration d'une molécule. Leurs sensibilités seront donc le plus souvent différentes ; on citera en exemple le seuil de détection du CO_2 qui est environ dix fois supérieur en IR qu'en Raman alors que le seuil de détection du méthane est environ dix fois inférieur. Contrairement à l'infrarouge,

l'excitation du Raman est monochromatique (λ_0). Elle est générée par un faisceau Laser. Un spectre se décompose en trois régions caractéristiques : (1) la raie RAYLEIGH, la plus intense, qui correspond à la lumière réémise sans modification de longueur d'onde ($\lambda_i = \lambda_0$), (2) les raies STOKES et antiSTOKES correspondant à la diffusion Raman avec changement de longueur d'onde ($\lambda_i \neq \lambda_0$) (Figure A-14). Quand le photon émis a moins d'énergie que le photon incident, les raies sont dites STOKES ($\lambda_0 < \lambda_i$), quand le photon émis a plus d'énergie que le photon incident, les raies sont dites antiSTOKES ($\lambda_0 > \lambda_i$) (Figure A-14). L'intensité des raies antiSTOKES sera d'autant plus forte que la molécule sera dans un état vibrationnel excité. Or la proportion de molécules dans cet état est faible, les raies STOKES, correspondant à des molécules à l'état fondamental seront donc beaucoup plus intenses. Toutefois, ces caractéristiques vibrationnelles risquent d'être masquées par l'émission de fluorescence si la molécule passe à l'état électronique excité sous l'effet de la radiation incidente. Ce phénomène est malheureusement rencontré dans la plupart des mélanges organiques naturels riches en fluorophores (liaison π).

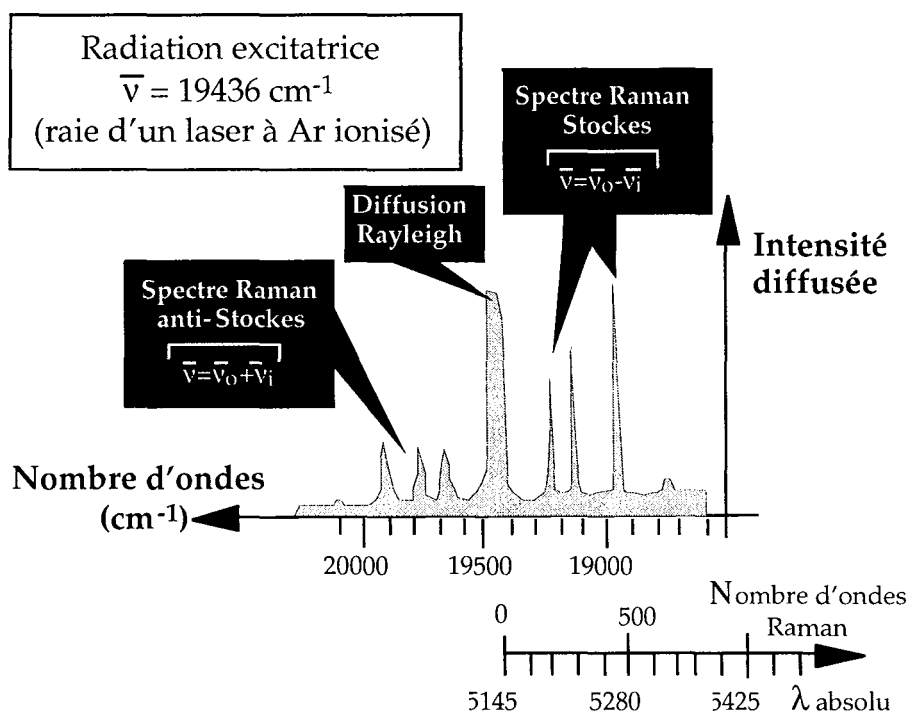


Figure A-14 : Aspect d'un spectre de diffusion Raman (modifié d'après DUBESSY, 1985).

En fonction de l'état de polarisation du faisceau, on peut observer des variations spectrales importantes. L'intensité des bandes peut varier considérablement et certains pics peuvent même disparaître totalement. Deux phénomènes altèrent l'efficacité de cette méthode : la fragilité thermique de l'échantillon et sa fluorescence (deux paramètres importants des composés organiques). En résumé, la spectrométrie à effet Raman consiste en un changement de longueur

d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel (DELHAYE et DHAMELINCOURT, 1975). Lorsqu'on éclaire un tel milieu par une lumière monochromatique, une fraction des photons constituant cette radiation est soit réfléchi, soit absorbée et une faible fraction est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Cette diffusion se produit sans changement de longueur d'onde pour la plupart des photons diffusés : c'est la diffusion RAYLEIGH. Cependant, on observe pour une faible partie des photons diffusés, un changement de longueur d'onde, c'est l'effet Raman.

La microsonde à effet Raman a été décrite de façon détaillée par DHAMELINCOURT *et al.* (1979). Adapté aux inclusions fluides, l'effet Raman, caractéristique des espèces polyatomiques, permet d'identifier un certain nombre de constituants chimiques (composés moléculaires simples, ...). Appliquée à la partie non aqueuse des inclusions fluides, cette technique permet de déterminer la nature et les fractions molaires des constituants volatiles d'une inclusion. L'intérêt de la microspectroscopie Raman n'est plus à démontrer à Oklo, puisqu'elle a déjà permis d'identifier des espèces gazeuses telles H₂ et O₂ au niveau des zones de réaction. Dans ce travail, un nouvel aspect en développement de l'appareillage MicroRaman a été abordé. Il s'agit de la détermination de la chlorinité de la phase liquide des inclusions fluides, c'est à dire de la molalité en Cl, exprimée en moles par kilogrammes d'eau.

Le schéma de la microsonde est proposé *Figure A-15*. Le faisceau Laser (Laser à argon ionisé, $\lambda_0=514,5$ nm) atteint l'échantillon avec un point d'impact supérieur ou égal au micron-cube. La lumière diffusée Raman est séparée de la lumière diffusée à 514,5 nm par un filtre optique afin d'être détectée par un photomultiplicateur (détection monocanale) ou par une série de photodiodes (détection multicanale) qui permet l'obtention en quelques secondes d'une partie de spectre à l'intérieur d'une région de fréquence donnée. Le spectre Raman se décompose entre une abscisse exprimée en nombre d'onde ν ($\nu=\nu_0-\nu_i$), raies STOKES) et une ordonnée exprimée en intensité, fonction du nombre de photons émis. Les écarts en fréquence ν_i sont caractéristiques des molécules qui constituent le milieu diffusant et ne dépendent pas de la fréquence des mouvements de vibration des édifices polyatomiques constituant le milieu éclairé. La résolution spectrale est de 2 cm⁻¹. Tous les spectres ont été acquis dans les conditions suivantes : puissance du laser : 20 mW ; objectif : x80 ; fentes : 500 ; trou confocal : 500 et à température ambiante.

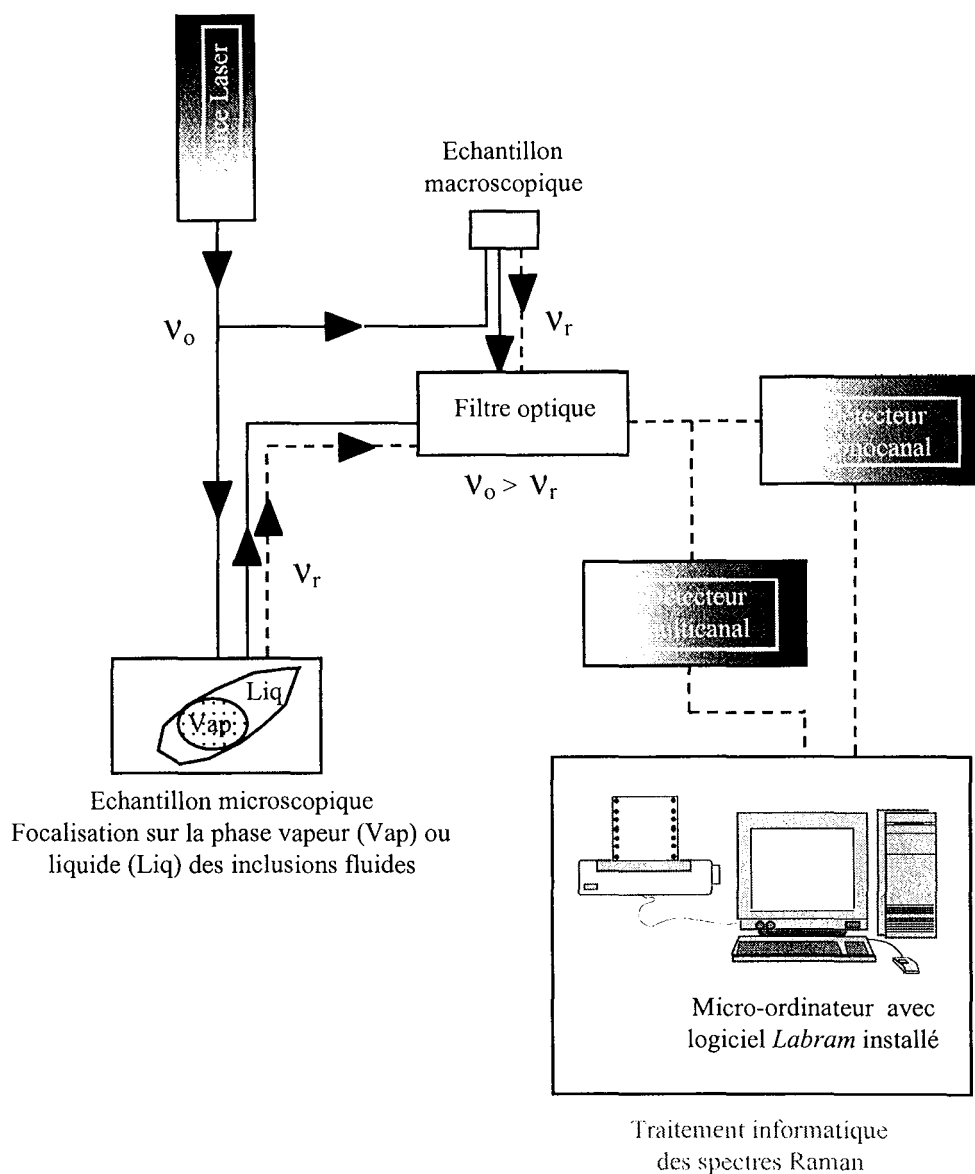


Figure A-15 : Schéma de la microsonde à effet Raman à détection multicanale.

II:4:2. Détermination de la composition en phases volatiles dans la phase vapeur

Cette technique d'étude est bien adaptée à l'identification des composés volatils (légers) contenus dans les bulles de vapeur des inclusions fluides aqueuses et/ou hydrocarbonées. Elle permet de mettre en évidence la présence des gaz CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 et H_2S . Le minéral encaissant, étant souvent le quartz, engendre des vibrations Si-O qui saturent le spectre d'absorption avec plusieurs pics en dessous de 1300 cm^{-1} . Le *Tableau A-10* présente les principales valeurs d'indexation des pics des spectres d'absorption Raman (DUBESSY, 1985).

Tous les spectres obtenus résultent de la soustraction d'un enregistrement de référence réalisé hors inclusions, dans le quartz hôte à partir de l'enregistrement effectué sur l'inclusion, et ceci dans les mêmes conditions analytiques (temps d'intégration, nombre d'accumulations, puissance du laser, résolution spectrale, ...).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration
<i>inclusions fluides</i>	
3600 à 3200	H ₂ O
2917	CH ₄
990, 2890 et 2955	C ₂ H ₆
2580-2610	H ₂ S
1555	O ₂
590 et 4155	H ₂
2330	N ₂
1388 et 1286	CO ₂
<i>minéral</i>	
< 1300	Quartz

Tableau A-10 : Indexation des pics des spectres d'absorption Raman (d'après DUBESSY, 1985).

II:4:3. Détermination de la chlorinité de la phase aqueuse

La mesure de la chlorinité des inclusions fluides est basée sur l'étude du profil de la bande de vibration d'élongation de la molécule d'eau par spectrométrie Raman. Le spectre de l'eau pure présente en diffusion Raman un large massif entre 2800 cm⁻¹ et 3800 cm⁻¹ qui possède un épaulement marqué à 3200 cm⁻¹ et un maximum d'intensité à 3450 cm⁻¹. A température ambiante, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont à l'origine de ce spectre très particulier. La présence de sels dissous va modifier les interactions et donc la structure de l'eau. Les cations s'entourent d'une sphère de solvatation et les anions chlorures perturbent et affaiblissent les liaisons hydrogène. L'ion chlorure Cl⁻ est un anion responsable de la rupture des liaisons hydrogène dans l'eau. On observe alors sur le spectre Raman une diminution de l'intensité de l'épaulement à 3200 cm⁻¹ au profit de la bande centrée à 3450 cm⁻¹ ainsi qu'un déplacement vers les plus hautes fréquences. Ce sont les variations d'intensité qui ont été calibrées pour mesurer la chlorinité dans les inclusions fluides. L'intensité intégrée de ces bandes est portée en fonction de la concentration en chlorure. Le spectre Raman du massif de l'eau enregistré dans une inclusion fluide naturelle est comparé à celui obtenu dans les solutions synthétiques (Figure A-16).

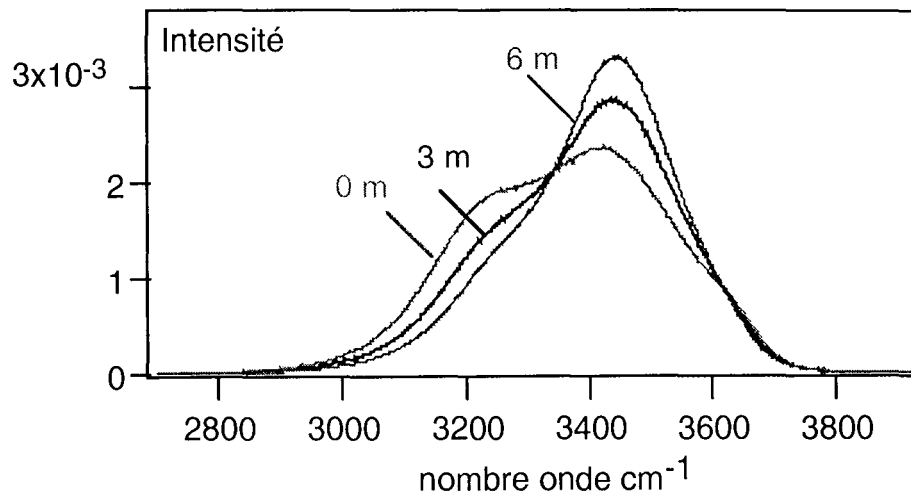


Figure A-16 : Spectres Raman montrant la déformation du massif de l'eau pour des solutions de salinité croissante (0-3-6 molal).

Les courbes d'étalonnage ont été faites sur des solutions salines synthétiques, en faisant varier la concentration en chlorure, puis les espèces cationiques dans des solutions binaires ($\text{Na}/\text{Ca}=0,1-1-10$). Donc, la calibration de la modification du spectre Raman de l'eau en fonction de la concentration de la solution en chlorure et du type d'ion (Na, K, Ca, Li, Mg, ...) permet d'obtenir une quantification de la chlorinité de l'inclusion fluide (LHOMME *et al.*, 1999). Les précisions obtenues sur nos mesures sont de l'ordre de 0,1 molal.

II:5. Microspectroscopie d'émission optique sur plasma généré par ablation laser (LA-OES)

L'analyse par microspectroscopie d'émission sur plasma créé par laser permet d'obtenir des données semi-quantitatives sur le contenu cationique des inclusions fluides. Les analyses ont été effectuées au CREGU avec l'aide technique de Mmes BOIRON, FABRE et de M. MOISSETTE. L'appareil utilisé est un spectromètre DILOR piloté par ordinateur.

II:5.1. Principe

La radiation excitatrice source est produite par un laser Nd-YAG quadruplé (Figure A-17). Plusieurs lentilles permettent la focalisation du laser sur un filtre spatial garantissant une distribution homogène de l'énergie. L'interaction entre le laser et le solide entraîne des phénomènes complexes, tels la volatilisation d'une partie de l'échantillon sous forme d'ions, d'atomes, de molécules et de particules solides qui sera vaporisée et se retrouve introduite dans un plasma fortement excité. Le cratère d'ablation peut se réduire à 10 μm . Un objectif Cassegrain collecte les radiations émises par le plasma et les envoie grâce à un système de miroirs et de fentes

vers le spectromètre. La détection est assurée par un détecteur pulsé et intensifié. L'observation de l'échantillon et sa localisation précise par rapport à l'axe optique du microscope se font à l'aide d'un jeu de deux caméras couplées chacune à une optique de grandissement différent. Un miroir escamotable permet d'observer et de se positionner sur l'échantillon, puis une fois relevé, de pratiquer l'analyse des inclusions. Pour obtenir des résultats et une intensité des pics beaucoup plus intéressants, l'échantillon est soumis à un léger flux d'argon qui a tendance à exalter l'intensité des raies.

II:5:2. Conditions analytiques

Pour obtenir des résultats semi-quantitatifs en terme de rapports cationiques, un étalonnage est réalisé grâce à des produits standards dont les concentrations en Na, K, Ca et Li sont parfaitement connues. Les étalons utilisés lors de ce travail sont consignés dans le *Tableau A-11*. Les courbes de calibrage sont présentées en

Figure A-18. La présence des cations est déterminée à partir de l'existence des pics de longueurs d'onde caractéristiques suivants :

- Ca : un pic à 787,1 nm et un pic à 781 nm,
- K : un pic à 764 nm et un pic à 760 nm,
- Li : un pic à 669 nm,
- Na : un pic à 590 nm.

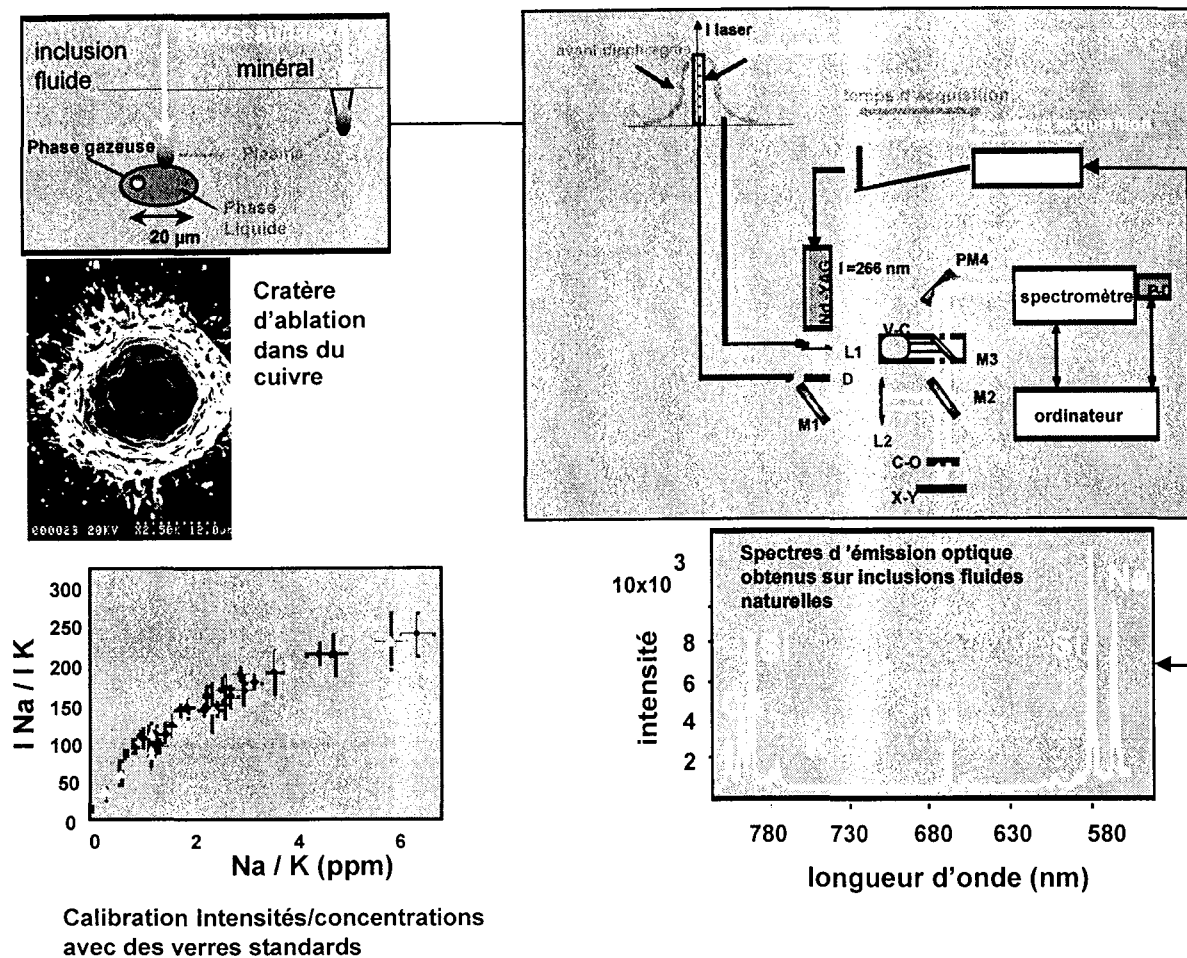


Figure A-17 : Schéma de l'installation utilisée et du protocole de calibration utilisé pour la détermination des rapports cationiques par microspectroscopie LA-OES.

Standards	I.Na / I.Li	I.Na / I.K	I.Na / I.Ca	Na/Li (mole)	Na/K (mole)	Na/Ca (mole)	Na/Li (ppm)	Na/K (ppm)	Na/Ca (ppm)	Ecart type Na/Li	Ecart type Na/K	Ecart type Na/Ca
G1		114,8	3,8		4,68	9,16		2,75	5,25		14,4	0,4
G2		114,4	2,8		3,89	5,34		2,29	3,06		13,3	0,4
G3		103,9	1,5		2,98	2,32		1,75	1,33		10,3	0,5
G4		65,7			1,47			0,86			8,5	
G5		140,4	1,9		5,46	3,63		3,21	2,08		17	0,4
H1			1,56			1,94			1,11			0,37
H2			4,38			8,64			4,96			0,8
H3			3,32			5,75			3,30			0,38
H4			4,15			9,7			5,56			0,52
H5			2,16			4,24			2,43			0,48
mélange	16			14,8			49,33			2,52		
GB4	31,3			26,6			88,67			7,85		
DK46	3,11			1			3,33			0,49		
svec1000	10,47			11,5			38,33			1,34		

Tableau A-11 : Standards utilisés pour la calibration des rapports cationiques.

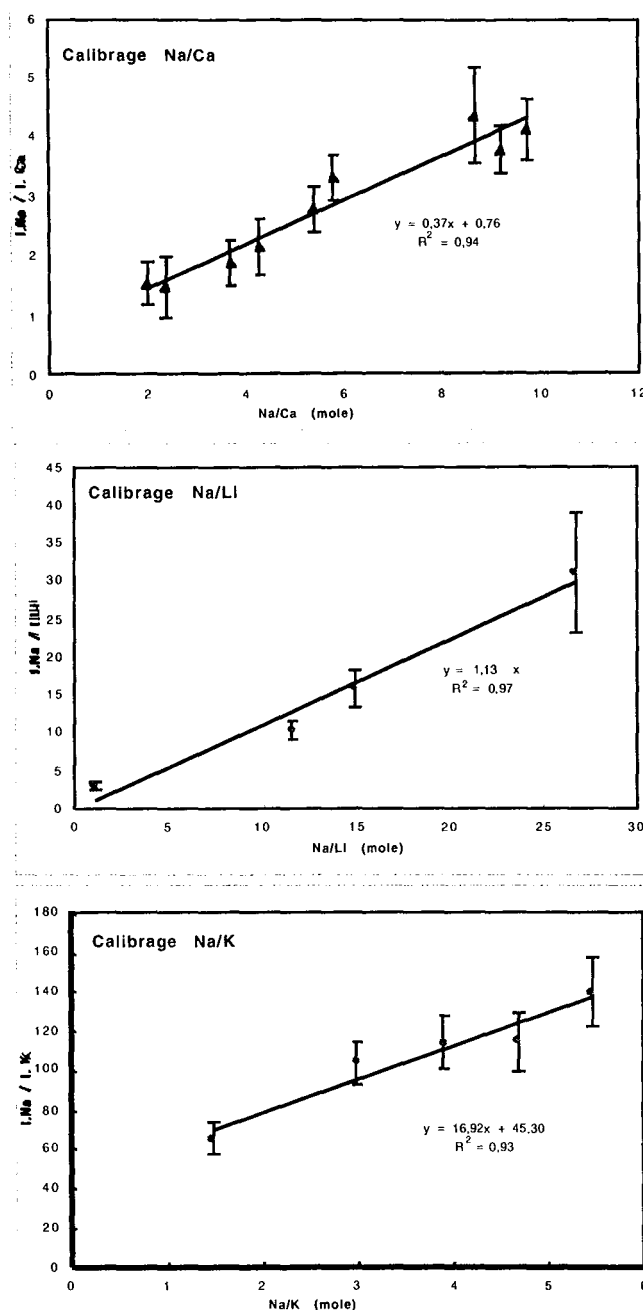


Figure A-18 : Courbes de calibrage pour la détermination des rapports Na/K, Na/Ca et Na/Li.

II:6. Analyse par crush-leach (écrasement-lessivage)

II:6:1. Principe et préparation des échantillons

Ce procédé consiste en l'écrasement manuel du minéral (pilonnage dans un mortier en agate) suivi d'une séparation des solides par filtration sous vide. La détermination de la chimie des paléofluides ainsi isolés est ensuite réalisée par l'analyse des lixiviats d'inclusion fluides (il s'agit

alors d'une population globale d'inclusions fluides) par plusieurs techniques analytiques. Les analyses ont été réalisées sur trois échantillons de quartz sélectionnés en fonction de leur position dans la succession paragéométrique globale déterminée à Oklo. Les analyses ont été effectuées par les soins de M. BANKS du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Leeds (Royaume-Uni).

Environ 1g de minéral préalablement purifié de tout autre contaminant est écrasé dans un mortier en agate et la poudre est introduite dans des containers en plastique ultra-purs. 7 ml d'eau doublement distillée sont ajoutés et mélangés à la poudre. Le liquide est ensuite filtré grâce à un filtre en nylon de 0,45 mm de diamètre.

Les concentrations en Na, K et Li sont déterminées par spectroscopie d'émission, et les concentrations en Cl, Br et SO₄ par chromatographie ionique en utilisant un appareil de type Dionnex 4500I HPLC.

L'effort porte surtout sur les traceurs conservatifs, qui ne fractionnent pas dans les mécanismes de précipitation ou d'altération et qui gardent un message géochimique typique de la source du fluide. C'est le cas des halogènes tels que Cl et Br.

II:6:2. Reproductibilité

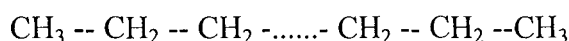
La validation de l'analyse par écrasement est réalisée par une application de la méthode sur des inclusions fluides synthétiques de composition connue. Les analyses sont réalisées sur des échantillons préalablement étudiés par microthermométrie où une typologie détaillée des inclusions a été définie. Les incertitudes analytiques peuvent être dues à des processus de contamination par de faibles quantités de solides (sulfates en particulier) conduisant à des erreurs dans les calculs de balance des charges.

II:7. Microspectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (Micro FT-IR)

L'analyse par microspectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence les vibrations des molécules non symétriques entre 600 et 5000 cm⁻¹. Il s'agit d'une technique semi-quantitative et non-destructive, qui fût appliquée à l'étude des inclusions fluides dès 1987 (BARRES *et al.*, 1987). Les analyses ont été effectuées au Service de Infrarouge du Laboratoire Environnement et Minéralurgie avec l'aide technique de M. PIRONON. Elle a permis d'identifier les composés hydrocarbonés piégés dans les inclusions fluides repérés en fluorescence UV.

II:7:1. Principe

La spectroscopie IR est une spectroscopie moléculaire caractérisant l'état vibrationnel des liaisons entre atomes. L'absorption d'un rayonnement IR caractéristique de ces liaisons chimiques affecte les différents états énergétiques de la molécule. Lorsqu'une molécule absorbe une radiation, c'est à dire lorsqu'il y a interaction entre des photons incidents et les atomes de l'échantillon, l'énergie de la molécule augmente. La molécule passe d'un état énergétique fondamental à un état d'énergie supérieur. Le rayonnement est partiellement absorbé et cette absorption dans l'infrarouge (IR), qui correspond à une gamme d'énergie comprise entre 1,5 et 0,0012 eV ($12500-10 \text{ cm}^{-1}$), traduit des changements énergétiques affectant les états vibrationnels des liaisons entre atomes (transition énergétique entre 2 niveaux vibrationnels). Chaque absorption correspond à un mode de vibration de la molécule. Prenons le cas d'une molécule d'alcane linéaire C_nH_{2n+2} . Cette molécule est constituée de deux groupements CH_3 et de $n-2$ groupements CH_2 :



Plus la chaîne est longue (plus n est grand), et plus le rapport CH_2/CH_3 ($n-2/2$) augmente. Les vibrations d'un groupement de type CH_2 seront des vibrations d'élongation ou de valence (stretching ν) et des vibrations de déformation (bending γ). Ces vibrations sont classées en 3 groupes : (1) déformation (scissoring) dans le plan (δ) ou hors du plan (γ), (2) torsion (twisting) (δt) et (3) balancement dans le plan (rocking) (δr) ou hors du plan (wagging) (δw).

Les vibrations peuvent être symétriques (indiquées s) ou antisymétriques (indiquées a). Les vibrations du groupement CH_2 sont schématisées (*Figure A-19*). Outre les vibrations fondamentales, on dénombre également des transitions dites harmoniques correspondant à n fois la fréquence fondamentale, n étant un nombre entier, et des transitions de combinaisons correspondant à la somme des fréquences de plusieurs vibrations fondamentales. Compte-tenu des intensités respectives des bandes de vibrations et de la gamme spectrale analysée par le microscope infrarouge, seules les bandes d'élongation et de déformation angulaire seront observées sur les inclusions hydrocarbonées. Les analyses réalisées en transmission prennent en compte les bandes de vibration du minéral hôte qui peuvent partiellement masquer les bandes de vibration du fluide de l'inclusion.

Un spectre IR se décompose en une abscisse exprimée en nombre d'onde (ν (en cm^{-1}) = $10000/\lambda$ et λ (μm) * ν (cm^{-1}) = 10000) et une ordonnée exprimée en unité d'absorbance. Le domaine spectral de l'Infrarouge se décompose en 3 régions :

- le proche IR : 0,8 à 2,5 μm et 12500 à 4000 cm^{-1} ,
- le moyen IR : 2,5 à 25 μm et 4000 à 400 cm^{-1} ,
- le lointain IR : 25 à 1000 μm et 400 à 10 cm^{-1} .

Les spectres, présentés dans ce mémoire, ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR à transformée de Fourier, avec interféromètre de Michelson, de type *Bruker IFS88* équipé d'un microscope *A-590* (*Figure A-20* ; *Figure A-21*) pour les analyses ponctuelles des inclusions hydrocarbonées, dans la gamme du moyen Infrarouge. Contrairement au système de monochromateur dans les spectromètres dispersifs, cet interféromètre est constitué d'un miroir fixe et d'un miroir mobile, perpendiculaires, qui réfléchissent chacun 50 % de la lumière incidente par l'intermédiaire d'une séparatrice, vers l'échantillon puis le détecteur. Un aller-retour du miroir mobile permet une analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde du rayon IR incident. L'intensité détectée en fonction de la différence de marche du trajet lumineux est appelée interférogramme. Par transformation mathématique (transformée de Fourier), il est possible de passer d'un interférogramme fonction de x à un spectre IR classique fonction de ν .

II:7:2. Conditions analytiques

Les 3 avantages essentiels de l'analyse microspectroscopique IR effectuée sont : (1) l'obtention du spectre n'a demandé que quelques dixièmes de secondes, (2) la sensibilité de l'appareil est bien meilleure que celle d'un appareil dispersif car l'énergie atteignant le détecteur est environ 100 fois supérieure (BARRES, 1990 ; PIRONON, 1991) et (3) cette amélioration de la sensibilité a rendu possible l'analyse de micro-échantillons (PIRONON, 1991 ; NICHOLS, 1990 ; LUIGART, 1992 ; CHURCH, 1991 ; KATON et SOMMER, 1992) et donc la possibilité de couplage avec un microscope qui fonctionne soit en mode transmis soit en mode réfléchi.

Le microscope nous permet donc de sélectionner une zone étroite à étudier aux IR grâce à des diaphragmes, notamment les différentes inclusions fluides. On peut alors, selon KATON et SOMMER (1992), supprimer les effets de matrice, c'est à dire les contributions de l'environnement autour de cette zone, par un diaphragme ajustable puis réaliser les mesures IR. On peut ainsi analyser des micro-échantillons jusqu'à des tailles de l'ordre de 15 μm (PIRONON, 1991). Les mesures IR se réalisent sur les inclusions hydrocarbonées en mode transmis, avec analyse de l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon.

La source et l'interféromètre se trouve dans le spectromètre qui est purgé à l'air sec, déshuilé et décarbonaté, le reste du trajet optique s'effectue dans l'atmosphère d'où la nécessité de soustraire des spectres les perturbations engendrées par les composés atmosphériques type CO_2 et H_2O donnant respectivement des bandes à 2350, 667 cm^{-1} et à 3900-3400, 1900-1300 cm^{-1} .

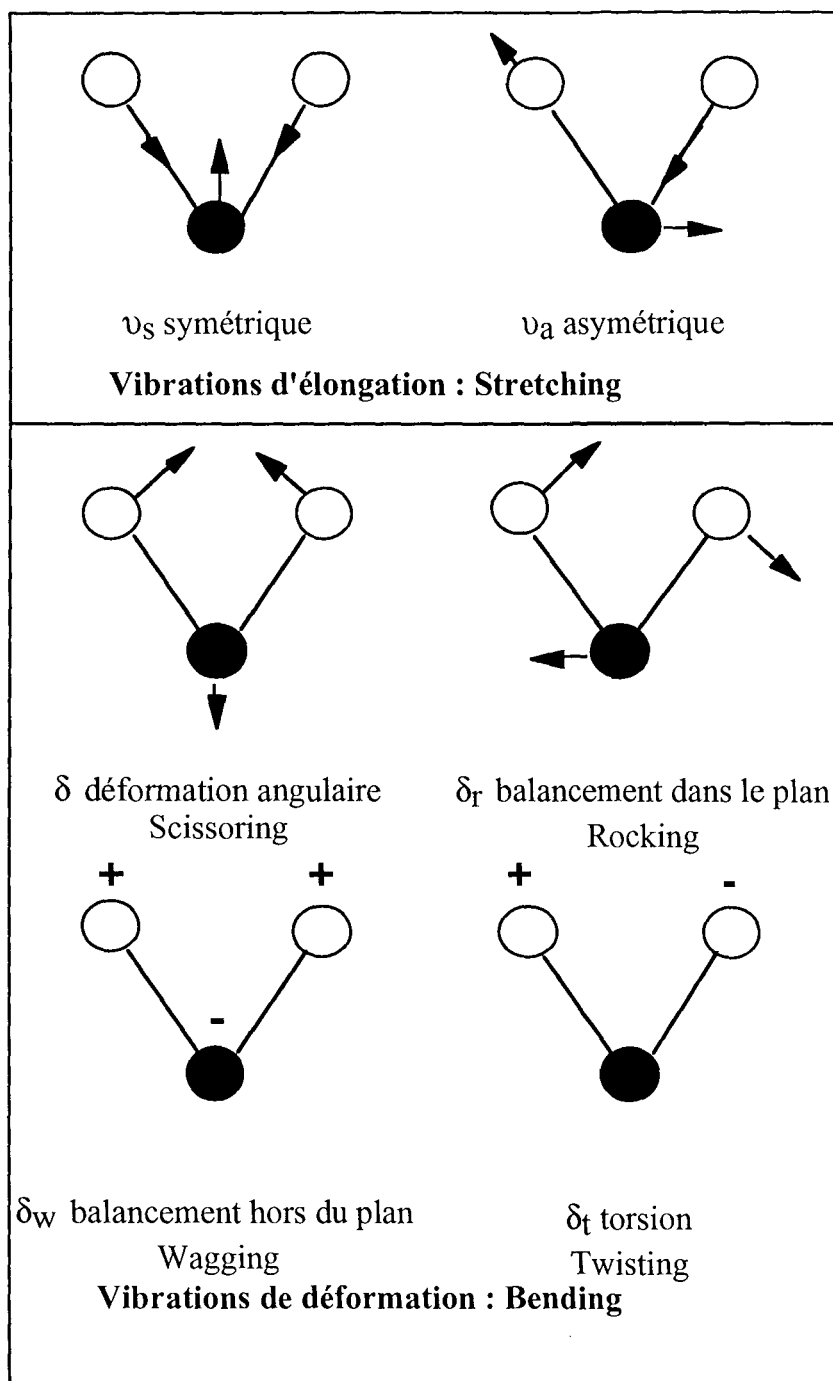


Figure A-19 : Schéma des différents modes de vibration d'un groupement CH_2 (cercle noir : atome de C ; cercle blanc : atome de H) (modifié d'après PIRONON, 1991).

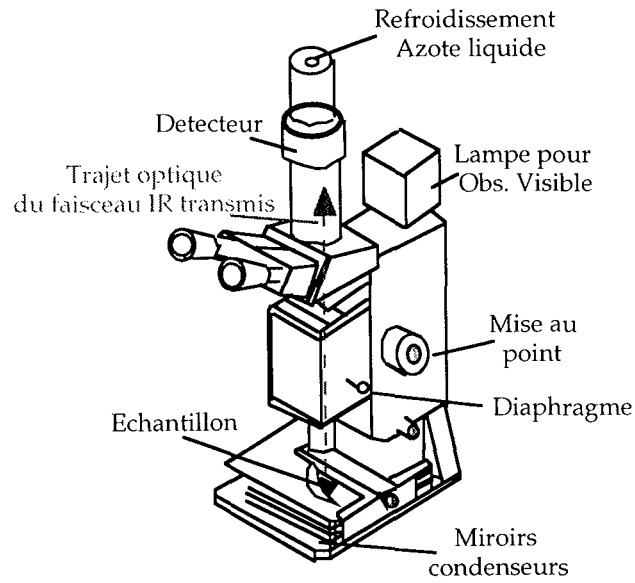


Figure A-20 : Schéma du microspectromètre FT-IR à transformée de Fourier (d'après MENEZ, 1987).

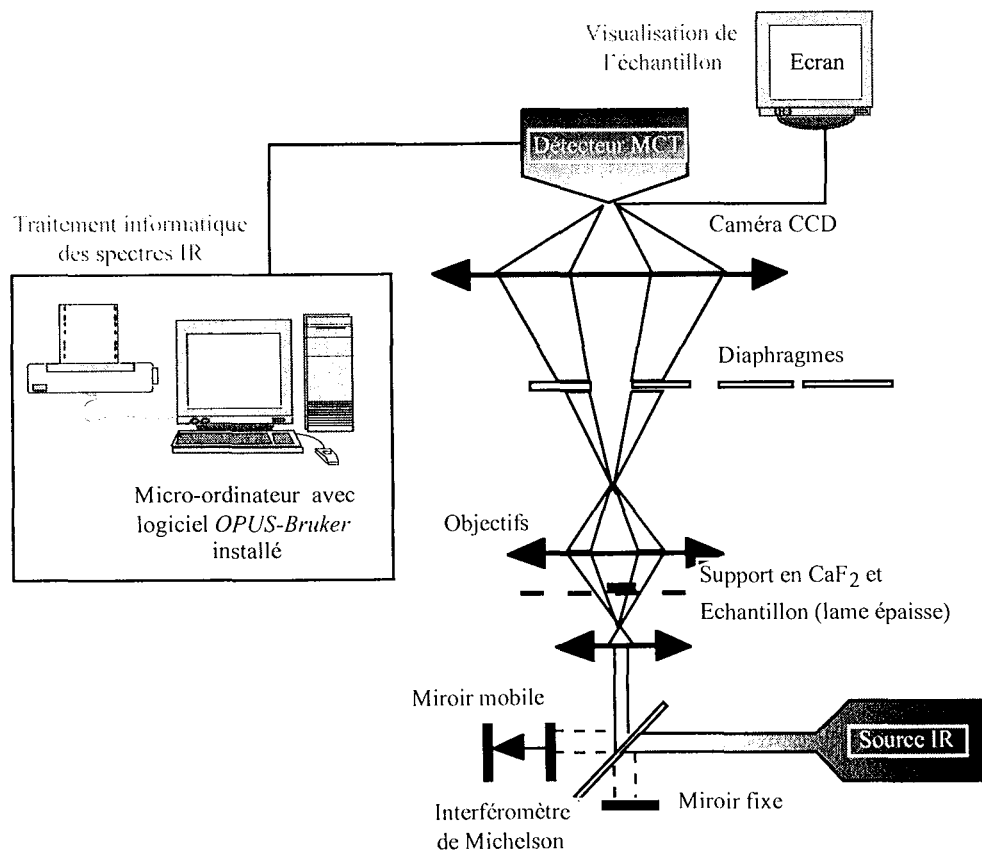


Figure A-21 : Schéma du dispositif du microspectromètre FT-IR, Bruker A-590 (d'après PIRONON, 1991).

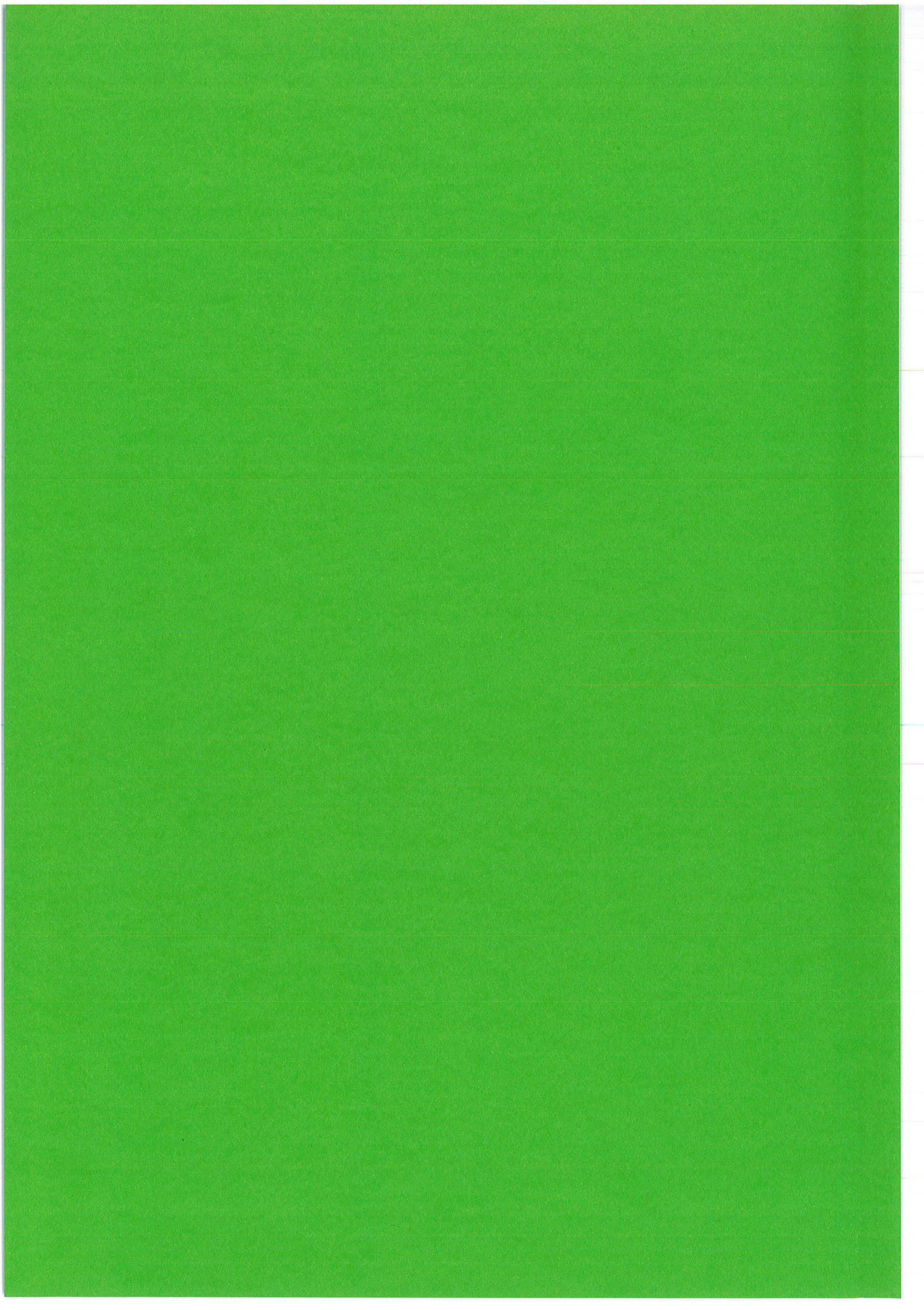
Pour réduire ces effets, il faut effectuer des purges au N₂ de l'appareillage ou soustraire les spectres du CO₂ et de H₂O enregistrés indépendamment par un traitement informatique approprié. Lors des mesures, la résolution spectrale reste fixée à 4 cm⁻¹. Un détecteur de type MCT (tellure de mercure dopé au Cadmium) propre au microscope, refroidi à l'azote liquide est utilisé. Son étendue spectrale va de 5600 à 600 cm⁻¹. La source IR est une source de type Globar (bâtonnet de carbure de silicium) refroidi par une circulation d'eau, dont le spectre est continu. Elle est utilisable du moyen jusqu'au lointain infrarouge (100 cm⁻¹). Cette technique d'étude est bien adaptée à l'analyse comparée des inclusions fluides hydrocarbonées et permet de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels suivants : CH, OH, C=O, C-O, C=C. L'analyse du rapport CH₂/CH₃ permet d'estimer les longueurs de chaînes des composés ou des ramifications aliphatiques. Le minéral encaissant, étant souvent le quartz, engendre des vibrations Si-O qui saturent le spectre d'absorption en dessous de 2100 cm⁻¹. Le *Tableau A-12* présente les principales valeurs d'indexation des pics des spectres d'absorption infrarouge (PIRONON, 1991). Tous les spectres obtenus résultent de la soustraction d'un enregistrement de référence réalisé hors inclusions, dans le quartz (et sur un support en CaF₂) à partir de l'enregistrement effectué sur l'inclusion, et ceci dans les mêmes conditions analytiques (diaphragme, nombre d'accumulations, temps d'intégration, puissance du laser, ...).

La méthode de calcul d'aires CH₂/CH₃ ainsi que le calcul du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'alcanes (traduisant la longueur de chaîne) est celle adoptée par PIRONON et BARRES (1990). Le calcul est réalisé, après positionnement des limites des aires (*Tableau A-12*), par intégration grâce au logiciel *OPUS Bruker*.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intervalles choisis pour le calcul d'aires (cm ⁻¹)	Vibration
<i>inclusions fluides</i>		
3600 à 3200		H ₂ O
3077-3011		CH ₄
2961	3000 - 2947	v _s CH ₃
2931	2947 - 2883	v _s CH ₂
2878	2883 - 2869	v _s CH ₃
2863	2869 - 2800	v _s CH ₂
2339		CO ₂
<i>minéral</i>		
< 2100		Quartz

Tableau A-12 : Indexation des pics des spectres d'absorption infrarouge et intervalles limites choisis pour les calculs d'aires (d'après PIRONON, 1991 ; PIRONON et BARRES, 1990). v_a : vibration d'élongation antisymétrique et v_s : vibration d'élongation symétrique.

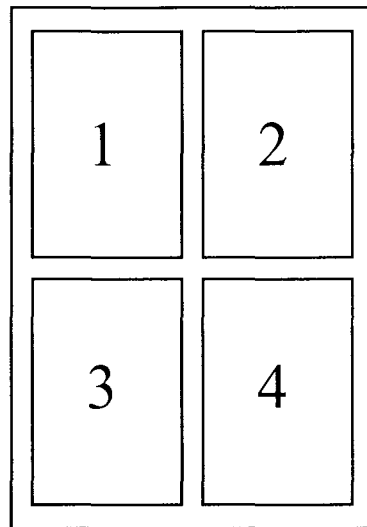
PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES



PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

Ce recueil de 22 planches photographiques illustre les zones étudiées, les minéraux rencontrés à la fois dans les roches et les remplissages fissuraux ainsi que les paléofluides piégés sous forme d'inclusions dans les quartz.

Planche photographique I



Photographie 1 : Panorama Sud de la carrière d'Oklo en exploitation dans les années 1980. Le conglomérat du « Mur » penté de 30° vers l'est correspond à un niveau stratiforme sur lequel reposait le niveau minéralisé. (Photographie B. POTY). Echelle : profondeur de la carrière ≈ 200 m.

Southern view of Oklo open-pit during the mining exploitation in 1980. The "Conglomerate" (pitch=30°E) is just under the mineralized layer (Photograph B. POTY). Scale : depth of the open-pit ≈ 200 m.

Photographie 2 : Panorama Nord de la carrière d'Oklo en exploitation dans les années 1980. Le monument national gabonais est un morceau conservé du réacteur 2 accroché au conglomérat du « Mur ». Le niveau minéralisé fait entre 2 et 6 m de puissance. Il est surplombé par les ampélites de la formation FB. (Photographie B. POTY). Echelle : longueur du réacteur 2 ≈ 10 m.

Northern view of Oklo open-pit during the mining exploitation in 1980. The national gabonese memorial is a block of reactor zone 2. Mineralized layer is between 2 and 6 m thick and is overlaid by FB black shales (Photograph B. POTY). Scale : reactor zone 2 ≈ 10 m.

Photographie 3 : Panorama Est de la carrière d'Oklo en exploitation dans les années 1980 montrant les ampélites FB de couleur noire et orange. (Photographie B. POTY). Echelle : camion circulant sur un gradin du flanc Est.

Eastern view of Oklo open-pit during the mining exploitation in 1980. The "ampelites" display dark orange colors (Photograph B. POTY). Scale : mining tanker circulating in the open-pit.

Photographie 4 : Panorama de la zone de forages récents dans la carrière de Bangombé en 1996. Plusieurs trous de forages sont équipés de systèmes de prélèvement d'eau et sont abrités par les demi-tonneaux. Certains d'entre eux (BAX.03 et BAX.08) recoupent la zone de réaction à une dizaine de mètres sous la surface (Photographie R. BROS, 1996). Echelle : longueur de la tranchée remplie d'eau ≈ 20 m.

View of Bangombé and recent drilling campaign. (Photograph R. BROS). Scale : water-pit ≈ 20 m.

Planche photographique I

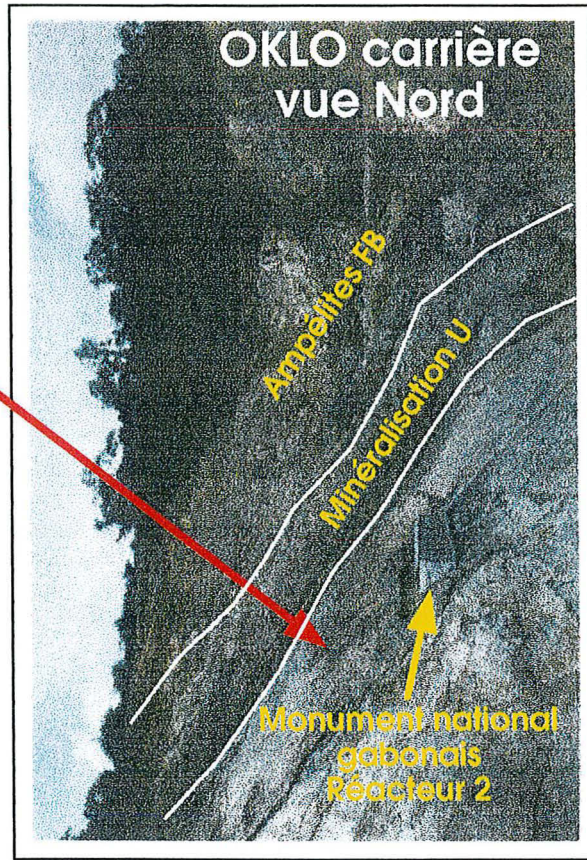
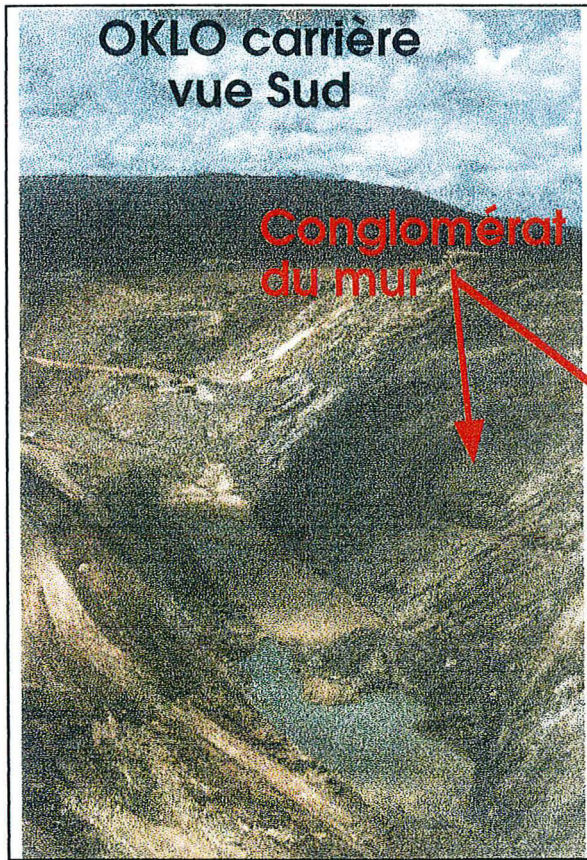


Planche photographique II

Coupe N-S du parement droit de la galerie OD11 (cf. Figure II-26) au niveau d'une zone renfermant de l'uranium appauvri. Prélèvement d'échantillons dans des niveaux pélitiques intercalés entre de barres gréseuses minéralisées.

N-S profile of OD11 gallery (Figure II-26) near a zone of depleted uranium analysis. Collection of samples between pelitic layers and mineralized sandstones layers.

Photographies 1 et 2 : Terminaisons d'un niveau pélitique érodé par la barre gréseuse sus-jacente. Echelle de la réglette : 10 cm.

Endings of pelitic layer eroded by sandstones banks. Scale : 10 cm.

Photographie 3 : Fracture orientée N35°/65°W, à remplissage de quartz, recoupant et décalant (peu) les niveaux pélitiques et les barres gréseuses minéralisées (8,3‰). Echelle : 50 cm entre le trait à 32 m et le petit trait à gauche à 32.5 m.

Oriented quartz fracture N35°/65°W crosscutting pelitic layers and mineralized sandstones layers (8.3‰). Scale : 50 cm between 32 m trace and 32.5 m smaller trace.

Photographie 4 : Passée pélitique limitée par 2 niveaux (2-3 cm d'épaisseur) constitués d'un réseau anastomosé de microfilonnets de calcite fibreuse, subparallèles à la stratification (So:N42°/20°W). Les microfilonnets à calcite sont en contact avec 2 bancs supérieurs de grès moyen à grossier et minéralisé (8,3‰). La calcite du niveau inférieur est blanche alors que la calcite du niveau supérieur est rosée. Cette zone est située à environ 5,5 m de la zone d'analyse renfermant de l'uranium appauvri, localisée par un triangle peint en blanc sur le parement. Echelle : niveau pélitique de 10 cm d'épaisseur.

Pelitic zone limited by 2 zones of fibrous calcite veinlets, parallel to the stratification (So:N42°/20°W). These calcite veinlets are in contact with mineralized sandstones layers (8,3‰). Two types of calcite are distinguished : pink and white. This zone is located approximately at 5.5 m from a zone of depleted uranium analysis (white triangular surrounding a white cross). Scale : pelitic layer of 10 cm

Planche photographique II

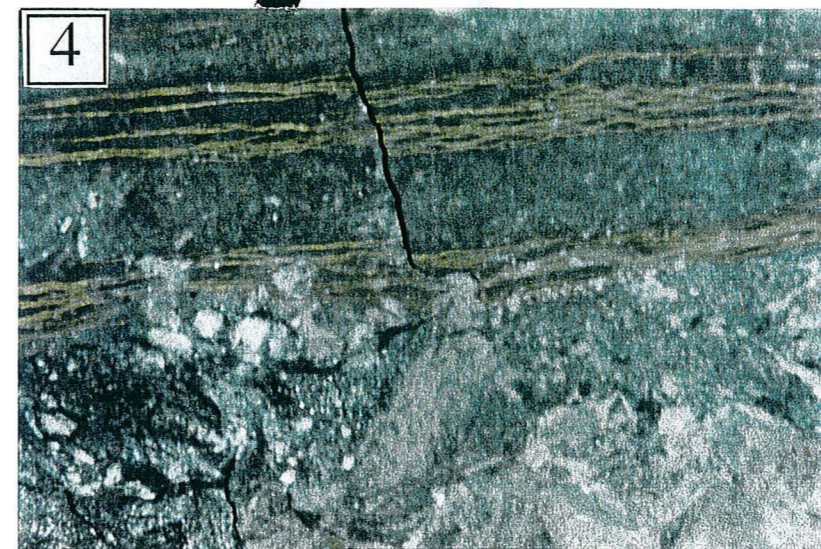
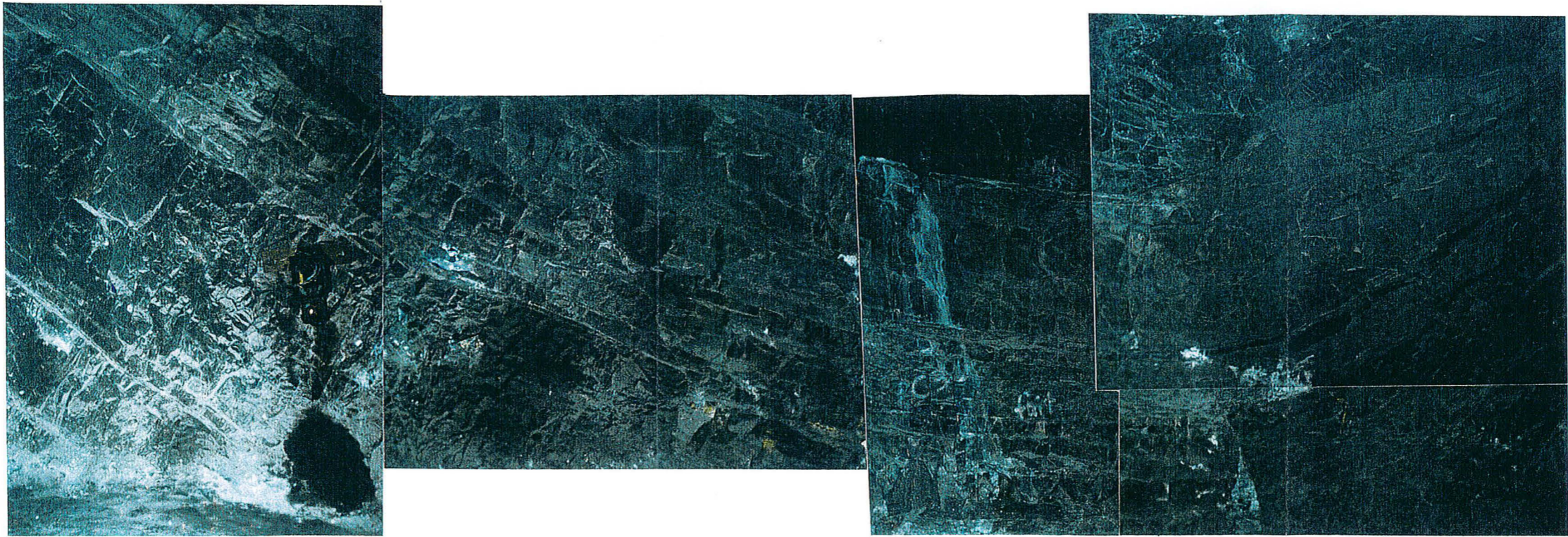


Planche photographique III

Photographie 1 : Assemblage photographique montrant la structure plissée orientée N130°E/20°E au contact Grès FA minéralisé et Pélites FB dans le Fut H (mine d'Okélobondo, près de la zone de réaction OK84bis).

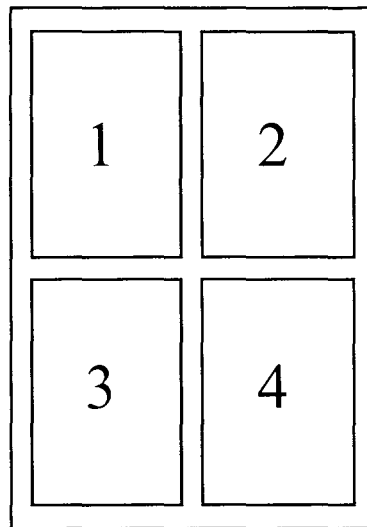
Photographs assemblage of the folded structure oriented N130°E/20°E at the FA/FB contact in the H gallery (Okélobondo mine, near OK84bis reaction zone).



1 m



Planche photographique IV



Photographie 1 : Section verticale d'un contact tonalite-granodiorite du socle du bassin de Franceville. Echantillon GR.20-833,93 m.

Vertical section of a contact tonalite-granodiorite in the basement of the Franceville basin. GR.20-833.93 m sample.

Photographie 2 : Sections verticales adjacentes d'une granodiorite altérée du socle du bassin de Franceville. Echantillon BA.2-955 m.

Vertical sections of altered granodiorite in the basement of the Franceville basin. BA.2-955 m sample.

Photographie 3 : Section verticale montrant une interpénétration entre tonalite et granodiorite selon une foliation bien marquée dans socle du bassin de Franceville. Echantillon GR.22-568,1 m.

Vertical section of a foliated tonalite-granodiorite injection in the basement of the Franceville basin. GR.22-568.1 m sample.

Photographie 4 : Section verticale d'une granodiorite fortement grenue et plus pauvre en minéraux ferromagnésiens du socle du bassin de Franceville. Echantillon GR.22-571 m.

Vertical section of a granular, poor in mafic minerals granodiorite in the basement of the Franceville basin. GR.22-571 m sample.

Planche photographique IV

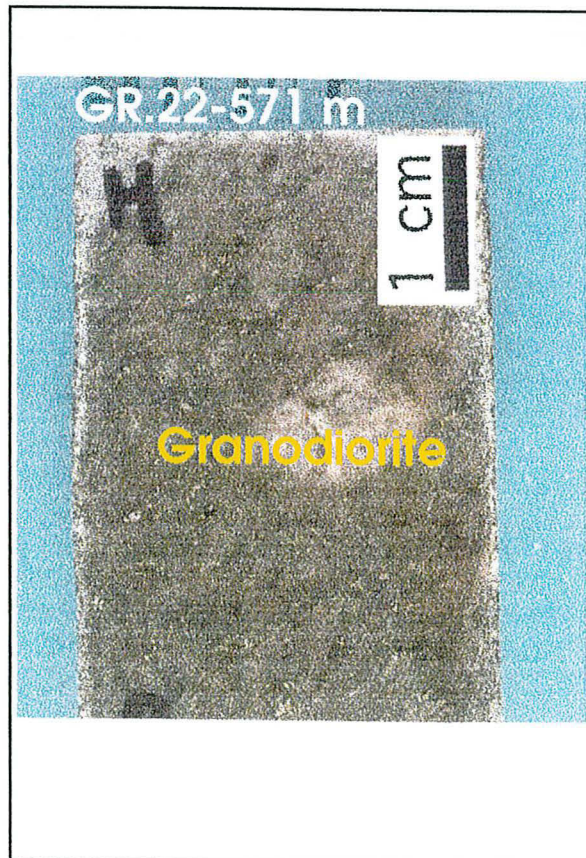
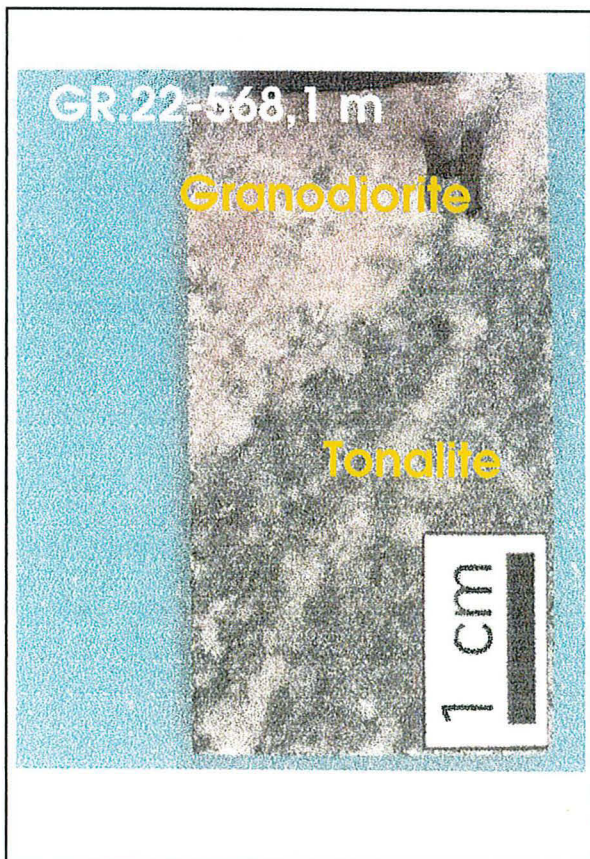
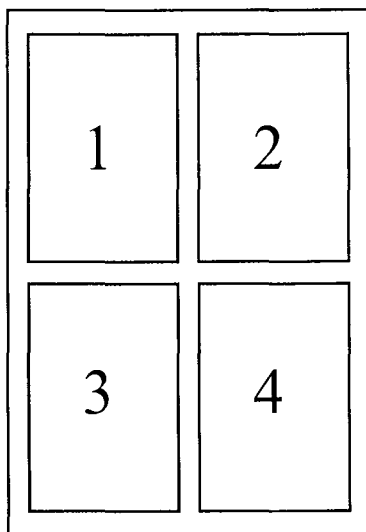


Planche photographique V



Photographie 1 : Section verticale d'une granodiorite foliée et riche en micas du socle du bassin de Franceville. Un filonnet à chlorite (Chl), ankérite (Ank) et calcite (Ca) Echantillon GR.21-524,5 m.

Vertical section of a foliated, mica-rich granodiorite in the basement of the Franceville basin. A vein is composed of chlorite (Chl), ankerite (Ank) and calcite (Ca). GR.21-524.5 m sample.

Photographie 2 : Filonnet rempli de cristaux de calcite (Ca) et d'ankérite (Ank) dans une granodiorite. A noter la présence de calcites dans la roche plutonique encaissante. Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon GR.21-524,5 m.

Vein composed of calcite crystals (Ca) and ankerite (Ank) in granodiorite. Note the presence of calcite in granodiorite. Polarized transmitted light. GR.21-524.5 m sample.

Photographie 3 : Sections verticales d'un grès très fin, riche en phyllites du FA. Le grès présente des passées rougeâtres et verdâtres. Un filonnet à quartz-calcite parsemé de quelques petits cristaux de pyrite recoupe ce grès. Echantillon BA.2-779,1 m.

Vertical sections of a fine-grained, clays-rich FA sandstone. The sandstone shows red layers and green layers. A vein constituted by quartz-calcite and minute sulfides crosscuts this sandstone. BA.2-779.1 m sample.

Photographie 4 : Filonnet rempli de cristaux automorphes de quartz (Qz) aux épontes, de calcite (Ca) riche en Fe et de rares petites pyrites (Py) dans un grès fin du FA, rouge avec quelques passées verdâtres. Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon BA.2-779,1 m.

Vein constituted by quartz (Qz) on the wall, Fe-rich calcite (Ca) and minute pyrite (Py) in a fine-grained FA sandstone. Polarized transmitted light. BA.2-779.1 m sample.

Planche photographique V

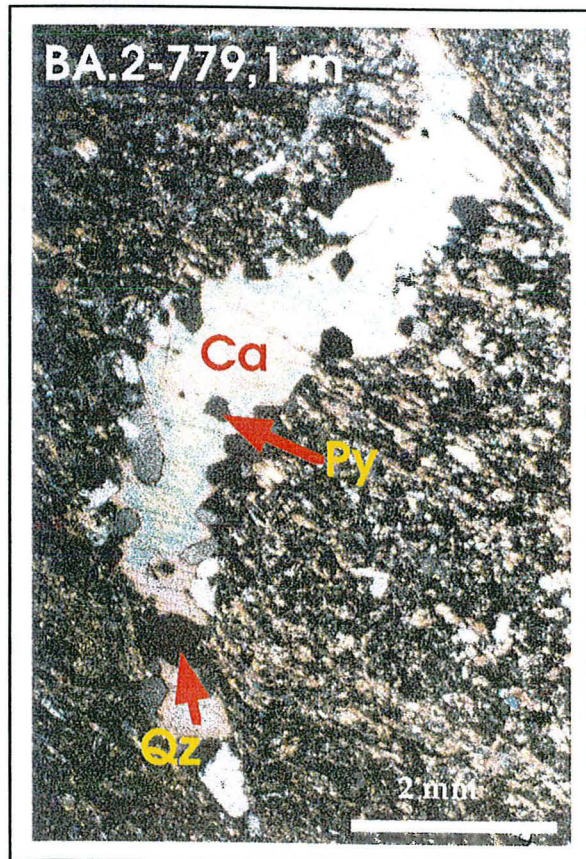
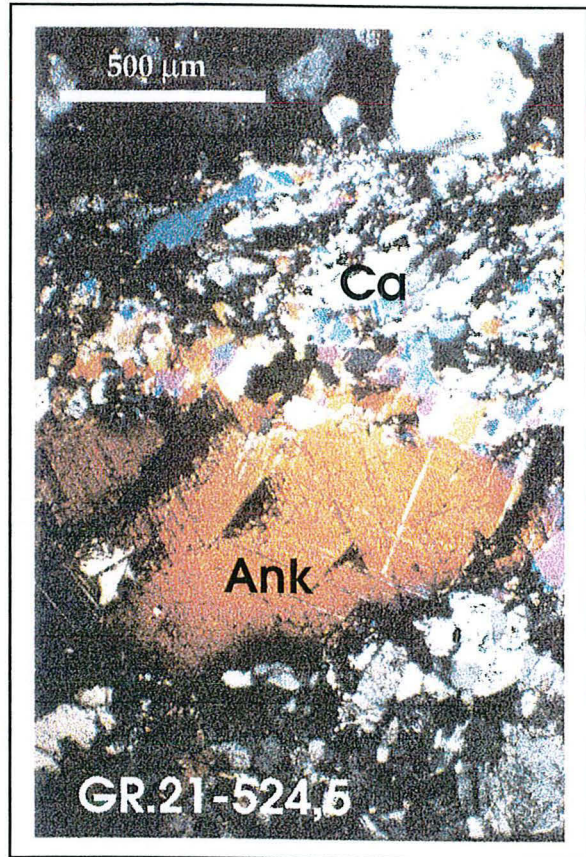
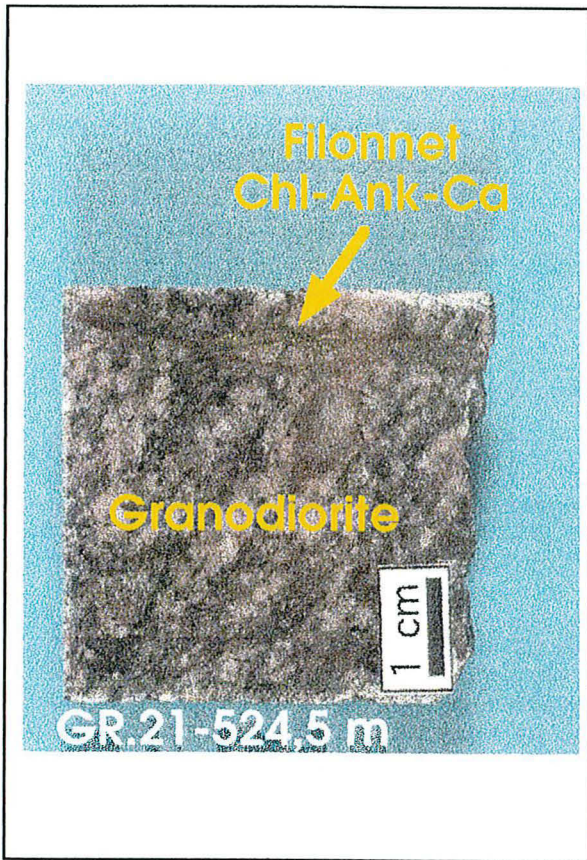
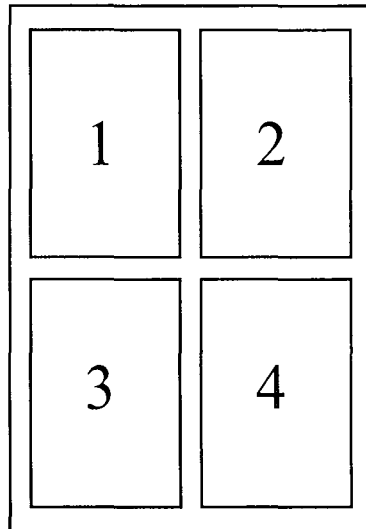


Planche photographique VI



Photographie 1 : Sections verticales adjacentes du conglomérat de base du FA. Il contient d'énormes galets de quartz (Qzd). La phase interstitielle présente une couleur lie de vin. Elle contient de nombreux minéraux accessoires (monazites et zircons très fortement altérés), des cristaux fins aciculaires d'hématite rouge sang, des sulfures (pyrite et galène) et un ciment poecilitique de calcite et ankérite. Echantillon BA.2-945 m.

Vertical sections of the basal FA conglomerate composed of large detrital quartz grains (Qzd). The matrix is red and contains several accessory minerals (highly corroded monazites and zircons), acicular hematite crystals, sulfides (pyrite and galena) in a poecilitic ankeritic-calcitic cement. BA.2-945 m sample.

Photographie 2 : Reliques noires de grains détritiques de quartz (Q_d) corrodés et cimentés par un assemblage de calcite (Ca) et d'ankérite (Ank) renfermant des lamelles orientées d'hématite (Hem) dans le conglomérat de base du FA. MEB électrons rétrodiffusés. Echantillon BA.2-945 m.

Dark detrital quartz grains relics (Qzd) corroded and cemented by calcite (Ca) - ankerite (Ank) assemblage containing oriented lamellar hematite crystals in the basal FA conglomerate. BSEM image. BA.2-945 m sample.

Photographie 3 : Texture en treillis des baguettes d'hématite (Hem) scellées par des chlorites (Chl) puis par un ciment poecilitique de calcite (Ca) dans le conglomérat de base du FA. Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon BA.2-945 m.

Lattice texture of oriented lamellar hematite crystals (Hem) cemented by chlorite (Chl) and poecilitic calcite (Ca) assemblage in the basal FA conglomerate. Polarized transmitted light. BA.2-945 m sample.

Photographie 4 : Détail de la photomicrographie précédente. Les cristaux d'hématite (Hem) sont de couleur rouge sang à noire. Ils sont souvent corrodés. Le ciment poecilitique à calcite est de couleur orange à jaune. A noter la présence de grains altérés de monazite (Mnz). Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon BA.2-945 m.

Detail of the preceding photomicrograph. Hematite crystals (Hem) have a dark red color. They are often corroded. The poecilitic cement of calcite is orange-yellow. Note the presence of altered monazite grains (Mnz). Polarized transmitted light. BA.2-945 m sample.

Planche photographique VI

**Conglomérat
de base du
FA**



BA.2-945 m

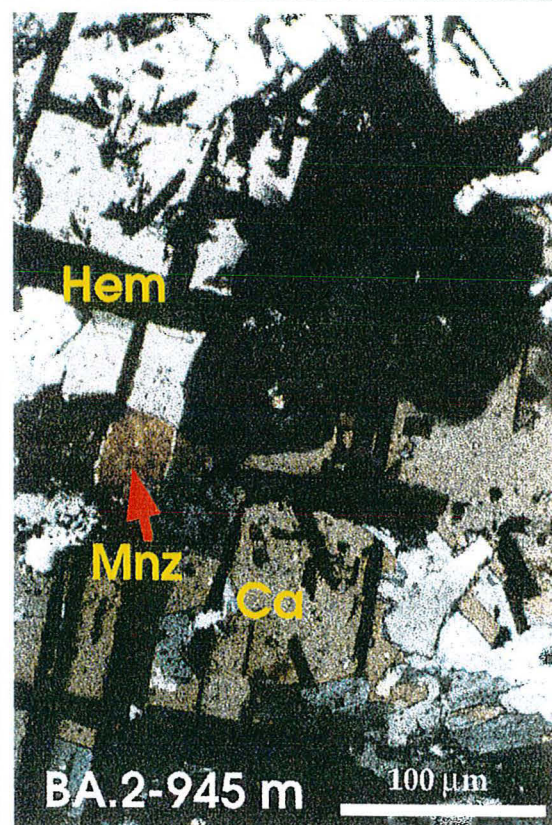
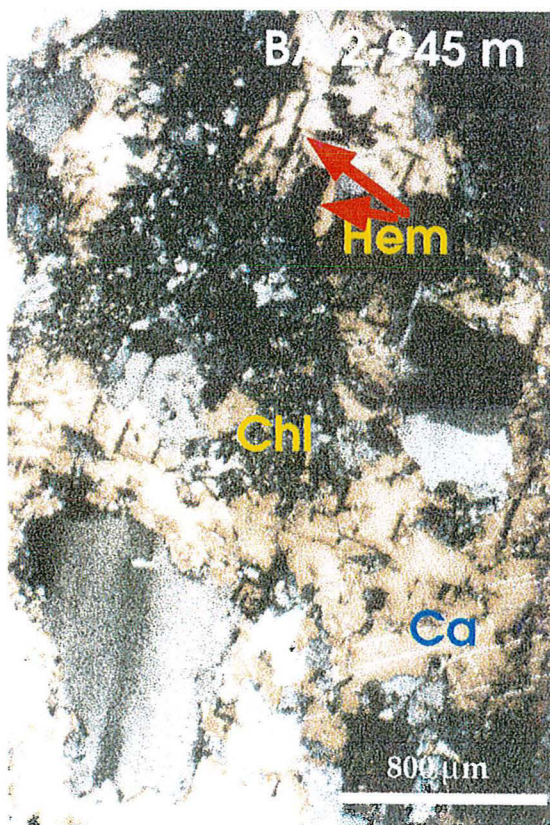
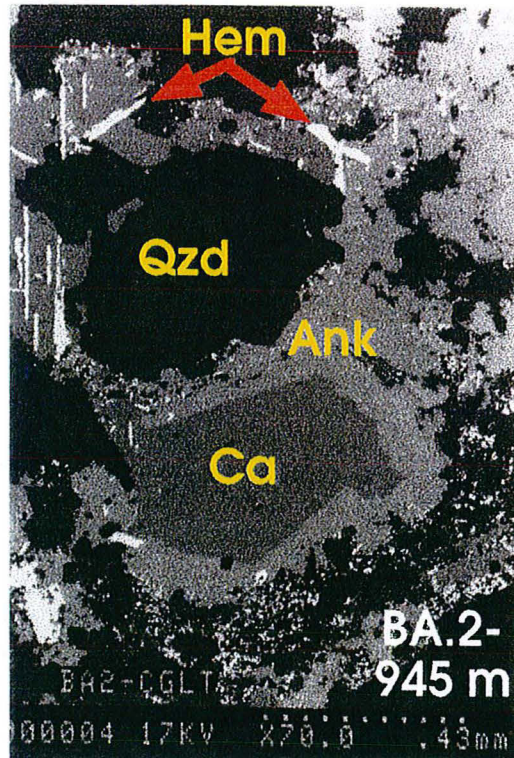
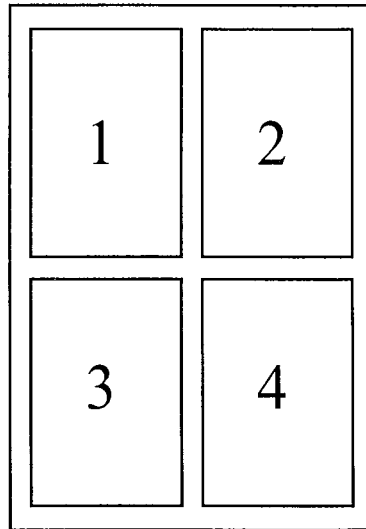


Planche photographique VII



Photographie 1 : Systèmes de fractures subverticales à quartz en échelons dans les grès du FA. Une zone noire pélitiques surmonte la barre gréseuse. Mine d'Okélobondo-satellite sud-fut O. Echantillon OBD.96-38A.

Quartz echelon faults in FA sandstones. A black pelitic zone is above sandstone bar. Okélobondo mine-southern zone O. OBD.96-38A sample.

Photographie 2 : Section verticale d'un filonnet à quartz et calcite dans les grès du FA. Echantillon OK.157-303,4 m.

Vertical section of quartz-calcite vein in FA sandstones. OK.157-303.4 m sample.

Photographie 3 : Section verticale d'un grès du FA fortement silicifié. Les grains détritiques de quartz sont souvent entourés d'une large auréole de croissance. La phase interstitielle phylliteuse est quasi-inexistante. Echantillon BA.2-57 m.

Vertical section of a highly silicified FA sandstone. Detrital quartz grains are often surround by a large quartz overgrowth. The interstitial clayey phase is absent. BA.2-57 m sample.

Photographie 4 : Sections verticales adjacentes d'un contact entre grès grossier silicifié du FA et grès fin non silicifié du FA. Echantillon BA.2-65,34 m.

Vertical sections between a highly silicified coarse-grained FA sandstone and a no silicified fine-grained FA sandstone. BA.2-65.34 m sample.

Planche photographique VII

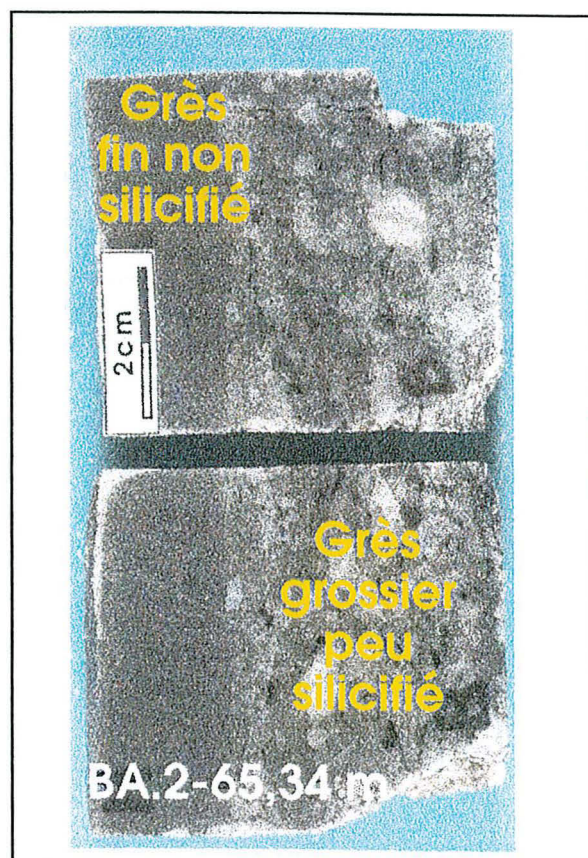
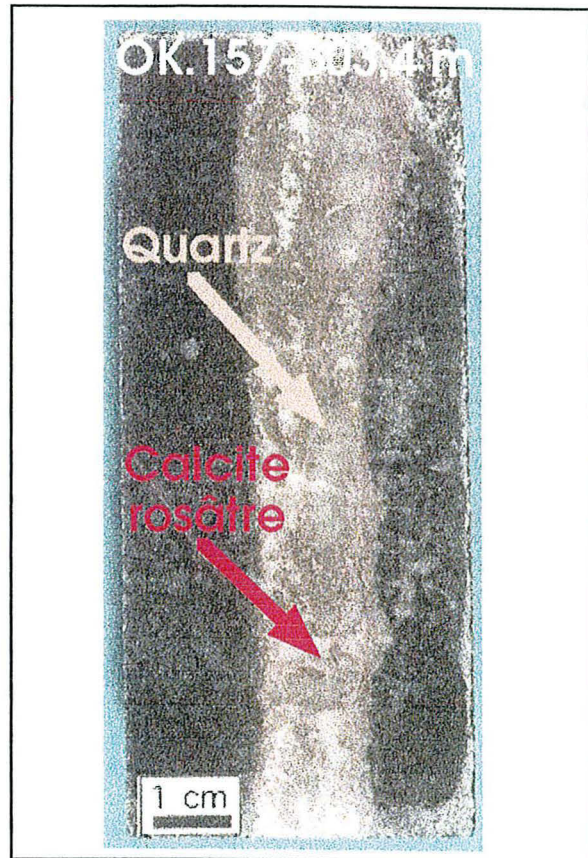
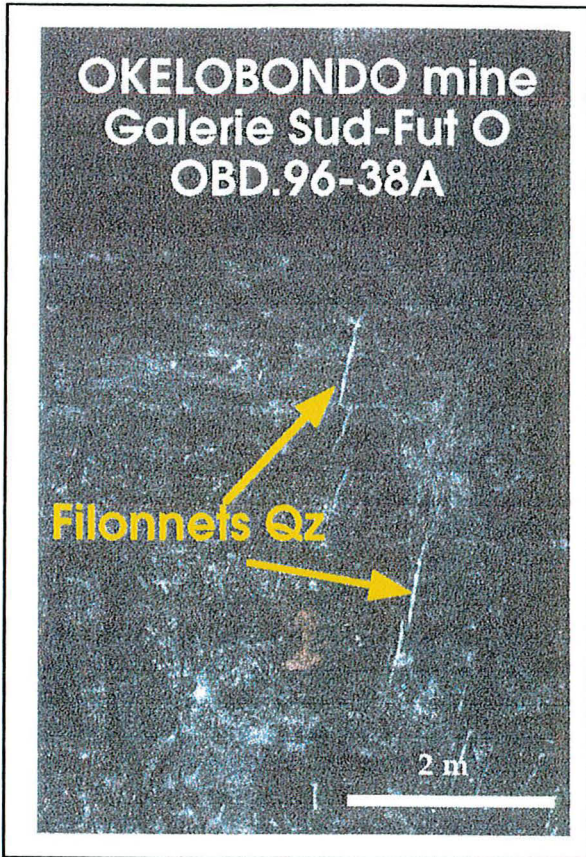
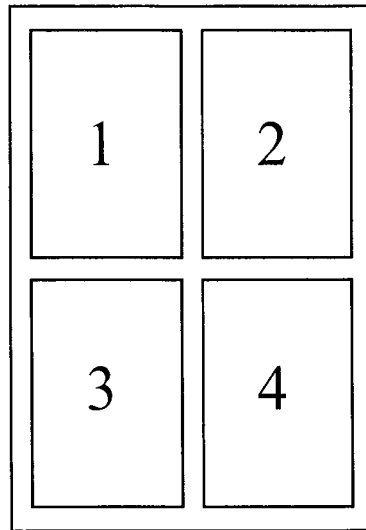


Planche photographique VIII



Photographie 1 : Section horizontale orientée dans un grès du FA comportant un remplissage fissural contenant deux types de cristaux de quartz (Qz1 et Qz2). Le positionnement des lames épaisses et minces étudiées est indiqué. Echantillon OBD.96-1c.

Horizontal oriented section of a FA sandstone with a fracture-filling composed of two types (Qz1 and Qz2) quartz crystals. The position of studied thin and thick sections is indicated. OBD.96-1c sample.

Photographie 2 : Section horizontale orientée dans un grès fin du FA comportant un mince remplissage fissural à quartz et calcite. Le positionnement des lames épaisses et minces étudiées est indiqué. Echantillon OBD.96-2.

Horizontal oriented section of a FA fine-grained sandstone with a thin fracture-filling composed of quartz and calcite crystals. The position of studied thin and thick sections is indicated. OBD.96-2 sample.

Photographie 3 : Section horizontale orientée dans un grès du FA présentant deux générations de filonnet de quartz (Qz1' et Qz3). Le positionnement des lames épaisses et minces étudiées est indiqué. Echantillon OBD.96-7b.

Horizontal oriented section of a FA sandstone containing two generations of quartz veins (Qz1' and Qz3). The position of studied thin and thick sections is indicated. OBD.96-7b sample.

Photographie 4 : Section horizontale orientée dans un grès du FA comportant un remplissage fissural à quartz (Qz1). Le positionnement des lames épaisses et minces étudiées est indiqué. Echantillon OBD.96-12.

Horizontal oriented section of a FA sandstone with a fracture-filling composed of quartz crystals (Qz1). The position of studied thin and thick sections is indicated. OBD.96-12 sample.

Planche photographique VIII

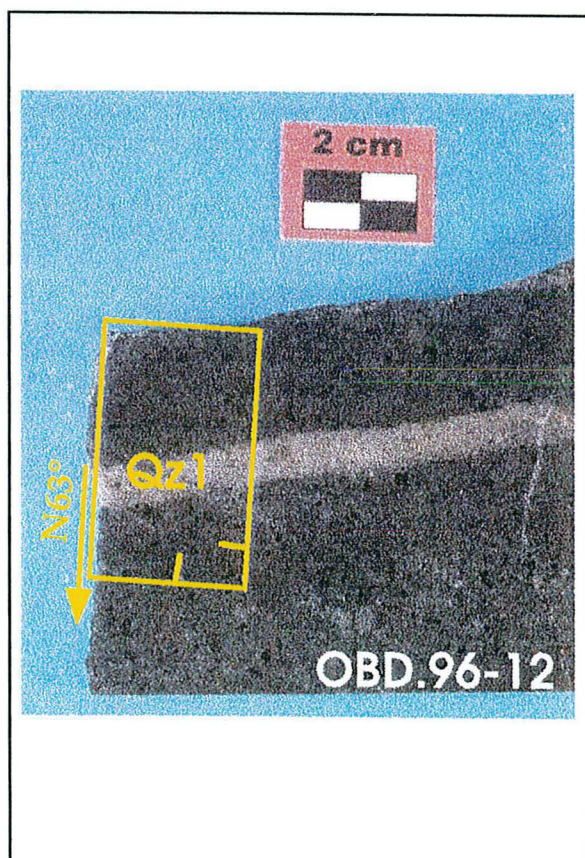
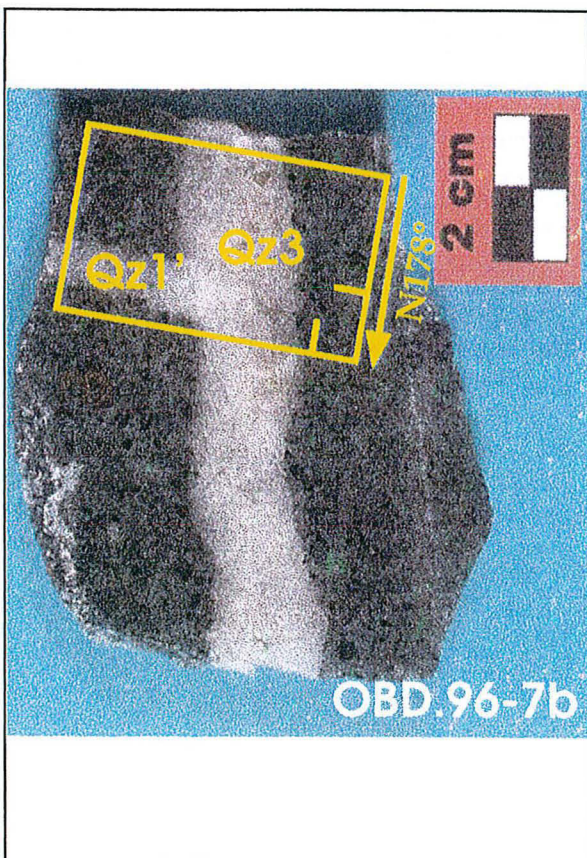
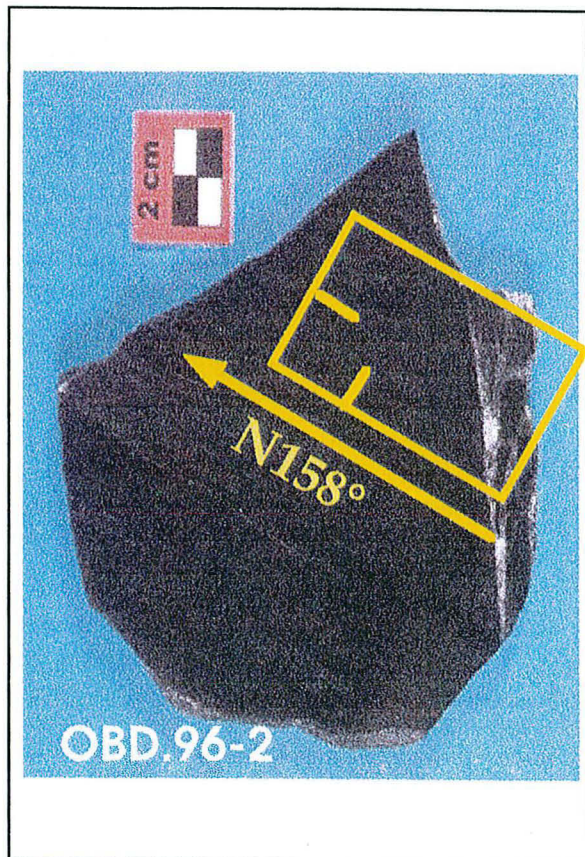
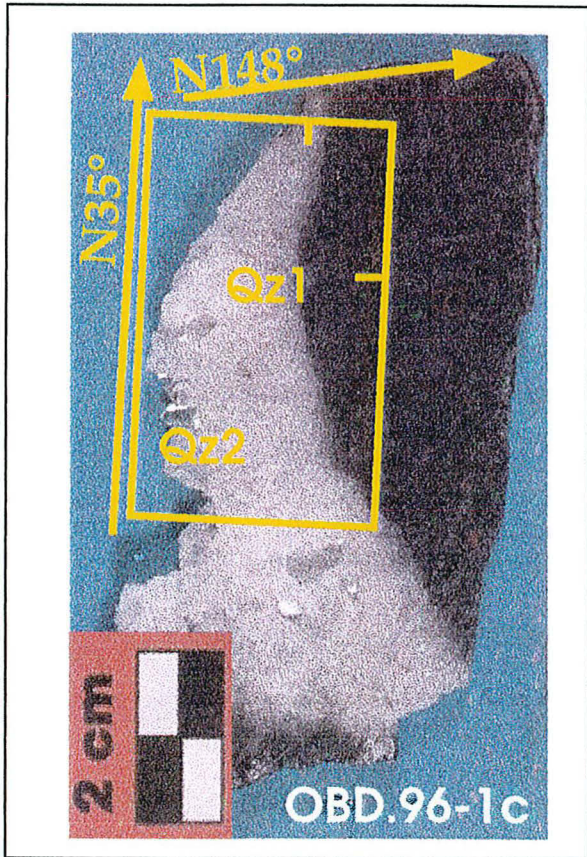
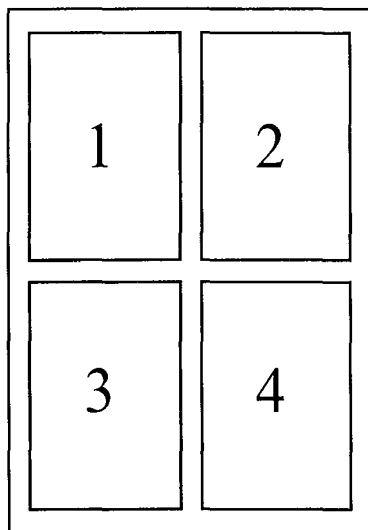


Planche photographique IX



Photographie 1 : Section horizontale orientée dans un grès du FA présentant un remplissage fissural à quartz (Qz1'). Le positionnement des lames épaisses et minces étudiées est indiqué. Echantillon OBD.96-13b.
Horizontal oriented section of a FA sandstone with a fracture-filling composed of quartz crystals (Qz1'). The position of studied thin and thick sections is indicated. OBD.96-13b sample.

Photographie 2 : Section horizontale orientée dans un grès du FA présentant un remplissage fissural contenant trois types de cristaux de quartz (Qz1, Qz2 et Qz1'). Positionnement des lames épaisses et minces étudiées. Echantillon OBD.96-22a.
Horizontal oriented section of a FA sandstone with a fracture-filling composed of 3 types of quartz crystals (Qz1, Qz2 and Qz1'). The position of studied thin and thick sections is indicated. OBD.96-22a sample.

Photomicrographie 3 : Section horizontale du conglomérat monomictique du « Mur » collecté dans la carrière d'Oklo. Il contient des gros galets de quartz détritiques ainsi que de nombreux minéraux accessoires (monazite et zircon). Echantillon OBD.96-51.
Horizontal section of the monomict conglomerate collected in Oklo open-pit. It is constituted by large detrital quartz grains and numerous accessory minerals (monazite and zircon). OBD.96-51 sample.

Photomicrographie 4 : Sections verticales adjacentes d'un filonnet à chlorite (Chl), quartz (Qz) et dolomite (Dol) dans les grès du FA au centre et en profondeur du bassin de Franceville. Echantillon BA.80-445,3 m.
Vertical sections of a chlorite (Chl), quartz (Qz) and dolomite (Dol) vein in FA sandstones from the deeper and central zone of the Franceville basin. BA.80-445.3 m sample.

Planche photographique IX

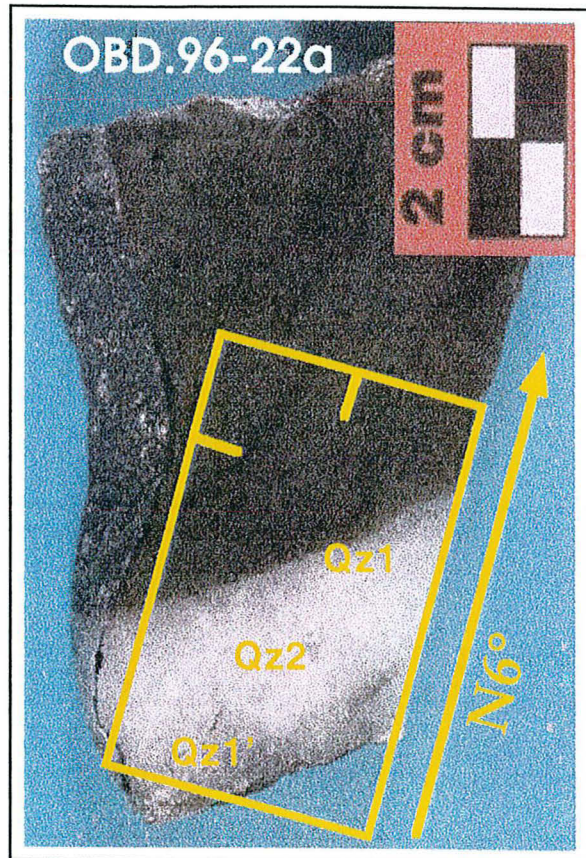
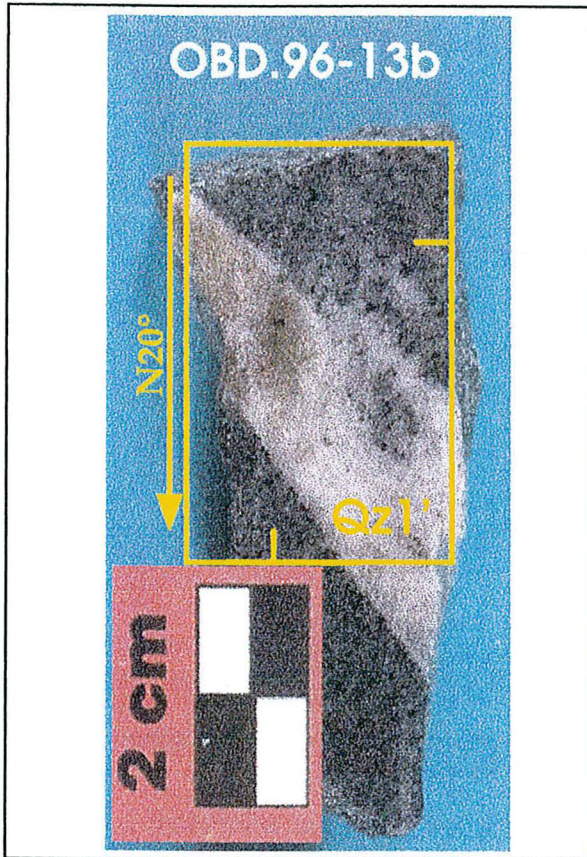
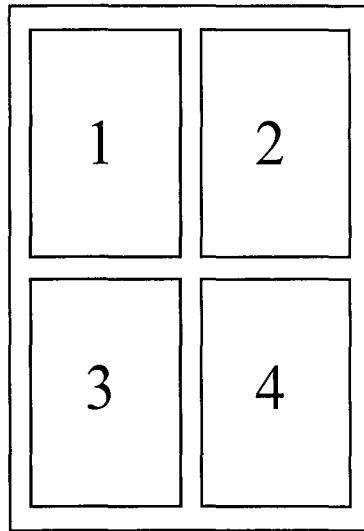


Planche photographique X



Photomicrographie 1 : Grain détritiques de quartz (Qzd) avec des auréoles de nourrissage (Qzn) dans les grès du FA. Un grain de quartz est fissuré et partiellement remplacé par des chlorites et de la matière organique. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-26A.

Detrital quartz grains (Qzd) with quartz overgrowths (Qzn) in FA sandstones. A grain is microfissured and partially replaced by chlorite and organic matter. Transmitted light. OBD.96-26A sample.

Photomicrographie 2 : Grain détritiques de quartz (Qzd) en dissolution dans les grès du FA. Les contacts jointifs sont crénelés. La chlorite diagénétique remplit les espaces interstitiels. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-21.

Detrital quartz grains (Qzd) displaying dissolution features in FA sandstones. The detrital grains contacts are crenulated. Diagenetic chlorite is in interstitial spaces. Transmitted light. OBD.96-21 sample.

Photomicrographie 3 : Fantôme de quartz chloritisé avec quelques reliques de quartz détritique (Qtz_{détr}) bordé de matière organique noire (MO), de cristaux de zircons (Zrn) et de florencite (Flo) dans un grès du FA. Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon OBD.96-3.

Chloritized zone of detrital quartz grain relics (Qtz_{détr}), black organic matter (MO), zircon crystals (Zrn) and florencite (Flo) in FA sandstones. Polarized transmitted light. OBD.96-3 sample.

Photomicrographie 4 : Cristal de microcline (Mc) en cours d'altération et partiellement remplacé par des chlorites (Chl) dans un grès du FA. Les clivages sont conducteurs du processus d'altération. Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon BA.2-37,69 m.

Cleavage control of microcline crystals (Mc) alteration process and partial replacment by chlorite (Chl) in FA sandstones. Polarized transmitted light. BA.2-37.69 m sample.

Planche photographique X

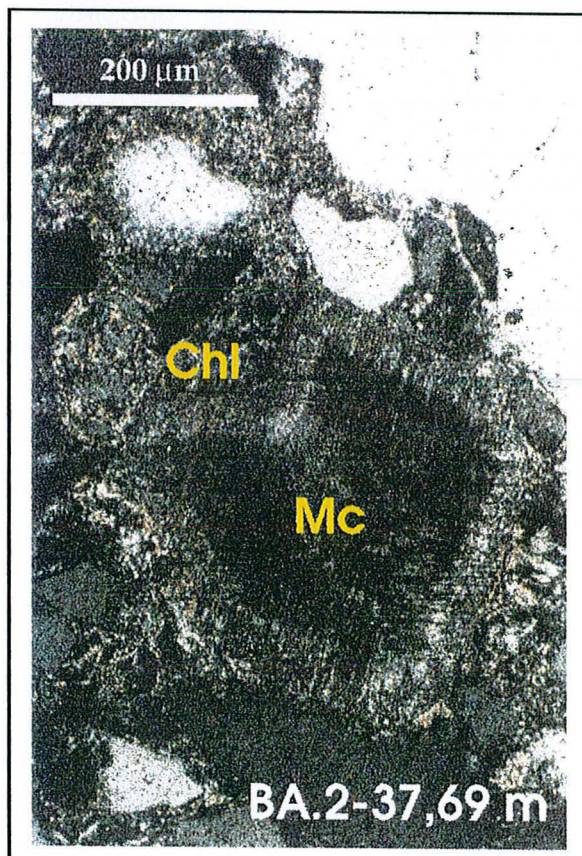
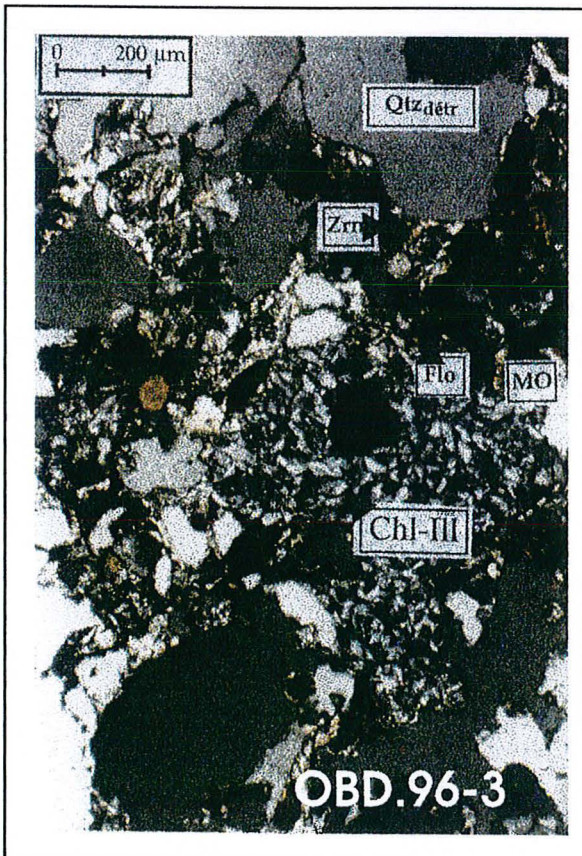
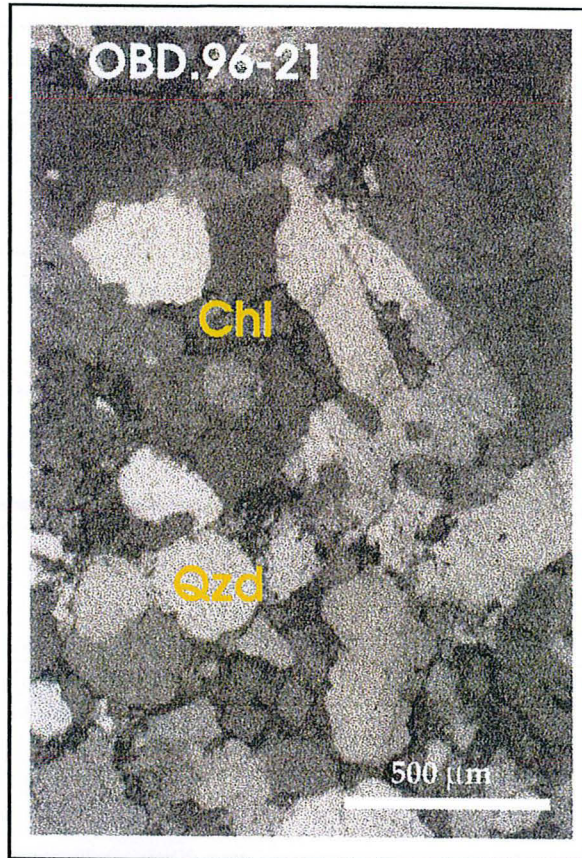
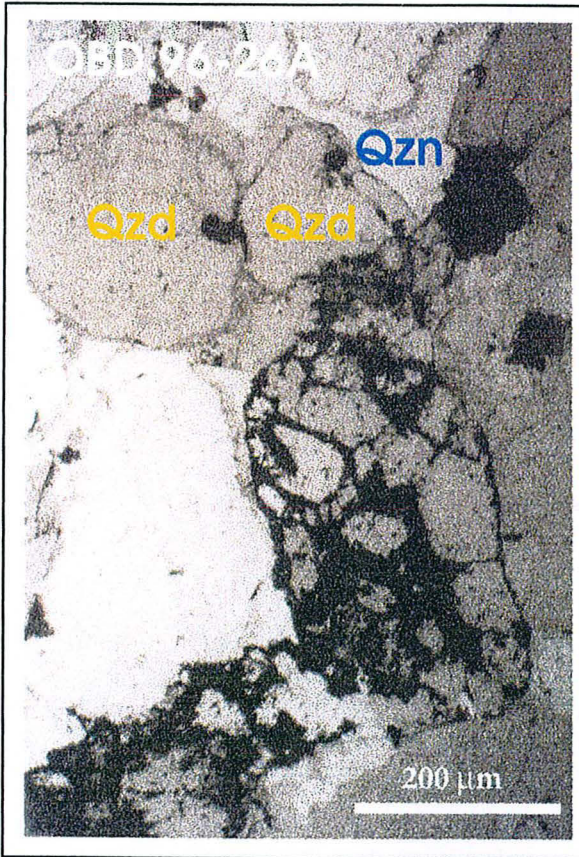
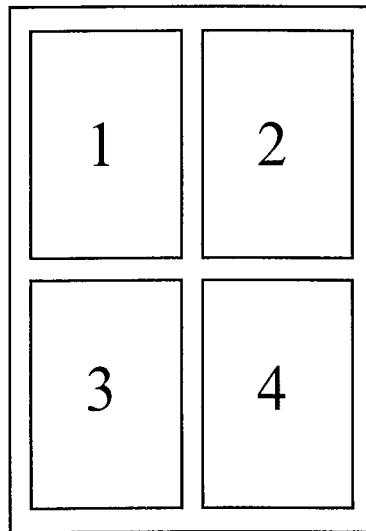


Planche photographique XI



Photomicrographie 1 : Grain détritique de quartz (Q_{zd}) du grès du FA entouré de deux auréoles de nourrissage successives (Q_{zn1} et Q_{zn2}) puis de matière organique noire (MO). Des particules argileuses (Arg) sont visibles au contact $Q_{zd} - Q_{zn1}$. Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon BA.2-14,25 m.

Detrital quartz grain (Q_{zd}) of FA sandstone surround by 2 successive quartz overgrowths (Q_{zn1} and Q_{zn2}) and black organic matter (MO). Argillaceous particles are visible at the $Q_{zd} - Q_{zn1}$ contact. Polarized transmitted light. BA.2-14.25 m sample.

Photomicrographie 2 : Chlorite en rosettes (Chl_{frac}) cicatrisant une microfissure dans le quartz d'une fracture (Qz_{frac}). MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-1a.

Rosette-like chlorite (Chl_{frac}) in a veinlet located in a quartz fracture (Qz_{frac}). SEM image. OBD.96-1a sample.

Photomicrographie 3 : Cristaux autmorphes et zonés de quartz (Qz_{frac}) emballés par des assemblages de chlorites en rosettes (Chl_{frac}) de la veine. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-1b.

Idiomorphic and zoned quartz crystals (Qz_{frac}) surround by rosette-like chlorite (Chl_{frac}) in vein. Transmitted light. OBD.96-1b sample.

Photomicrographie 4 : Chlorite en rosettes (Chl_{frac}) et boules de matière organique noire (MO) localisés entre les cristaux de quartz (Qtz_{frac}) de la veine. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-11.

Rosette-like chlorite (Chl_{frac}) and organic matter (MO) located between quartz crystals (Qtz_{frac}) of vein. Transmitted light. OBD.96-11 sample.

Planche photographique XI

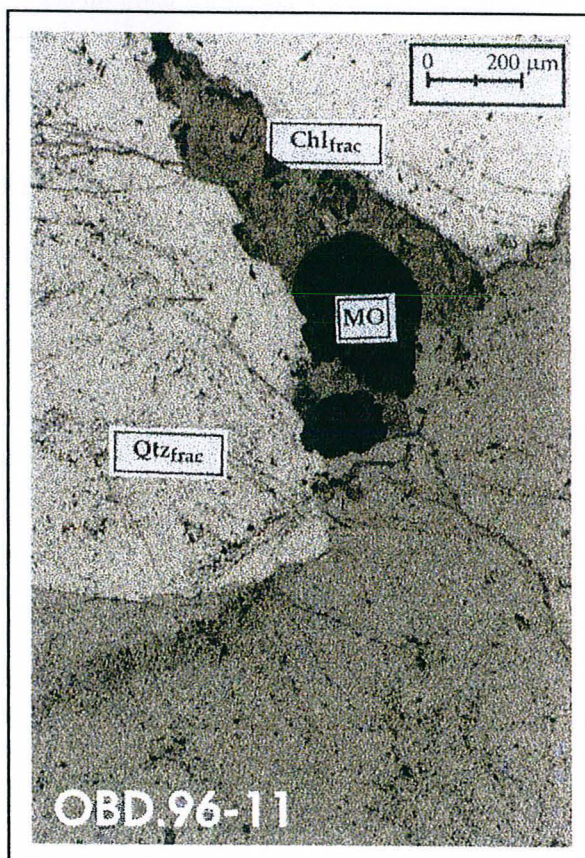
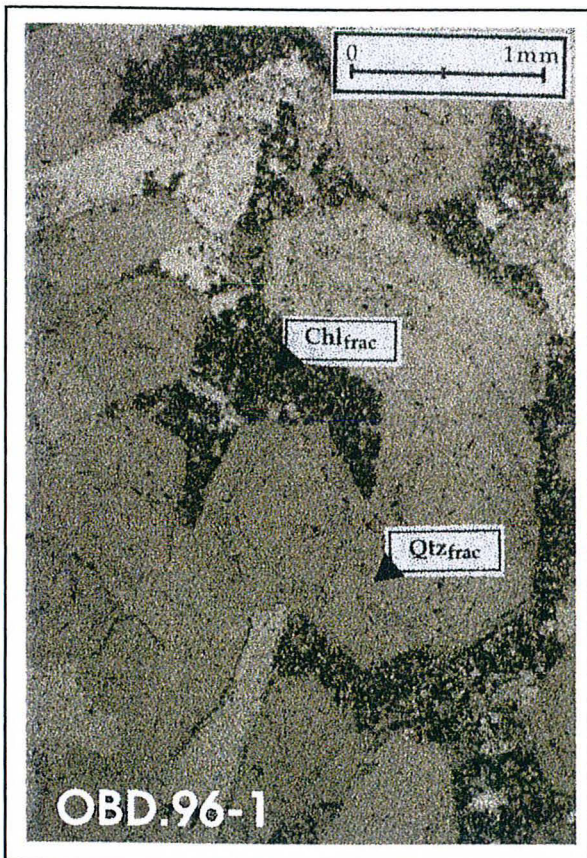
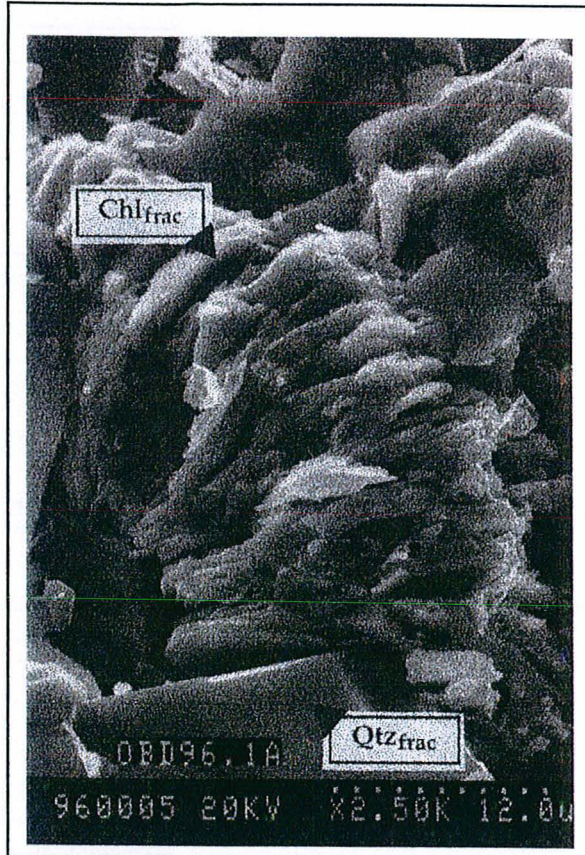
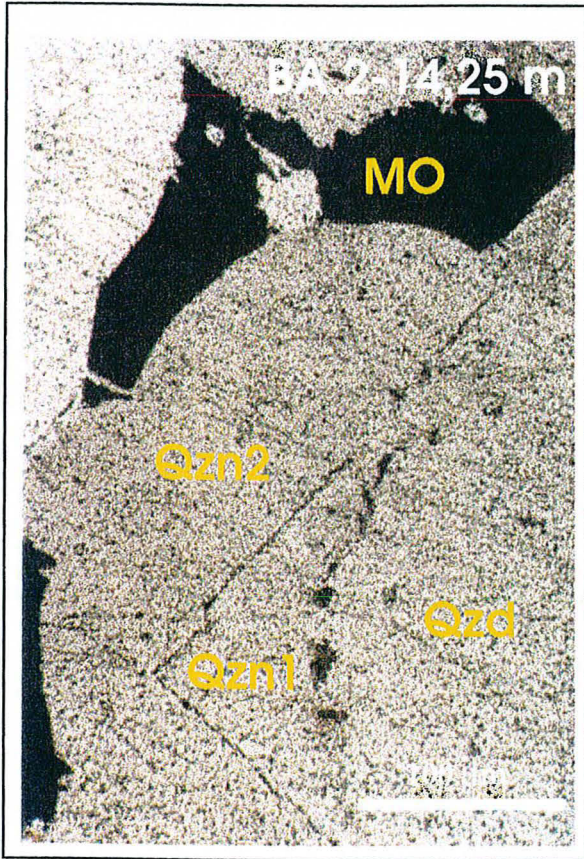
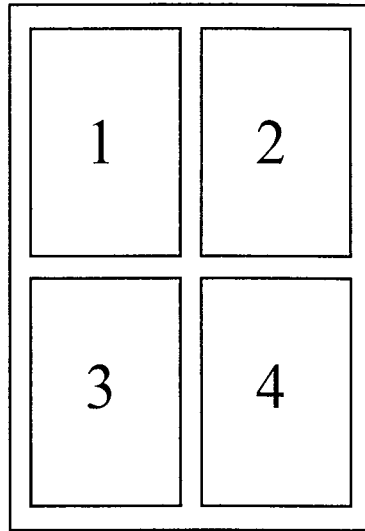


Planche photographique XII



Photomicrographie 1 : Eponte chloriteuse (Chl 2 ou Chl_{frac}) d'un filonnet à quartz (Qtz_{frac}) formant une large bande continue, dans un grès du FA. La chlorite présente un aspect fibreux. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-14.

Large band of chlorite fibers (Chl 2) on the wall of quartz (Qtz_{frac}) vein in FA sandstones. Transmitted light. OBD.96-14 sample.

Photomicrographie 2 : Chlorite de fracture (Chl 2) située dans un filonnet à quartz (Qtz_{frac}) et chlorite diagenétique (Chl 1) située dans le grès en bordure du filonnet issues de l'interaction entre un fluide et l'illite détritique (Illite_{detr}) présente dans la phase interstitielle du grès encaissant du FA. Points d'analyses 1 à 17 à la microsonde électronique. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-3.

Chlorite (Chl 2) located in quartz (Qtz_{frac}) vein. Electron microprobe analytical points 1 to 10 and 13-14-15. Diagenetic chlorite (Chl 1) located in FA sandstones. Electron microprobe analytical points 11 and 12. Detrital illite (Illite detr) in FA sandstones. Electron microprobe analytical points 16 and 17. Transmitted light. OBD.96-3 sample.

Photomicrographie 3 : Contact grès du FA - veine à quartz (Qtz_{frac}) souligné par la transformation d'une illite détritique (Ill_{detr}) en une kaolinite dans la veine (Kaol_{frac}). Il faut souligner la présence de plans d'inclusions fluides transgranulaires parallèles au filonnet. Les grains détritiques présentent des figures de dissolution et des contacts jointifs crénelés. Points d'analyses 20 à 26 à la microsonde électronique. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-13a.

FA sandstones - quartz vein (Qtz_{frac}) underlined by detrital illite transformation in kaolinite of vein (Kaol_{frac}). Note the presence of transgranular fluid inclusions planes parallel to the vein. Detrital quartz grains present dissolution features and crenulated contacts. Electron microprobe analytical points 20 to 26. Transmitted light. OBD.96-13a sample.

Photomicrographie 4 : Chlorite (Chl 3) fibroradiée située dans un filonnet à quartz (Qtz_{frac}) dans le grès du FA. Cette génération de chlorite est postérieure aux quartz Qz1 et aux chlorites en gerbes des épontes. Il faut souligner la présence de plans d'inclusions fluides parallèles au filonnet. Points d'analyses 18 et 19 à la microsonde électronique. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-13a.

Rosette like chlorite (Chl 3) located in quartz vein (Qtz_{frac}). This type of chlorite postdates Qz1 quartz and Chl 2 chlorite. Note the presence of transgranular fluid inclusions planes parallel to the vein. Electron microprobe analytical points 18 and 19. Transmitted light. OBD.96-13a sample.

Planche photographique XII

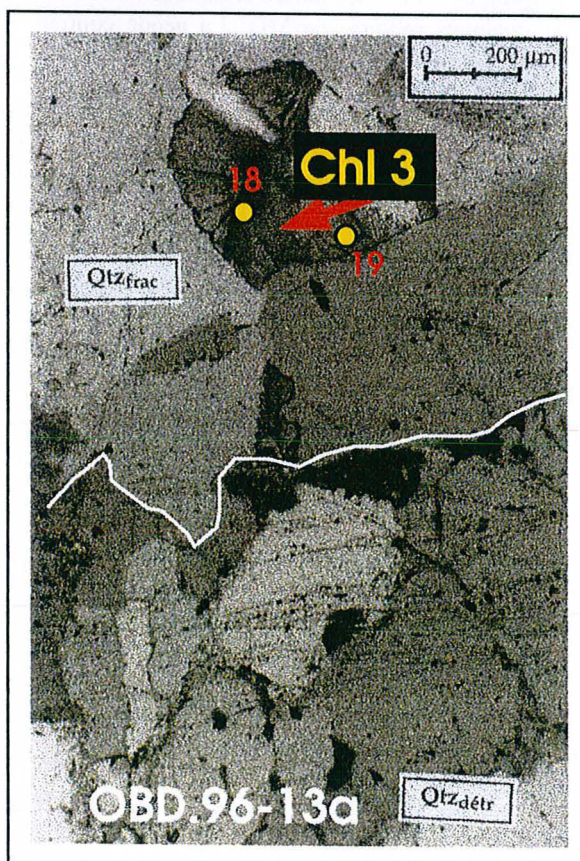
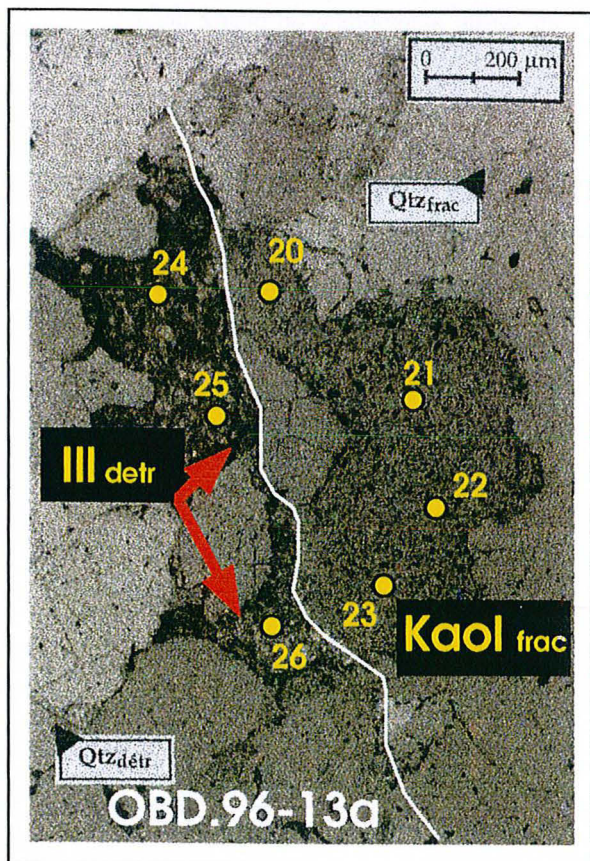
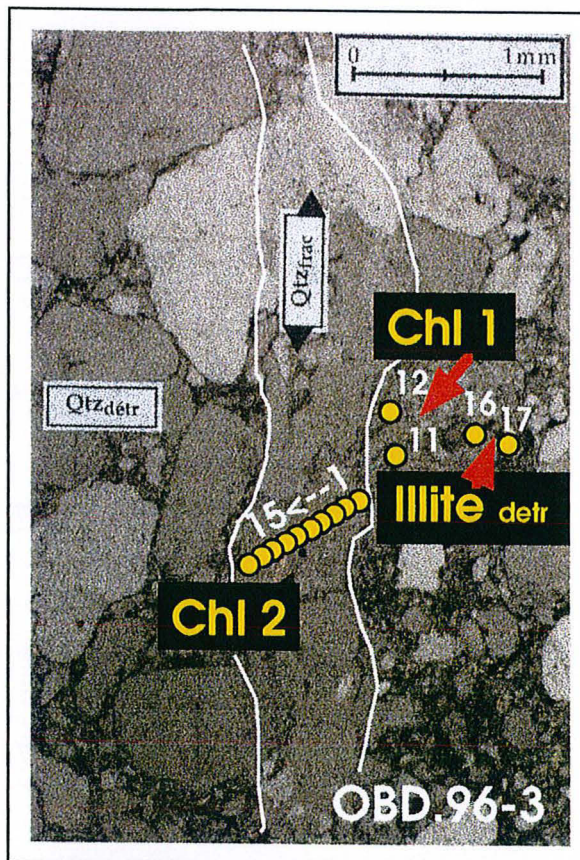
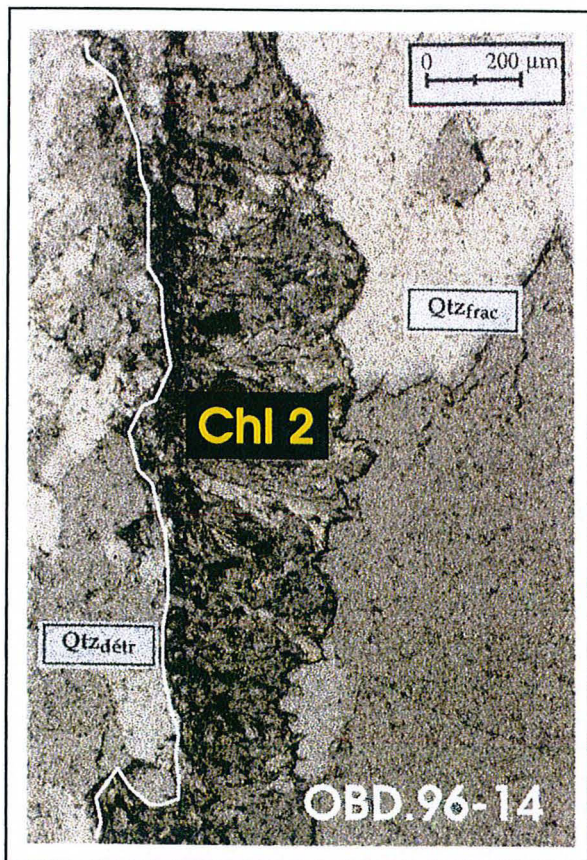
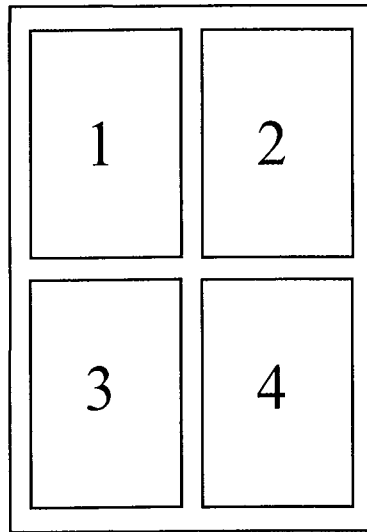


Planche photographique XIII



Photomicrographie 1 : Cristaux opaques de galène (Ga) enracinés sur des petits cristaux de quartz (Qtz_{frac}) baignant dans un ciment bréchié à quartz et chlorites vertes dans un grès fin du FA. Un second filonnet à quartz (Qtz_{frac}) et calcite (Ca) recoupe ce remplissage précoce. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-2.

Galena crystals (Ga) on small quartz crystals (Qtz_{frac}) in a brechic cement of quartz and green chlorite in fine-grained FA sandstones. A second quartz (Qtz_{frac}) - calcite (Ca) vein crosscuts this earlier filling. Transmitted light. OBD.96-2 sample.

Photomicrographie 2 : Amas de matière organique noire et galène (Ga) localisé dans une géode remplie de calcite (Ca) contenant quelques reliques de MO. La géode contient aussi un cristal automorphe de quartz tardif (Qz_2) limpide. La géode est formée par des cristaux de quartz précoce (Qz_1) ayant un aspect plus trouble d'une veine d'un grès du FA. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OK.167-325 m.

Black organic matter and galena (Ga) clusters located in a vug composed of calcite (Ca) containing some OM relics. This vug contains an idiomorphic late and clear quartz crystal (Qz_2). It is supported by earlier cloudy quartz crystals (Qz_1) from a vein in FA sandstones. Transmitted light. OK.167-325 m sample.

Photomicrographie 3 : Galène (Ga) en marche d'escalier, chalcopryrite (CPy) sur calcite (Ca). MEB électrons rétrodiffusés. Echantillon OBD.96-22a.

Galena (Ga) and chalcopryrite (Cpy) on calcite (Ca). BSEM image. OBD.96-22a sample.

Photomicrographie 4 : Pyrite (Py) sur calcite (Ca). MEB électrons secondaires et rétrodiffusés. Echantillon OBD.96-13b.

Pyrite (Py) on calcite (Ca). BSEM and SEM images. OBD.96-13b sample.

Planche photographique XIII

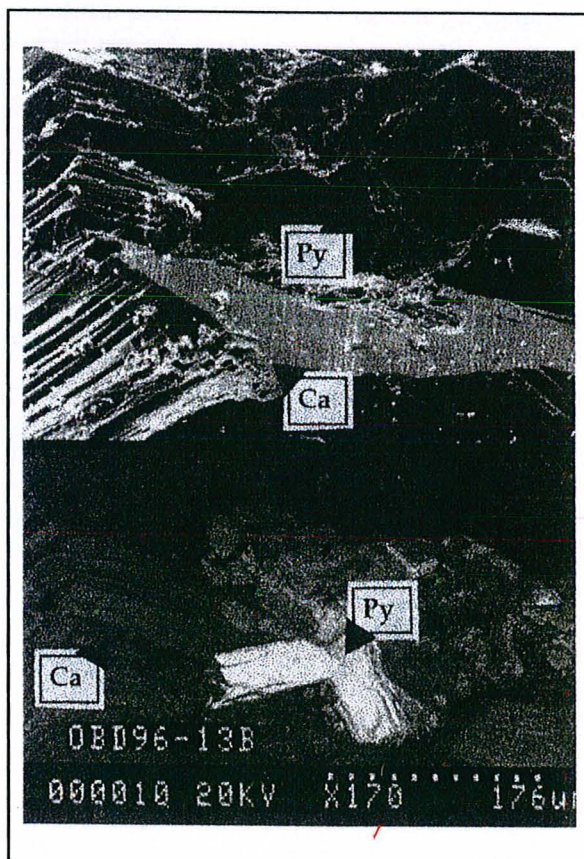
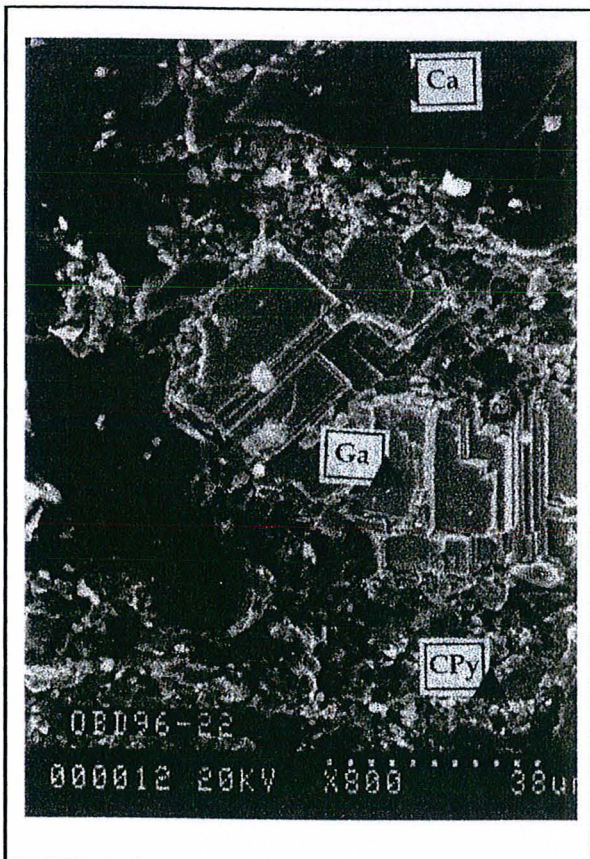
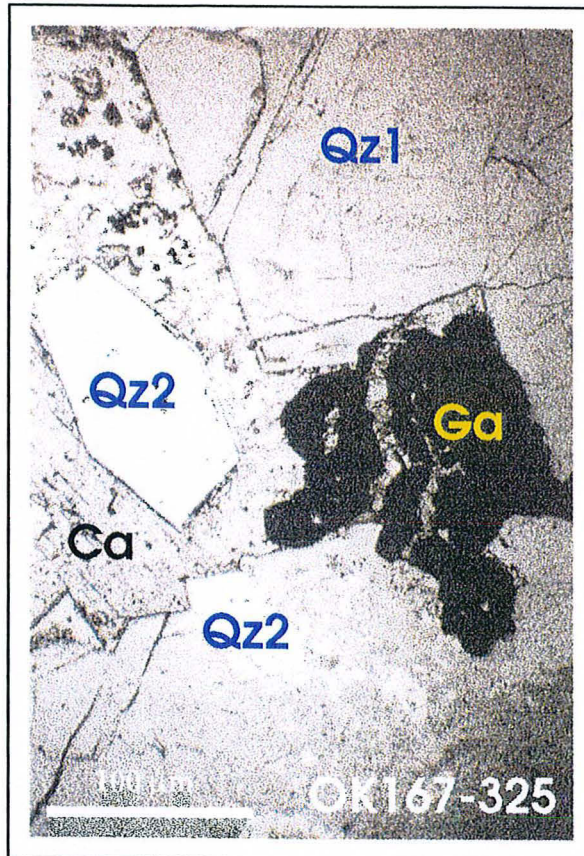
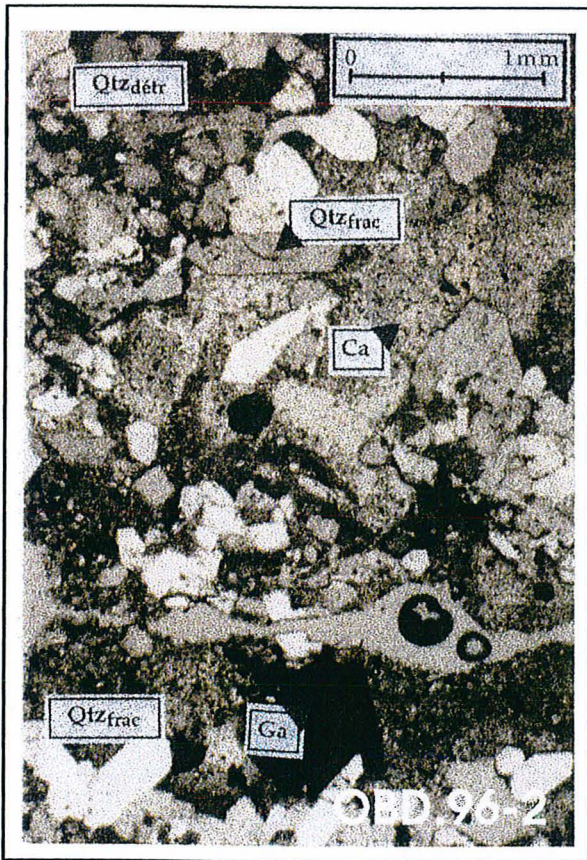
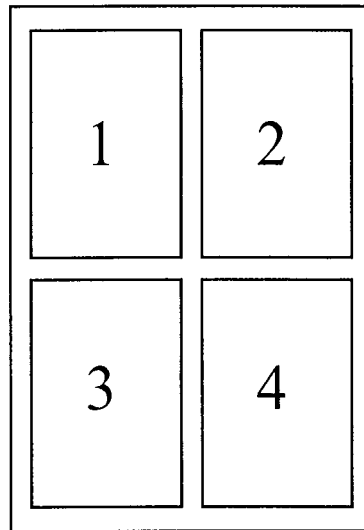


Planche photographique XIV



Photomicrographie 1 : Sections horizontales adjacentes de grès minéralisé rougeâtre peu silicifié dans la formation FA. Les zones les plus fortement minéralisées sont noires. Elles contiennent des oxydes d'uranium associés aux nodules de matière organique. Les zones noires sont bordées par un fin liseré blanc de phyllosilicates. Les tâches rouges sont dues à la présence d'hématite. Echantillon OBD.96-23.

Horizontal sections of mineralized, reddish, low silicified FA sandstones. The highly mineralized zones are black. They contain uranium oxides associated to organic matter nodules. These black zones are fringed by a thin white clays rim. Red zones are due to the presence of hematite crystals. OBD.96-23 sample.

Photomicrographie 2 : Réseau de microfilonnets à matière organique minéralisée (U-S-Pb). Les microfilonnets recoupent les grains détritiques de quartz (Qzd) d'un grès minéralisé du FA. Ils sont synchrones ou recoupés par des remplissages à calcites (Ca). MEB électrons rétrodiffusés. Echantillon OBD.96-34.

Veinlets with mineralized (U-S-Pb) organic matter crosscutting detrital quartz grains (Qzd) of mineralized FA sandstone. They are synchronous with calcite infilling or crosscutted by calcite veinlets. BSEM image. OBD.96-34 sample.

Photomicrographie 3 : Minéralisation uranifère (MO-U) associée à la dissémination microfissurale de la matière organique noire à travers les grains détritiques de quartz en dissolution (Qzd) des grès minéralisés du FA. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-9c.

U-mineralization (MO-U) related to microfissuring dispersion of black organic matter through detrital quartz grains in dissolution (Qzd) of mineralized FA sandstones. Transmitted light. OBD.96-9c sample.

Photomicrographie 4 : Amas de matière organique noire minéralisée (MO-U) associé à la calcite (Ca) dans un grès minéralisé du FA. De nombreuses particules de matière organique minéralisée sont localisées sur la surface corrodée des grains de quartz détritique (Qzd). Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-23.

Mineralized black organic matter cluster (MO-U) related to calcite (Ca) in mineralized FA sandstone. Several particles of mineralized organic matter are located on the corroded surface of detrital quartz grains (Qzd) of. Transmitted light. OBD.96-23 sample.

Planche photographique XIV

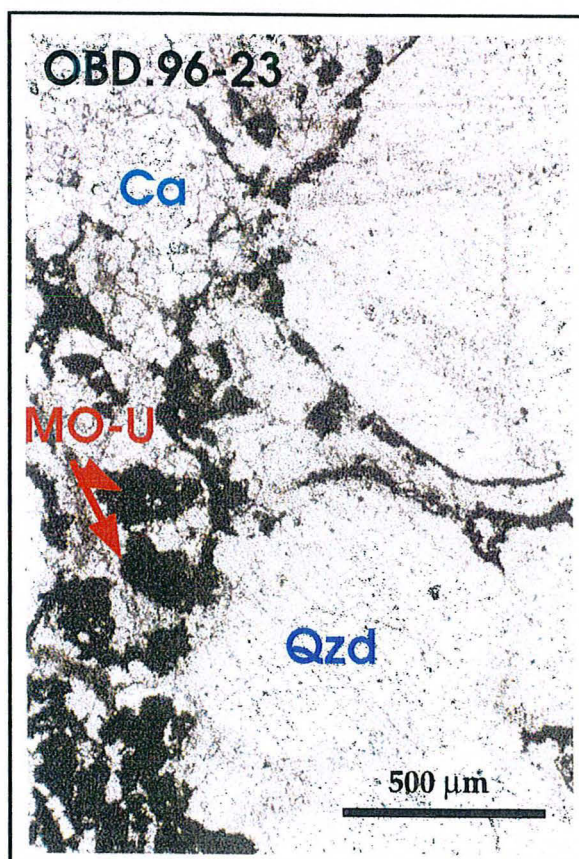
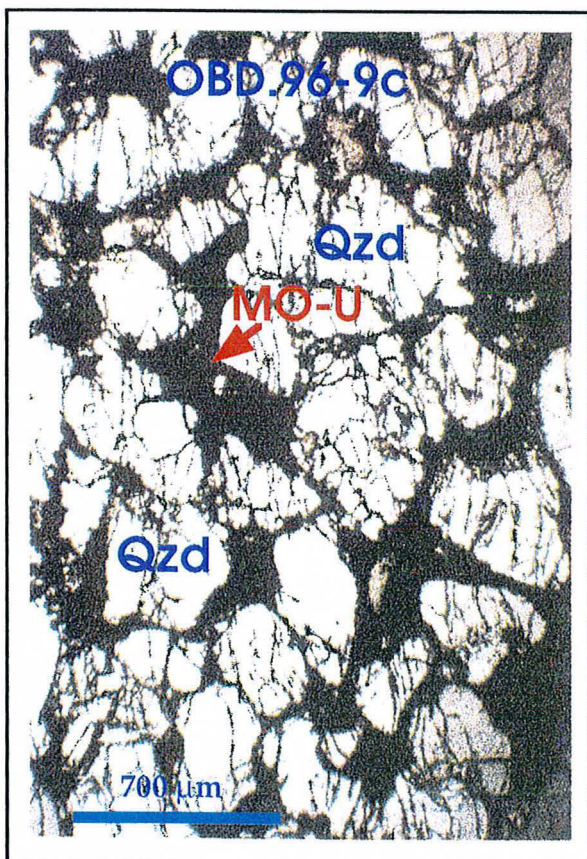
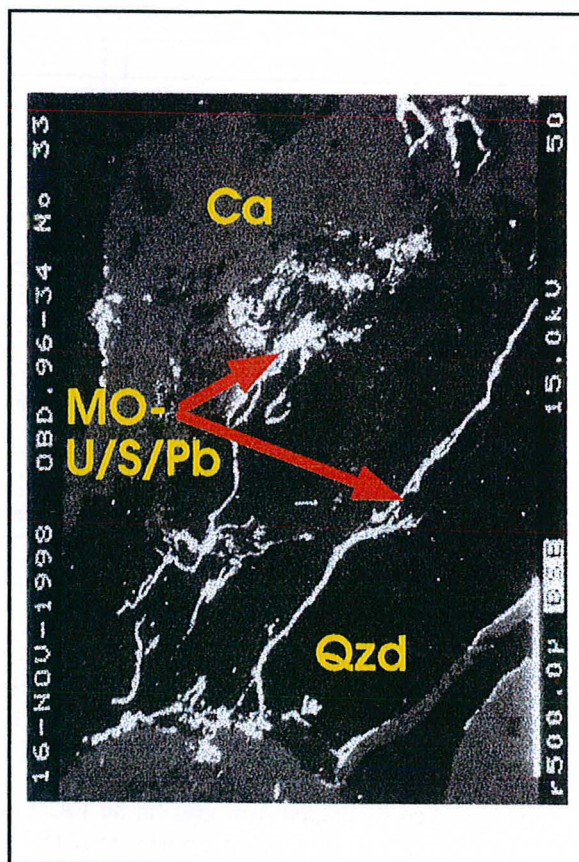
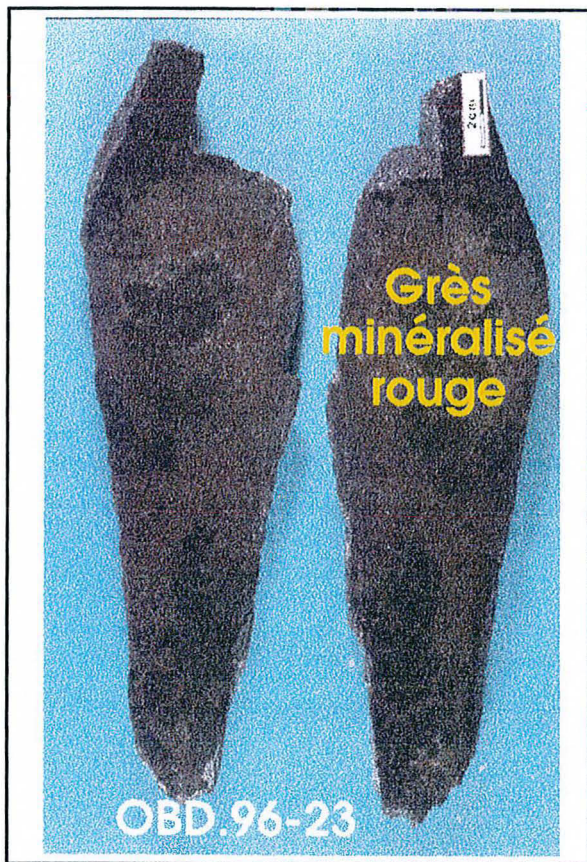
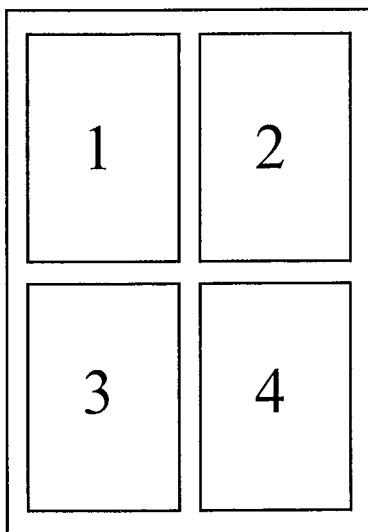


Planche photographique XV



Photomicrographie 1 : Section verticale de l'échantillon OBD.96-39. Les microfilonnets blancs et roses très diffus dans le grès minéralisé encaissant du FA sont constitués de calcite fibreuse.

Vertical section of OBD.96-39 sample. White and pink veinlets are diffuse in the FA mineralized sandstone matrix. They contain fibrous calcite.

Photomicrographie 2 : Microfissuration d'un grès fin du FA. La calcite (Ca) est fibreuse et tronçonne les grains détritiques de quartz ($Qtz_{détr}$). Lumière transmise polarisée et analysée (LPA). Echantillon OBD.96-8.

Microfissuring of fine-grained FA sandstone. Calcite (Ca) is fibrous and crosscuts detrital quartz grains ($Qtz_{détr}$). Polarized transmitted light. OBD.96-8 sample.

Planche photographique XV

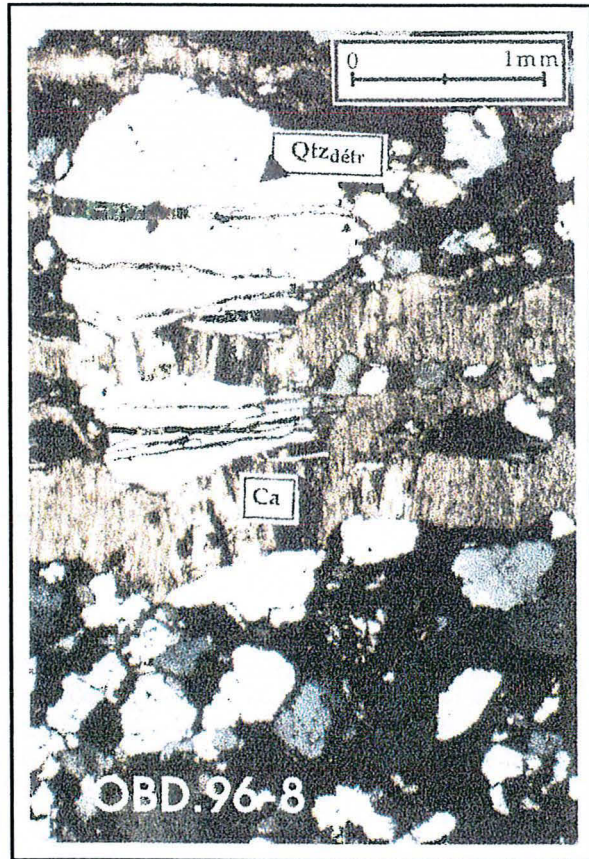
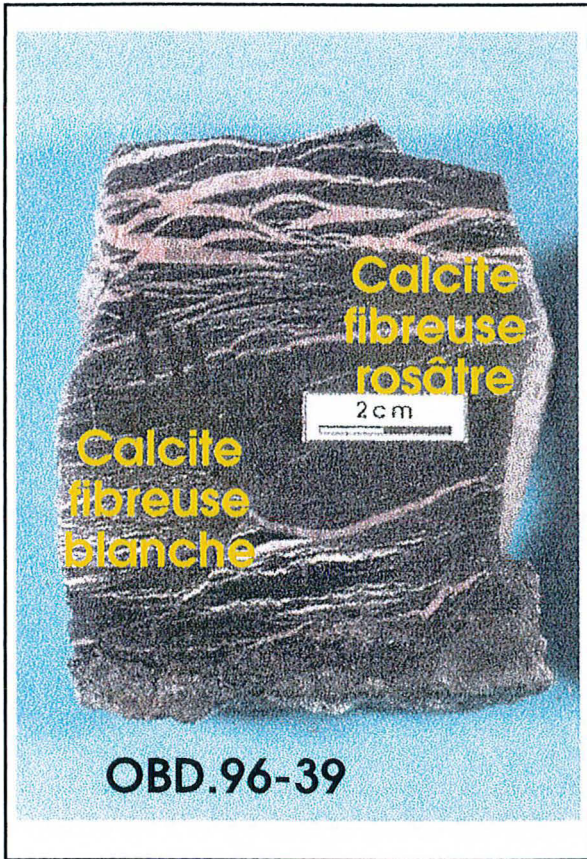
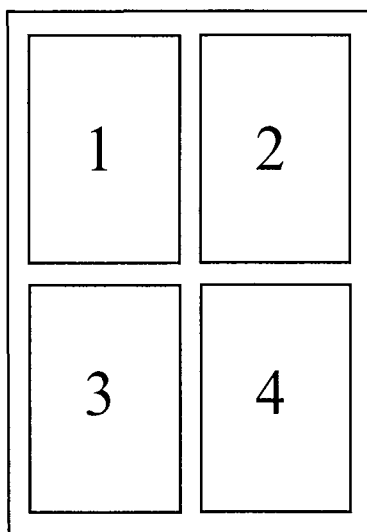


Planche photographique XVI



Photomicrographie 1 : Minéraux d'uranium hexavalents (Na-zipp) disposés en bouquet sur un remplissage fissural à quartz d'un grès du FA. Les analyses DRX montrent qu'il s'agit de $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$ dénommé Na-zippéite. Ils résultent de l'oxydation de la matière organique très soufrée et uranifère présente dans le remplissage sous-jacent. MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-4.

Secondary $\text{U}^{(VI)}$ minerals (Na-zipp) located on quartz vein in FA sandstone. X-rays diffraction analysis show that the formulae is $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$ called Na-zippeite. It results from oxidative process of U-S-rich organic matter located in the fracture filling below. SEM image. OBD.96-4 sample.

Photomicrographie 2 : Petits cristaux de barytine surmontant de la covellite, elle-même déposée sur du quartz d'une veine d'un grès du FA. MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-29.

Small barite crystals on covellite above quartz vein from FA sandstone. SEM image. OBD.96-29 sample.

Photomicrographie 3 : Cristaux tétraédriques de chalcopryrite (Cpy) surmontant des cristaux de quartz sur lesquels sont aussi répartis plusieurs globules d'oxyhydroxydes de Zr-U microcristallins (Ox Hyd Zr-U) dans une veine à quartz-calcite-sulfures d'un grès du FA. MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-5.

Tetraedric crystals of chalcopryrite (Cpy) above quartz crystals. Several clusters of microcrystalline Zr-U oxihydroxides (Ox Hyd Zr-U) are located like chalcopryrite on quartz of a quartz-calcite-sulfides vein from FA sandstone. SEM image. OBD.96-5 sample.

Photomicrographie 4 : Détail de l'arrangement textural des oxyhydroxydes de Zr-U microcristallins (Ox Hyd Zr-U). MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-5.

SEM image. OBD.96-4 sample.

Detail of the textural arrangement of microcrystalline Zr-U oxihydroxides (Ox Hyd Zr-U). SEM image. OBD.96-5 sample.

Planche photographique XVI

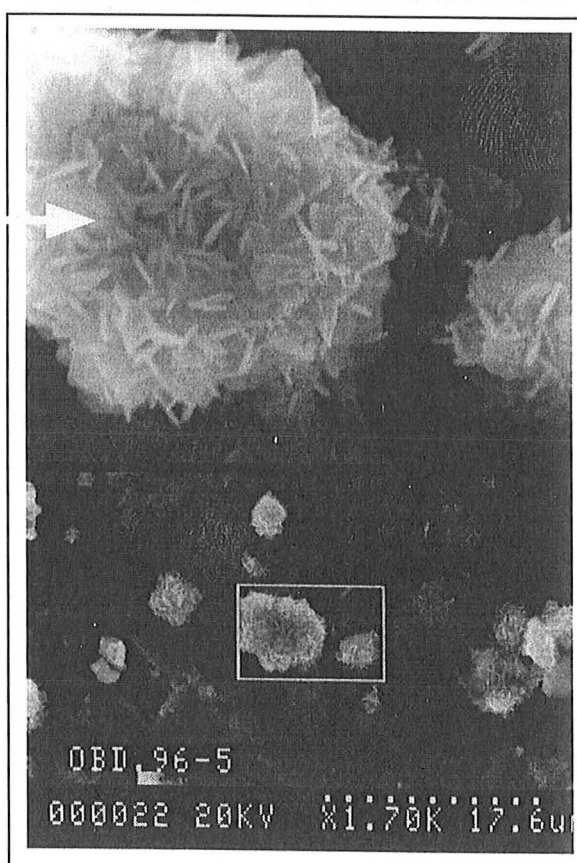
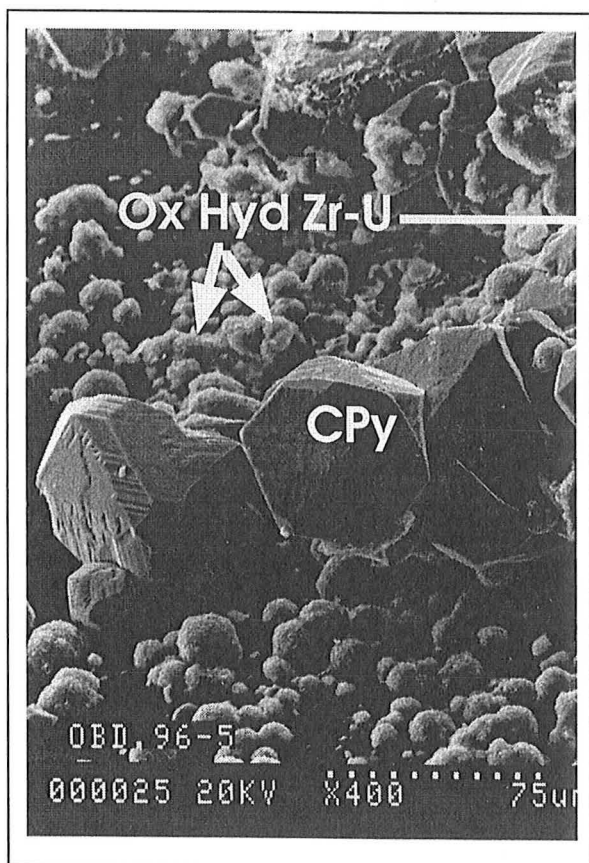
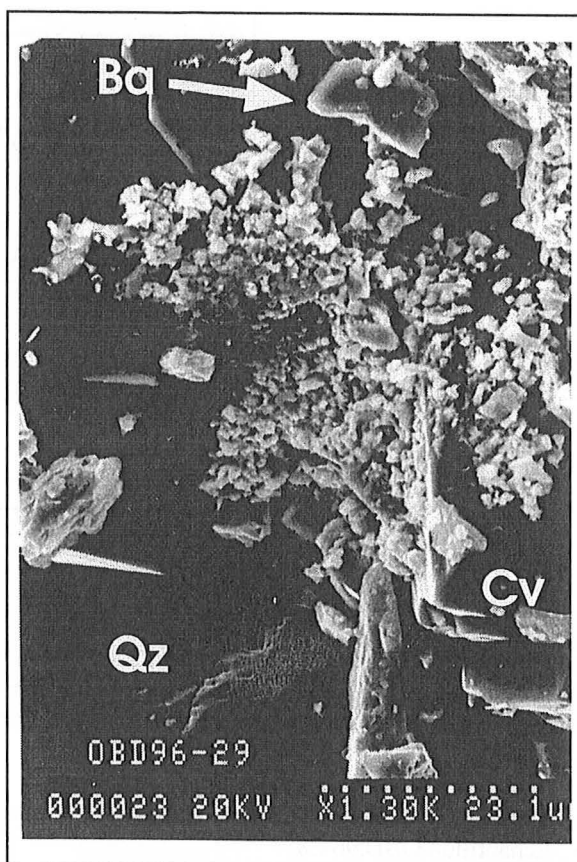
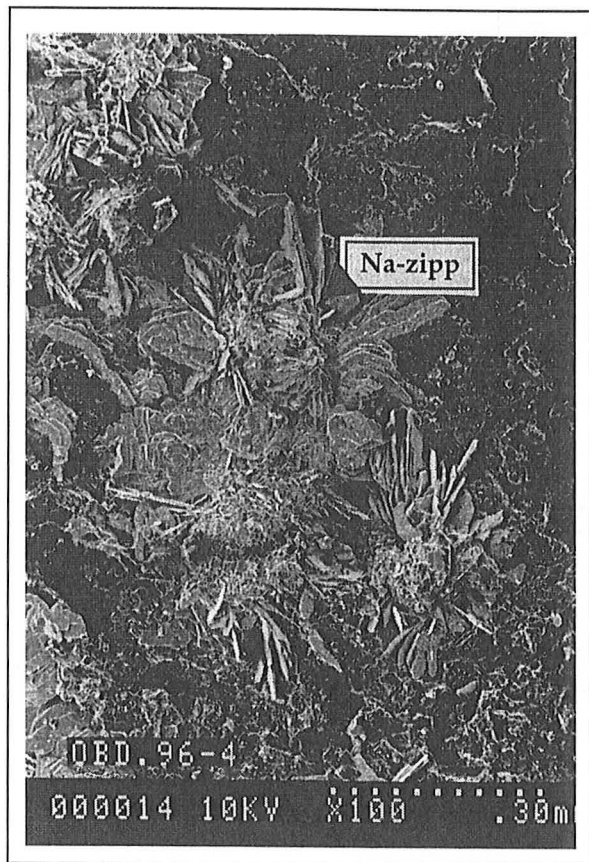
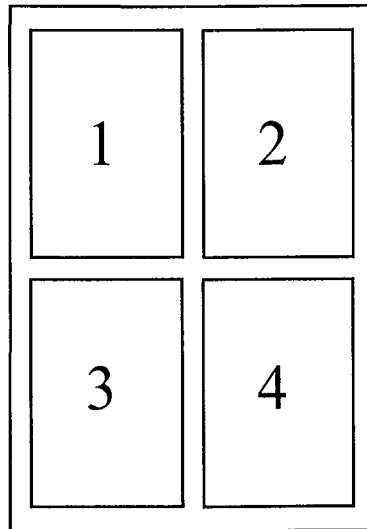


Planche photographique XVII



Photomicrographie 1 : Goethite (Gt) collomorphe sur cristaux automorphes de quartz (Qtz_{frac}) d'une veine à quartz d'un grès du FA. MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-13b.
Collomorphic goethite (Gt) on idiomorphic quartz crystals (Qtz_{frac}) in a quartz vein of FA sandstone. SEM image. OBD.96-13b sample.

Photomicrographie 2 : Tablettes de gypse surmontant le quartz d'un filonnet d'un grès du FA. MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-28.
Gypsum crystals in a quartz vein of FA sandstone. SEM image. OBD.96-28 sample.

Photomicrographie 3 : Cristal aciculaire de quartz (Qtz_{frac}) ayant poussé sur un cristal gypse (Gp) fissural dans un grès du FA. MEB électrons secondaires. Echantillon OBD.96-13b.
Acicular quartz crystal (Qtz_{frac}) above a gypsum crystal of FA sandstone. SEM image. OBD.96-13b sample.

Planche photographique XVII

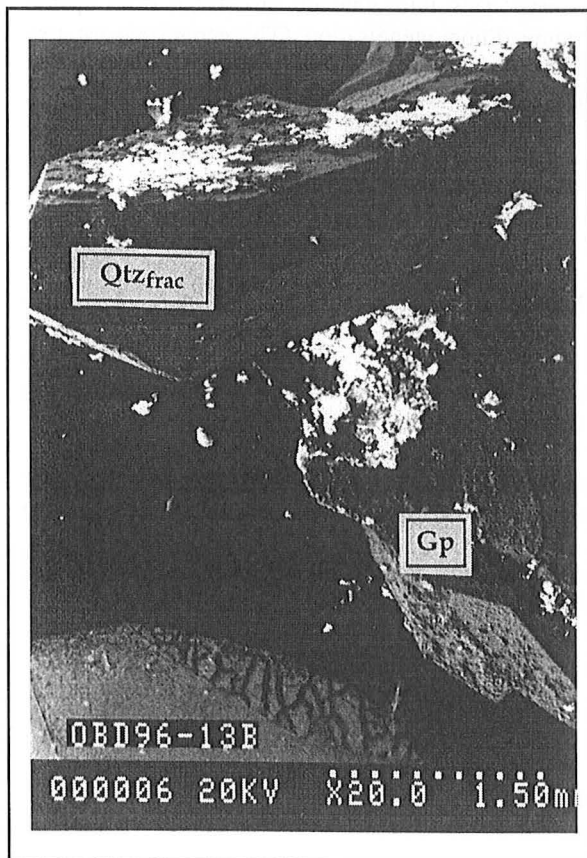
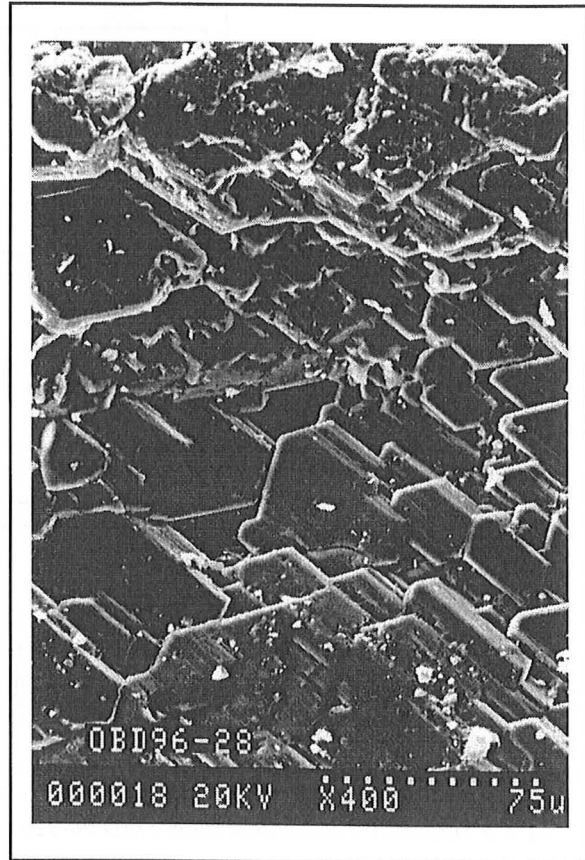
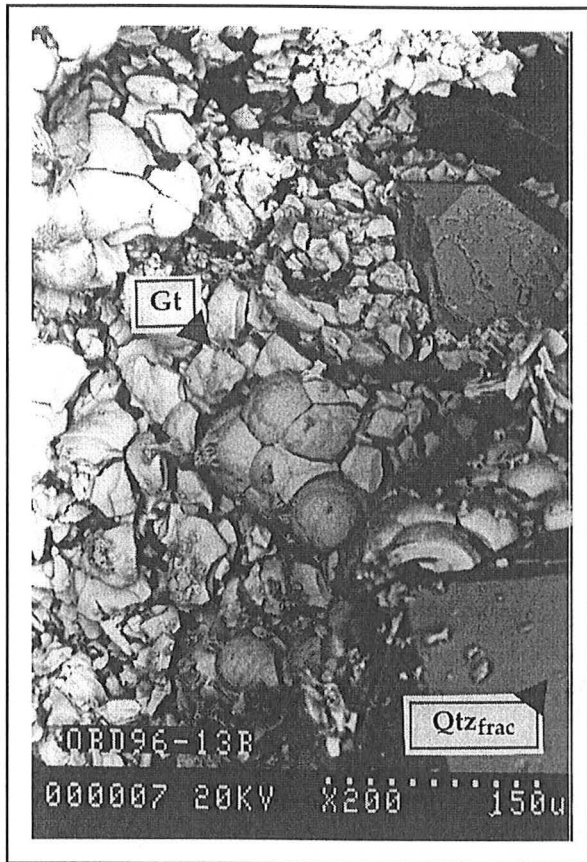
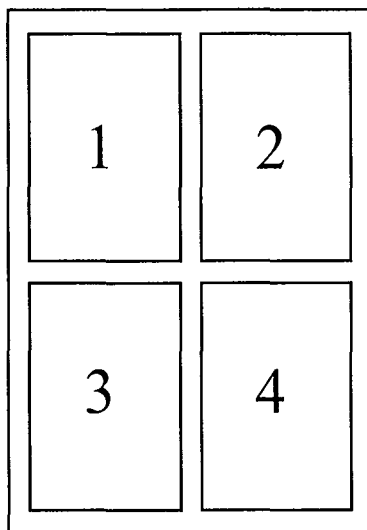


Planche photographique XVIII



Photomicrographie 1 : Inclusion fluide secondaire (PIF N165°) n°IF F2-12 contenant une phase vapeur sombre et une phase solide (cube de NaCl) localisée dans un quartz de fracture de type Qz 2 du stade paragénetique II. Les fluides sont très salés et froids. La phase liquide contient Na et Ca, mais pas de Li. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-22a.

Secondary fluid inclusion (FIP N165°) n°IF F2-12 containing a dark vapor bubble and a solid cube of NaCl located in a quartz Qz2 fracture from paragenetic stage II. Fluids are highly saline and cold. Liquid phase contains Na, Ca but no Li. Transmitted light. OBD.96-22a sample.

Photomicrographie 2 : Inclusion fluide primaire n°IF 6 localisée dans une zone de croissance d'un quartz automorphe de type Qz 3 du stade paragénetique II. La température d'homogénéisation (Th) enregistrée est très élevée. Les fluides sont peu salés et très chauds. Les fluides liés à la cristallisation de ce quartz Qz 3 sont à relier au fonctionnement des réacteurs (OK84bis). Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-7b.

Primary fluid inclusion n°IF6 located in a overgrowth zone of a idiomorphic quartz Qz3 from paragenetic stage II. Homogenization temperature (Th) is great. Fluids are low saline and very hot. These fluids linked to quartz Qz3 crystallization are related to the reactor functioning. Transmitted light. OBD.96-7b sample.

Photomicrographie 3 : Inclusion fluide secondaire (PIF N15°) n°IF F1-11 contenant une phase vapeur et une phase solide (cube de NaCl) localisée dans une zone de croissance d'un quartz de fracture de type Qz 2 du stade paragénetique I. Les fluides sont très salés et froids. La phase liquide contient Na et Ca et Li. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-1c.

Secondary fluid inclusion (FIP N15°) n°IF F1-11 containing a vapor bubble and a solid cube of NaCl located in a overgrowth zone of a quartz Qz2 fracture from paragenetic stage I. Fluids are highly saline and cold. Liquid phase contains Na, Ca and Li. Transmitted light. OBD.96-1c sample.

Photomicrographie 4 : Inclusion fluide primaire n°IF F1 contenant une phase vapeur et une phase solide (cube de NaCl) localisée dans une zone de croissance d'un quartz de fracture de type Qz 2 du stade I. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-1c.

Primary fluid inclusion n°IF F1 containing a vapor bubble and a solid cube of NaCl located in a overgrowth zone of a quartz Qz2 fracture from paragenetic stage I. Transmitted light. OBD.96-1c sample.

Planche photographique XVIII

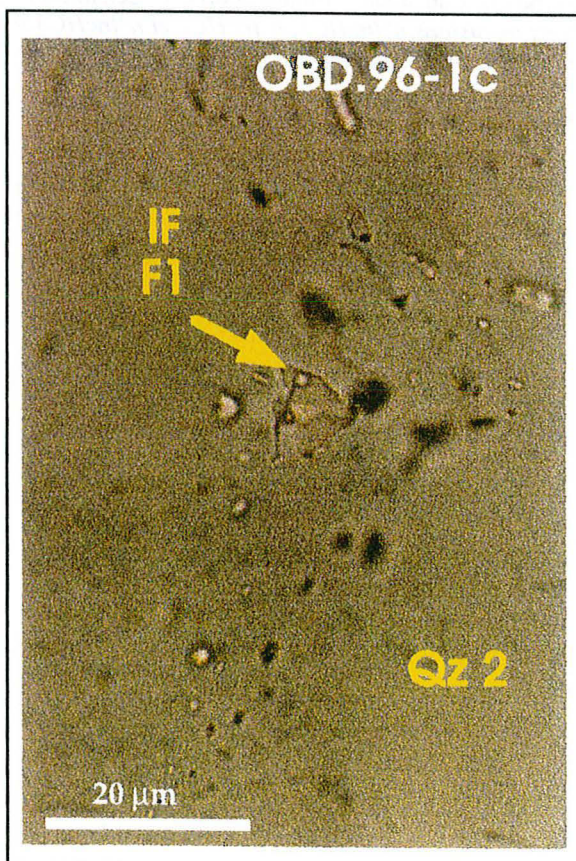
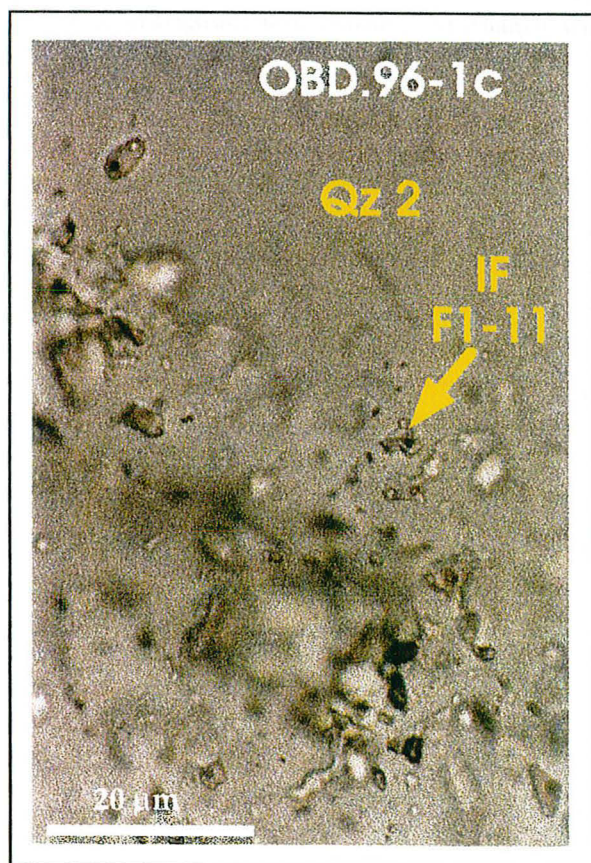
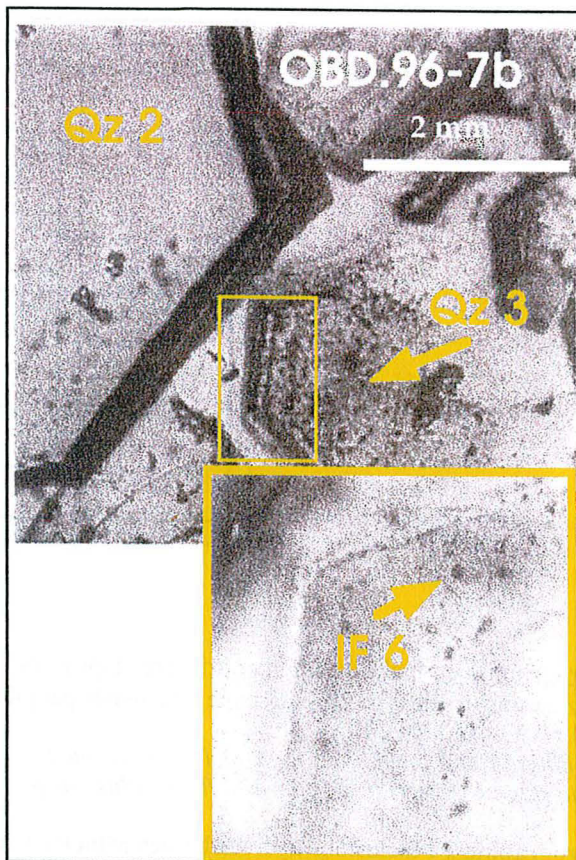
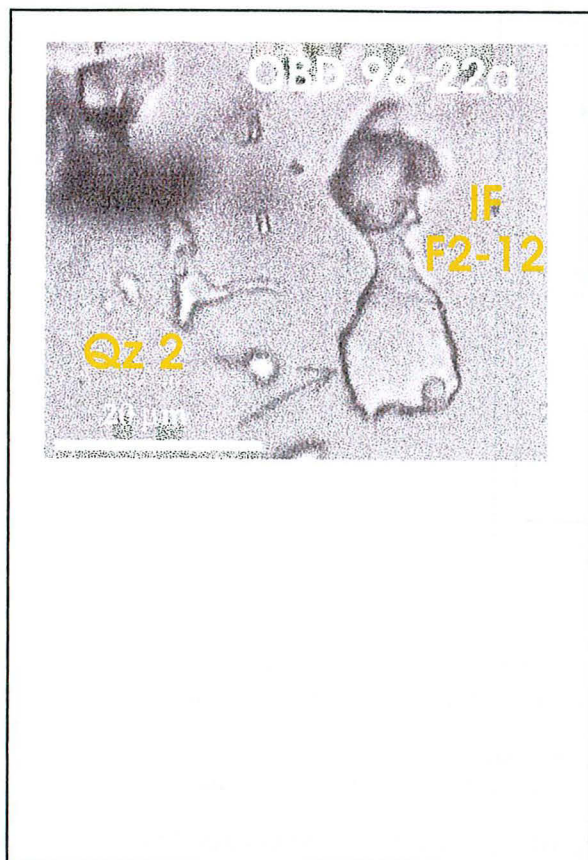
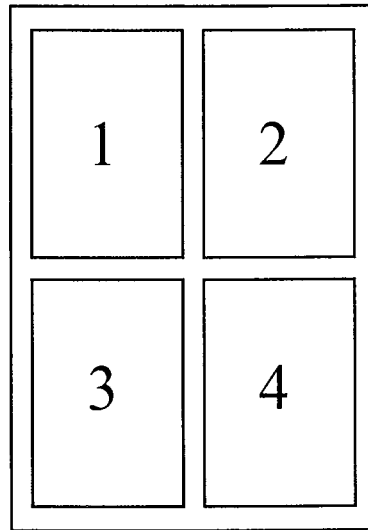


Planche photographique XIX



Photomicrographie 1 : Inclusions fluides primaires biphasées et peu salées localisées dans une zone de croissance d'un quartz de fracture de type Qz 2 du stade I, recoupée par plusieurs plans d'inclusions fluides. Lumière transmise naturelle (LN). Echantillon OBD.96-1c.

Primary biphased and low saline fluid inclusions located in a overgrowth zone of a quartz Qz2 fracture from paragenetic stage I, crosscutted by several fluid inclusions planes. Transmitted light. OBD.96-1c sample.

Photomicrographie 2 : Inclusions hydrocarbonées n°IncHC1, n°IncHC2 et n°IncHC3 contenues dans le quartz de fracture de type Qz 2 du stade I. Illumination UV. Echantillon FOD.

Hydrocarbons inclusions n°IncHC1, n°IncHC2 et n°IncHC3 located in quartz Qz2 fracture from paragenetic stage I. UV illumination. FOD sample.

Planche photographique XIX

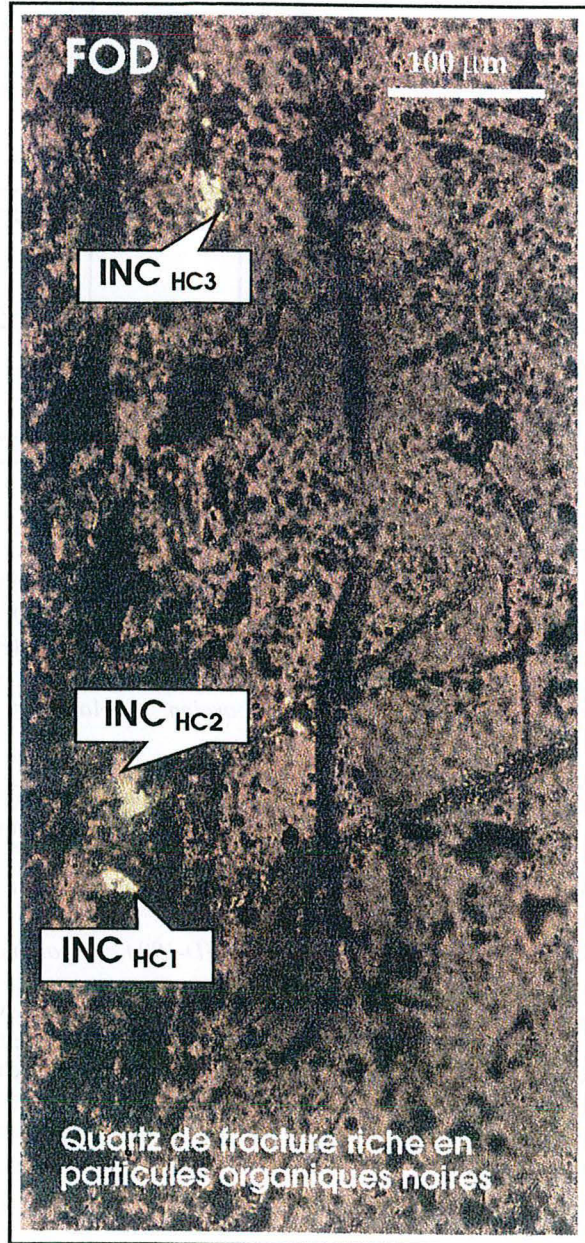
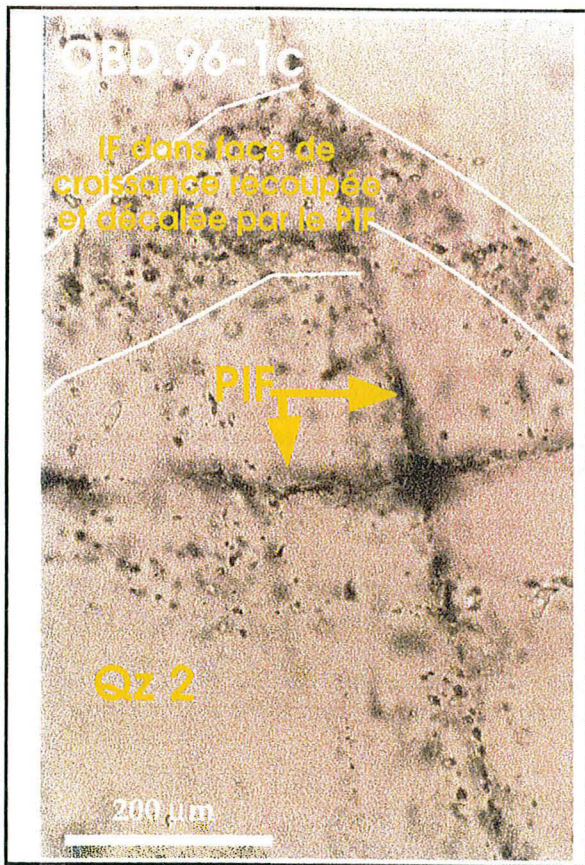
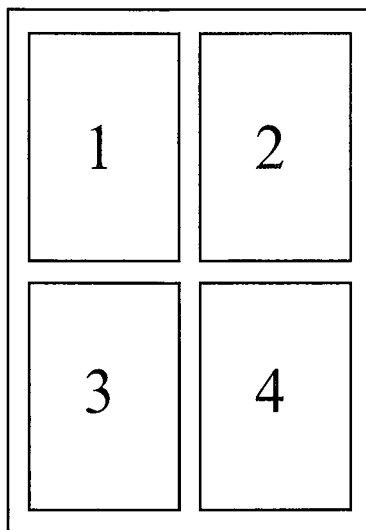


Planche photographique XX



Photomicrographie 1 : Panorama Ouest-Est du site de Tournemire avec la localisation de l'entrée sud du tunnel, les grandes formations géologiques composant le Causse (TO : Toarcien, A : Aalénien, BJ : Bajocien et BT : Bathonien) ainsi que, en bas à droite, le village de Tournemire (Photographie IPSN).

West-East view of the Tournemire site with location of the southern entrance of the tunnel, the geological formation of the Causse massif (TO : Toarcian, A : Aalenian, BJ : Bajocian et BT : Bathonian) and the small village of Tournemire (Photograph IPSN).

Photomicrographie 2 : Entrée Sud du tunnel de Tournemire (Photographie IPSN).

Detail of the southern entrance of the Tournemire tunnel (Photograph IPSN).

Photomicrographie 3 : Disposition des forages rayonnants de la campagne ID-1994 au point PM675 (Photographie IPSN).

Disposition of radiating boreholes from the ID-1994 campaign at the 675 m point (Photograph IPSN).

Photomicrographie 4 : Echantillon ID180-14682. Les fissures colmatées par de la calcite les plus importantes sont globalement orientées selon le litage des argilites. Des ouvertures en zones abritées (cisaillement couches sur couches), des filonnets obliques et des décalages inverses sont remarquables.

ID180-14682 sample. The more important calcite veins are oriented approximately like the stratigraphic bedding of shales. Oblique veinlets, inverses structures and sheltered zones opening (bank-on-bank slips) are visible.

Planche photographique XX

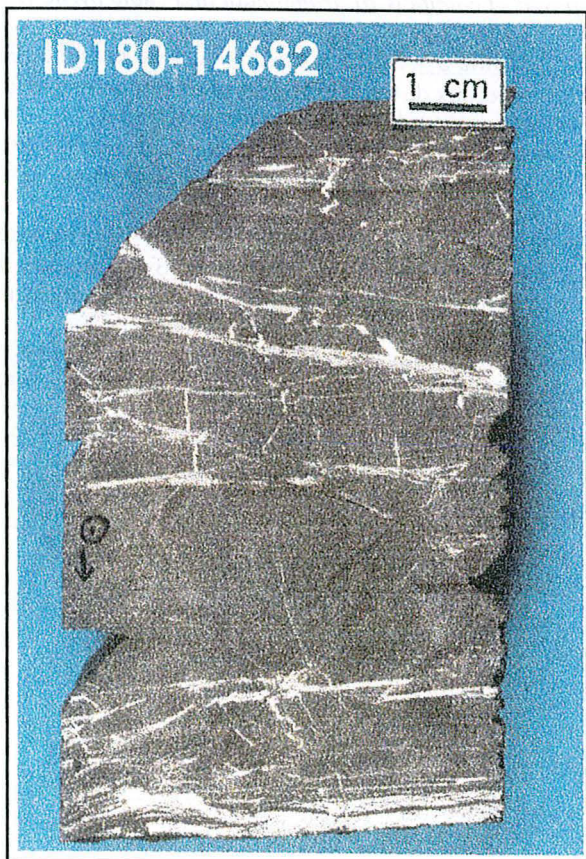
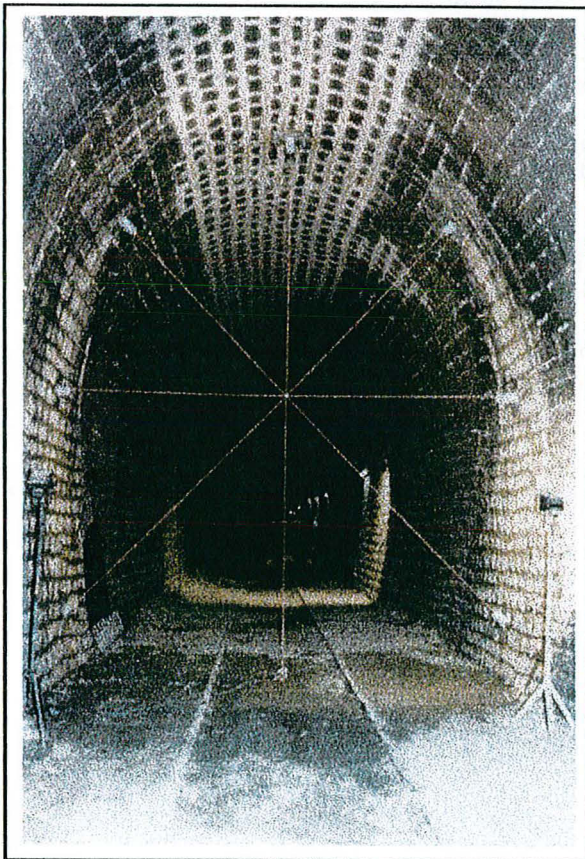
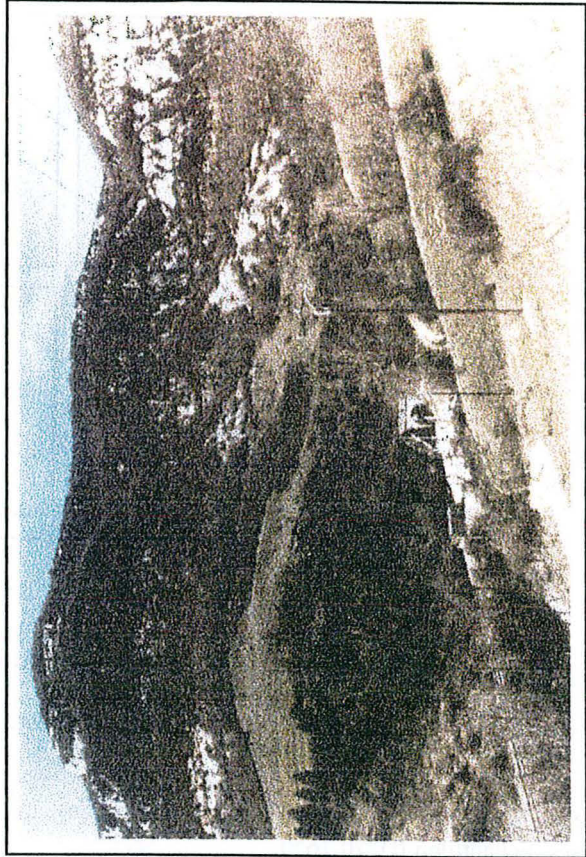
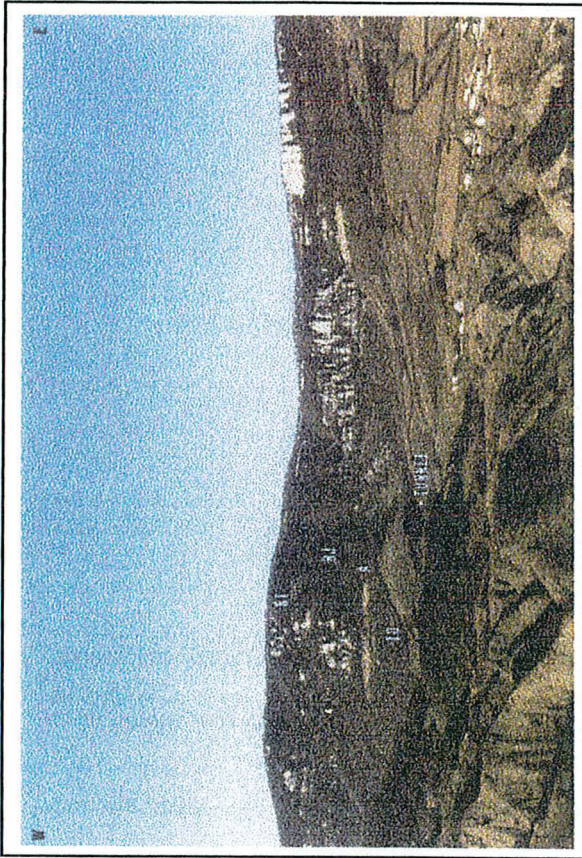
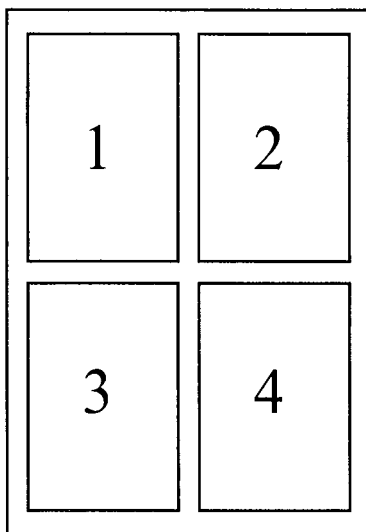


Planche photographique XXI



Photomicrographie 1 : Echantillon ID0-820. La fissure orientée N60°/94°NW délimite une zone cataclasique, bréchifiée dans le compartiment supérieur des argilites.
ID0-820 sample. Oriented N60°/94°NW veinlet limits a cataclastic zone, brecciated in the superior compartment of shales.

Photomicrographie 2 : Filonnet rempli de calcite (Ca), pyrites framboïdales et cubiques (Py). MEB électrons rétrodiffusés. Echantillon ID270-1650.
Vein composed of calcite (Ca), framboïdal and cubic pyrite (Py). BSEM image. ID270-1650 sample.

Photomicrographie 3 : Cristaux prismatiques de barytine (Ba) à l'intérieur d'une fissure remplie de calcite (Ca) piégeant des morceaux de matrice. L'analyse EDS montre que la barytine contient Sr et que la calcite contient Fe et Mg. MEB électrons rétrodiffusés. Echantillon ID180-4174.
Prismatic barite crystals (Ba) within calcite (Ca) vein containing matrix pieces. EDS analysis shows that barite contains Sr and calcite contains Fe and Mg. BSEM image. ID180-4174 sample.

Photomicrographie 4 : Fissure remplie de calcite (Ca) recoupant et décalant une autre fissure remplie de calcite et de pyrite framboïdale en bordure. L'analyse EDS montre que la fissure remplie de calcite seule contient Fe, Mg et Mn alors que la fissure remplie de calcite et pyrite contient moins de Mn et Mg et autant de Fe. MEB électrons rétrodiffusés. Echantillon ID0-3737.
Calcite 2 vein crosscutting an other calcite 1 vein fringed by framboïdal pyrite. EDS analysis shows that calcite 2 contains Fe, Mg and Mn and calcite 1 contains not so much Mn and Mg and as much Fe. BSEM image. ID0-3737 sample.

Planche photographique XXI

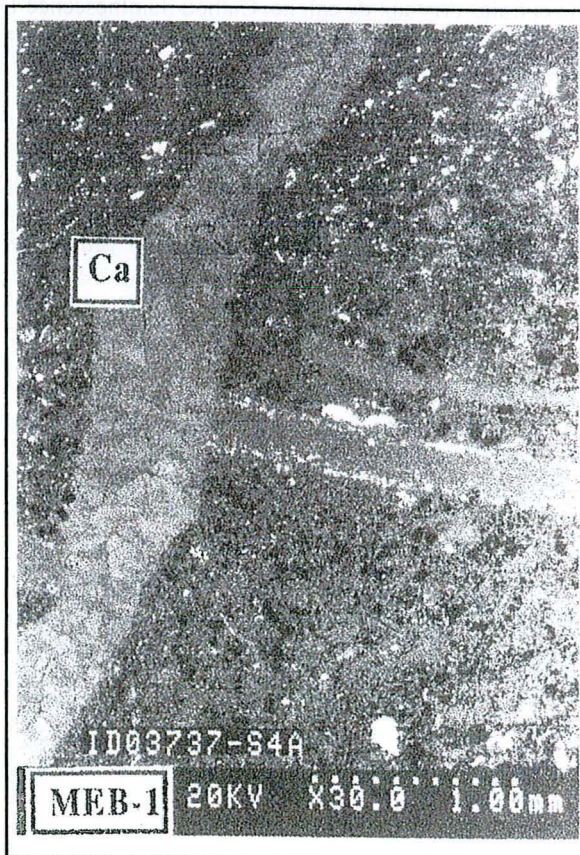
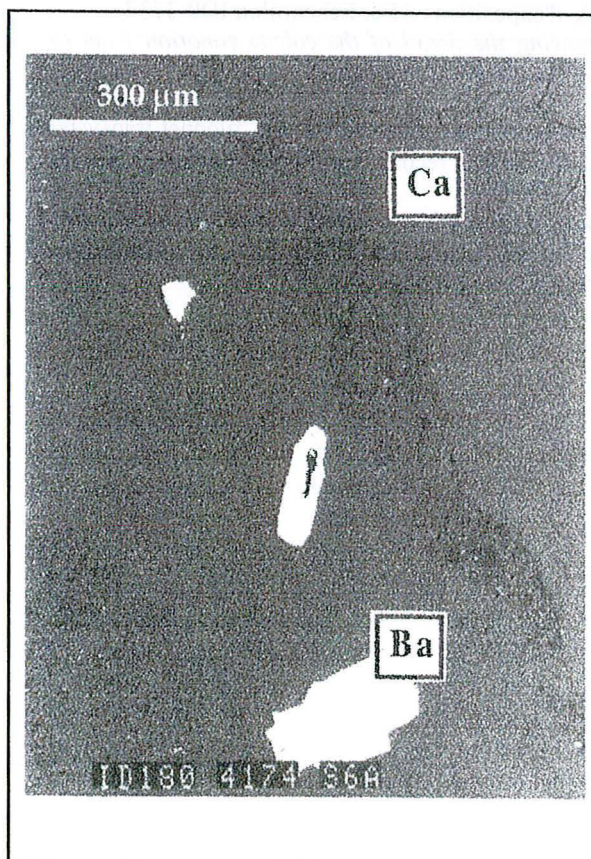
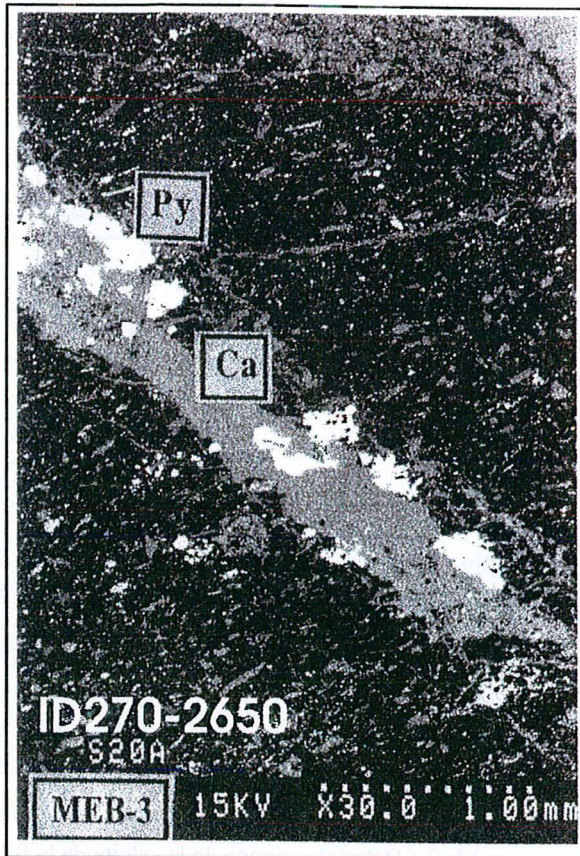
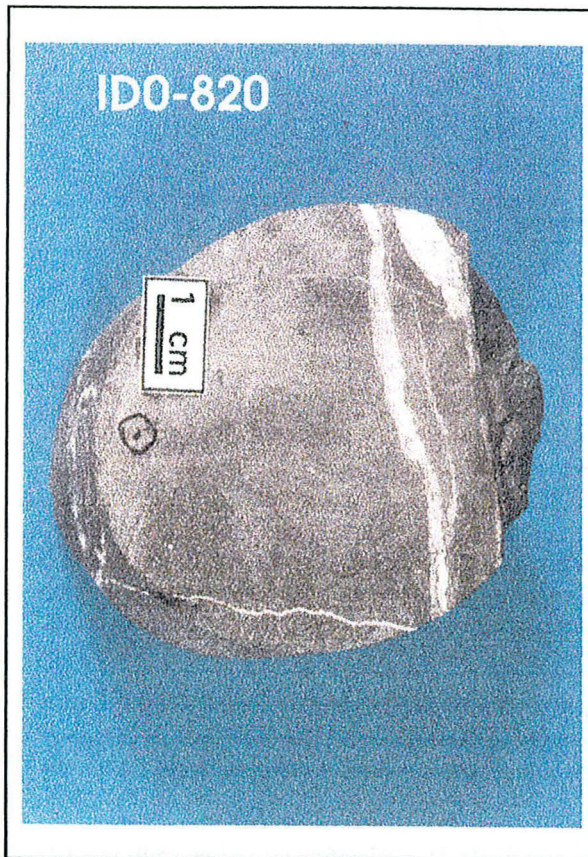
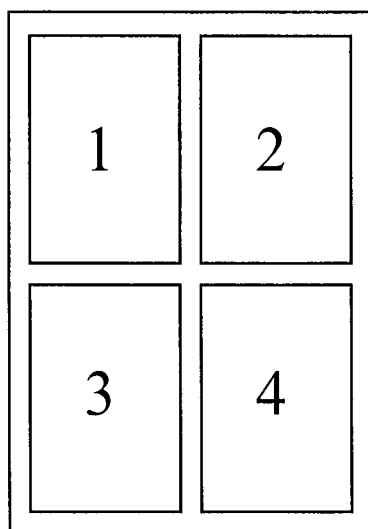


Planche photographique XXII



Photomicrographie 1 : Intersection de la fissure "secondaire" à calcite (Ca 2) luminescente avec un filonnet rempli de calcite non luminescente et de pyrite framboïdale en bordure (Ca 1). La calcite de ce filonnet est noire en position médiane et marron foncé dans les bordures avec la pyrite. La matrice est identique à la description précédente avec un foraminifère et une coquille de bivalve visible. Cathodoluminescence-Durée d'exposition : 19 s. Echantillon ID0-3737.

Cathodoluminescence photomicrograph (exposure time=19 s) showing the intersect between luminescent calcite 2 (Ca 2) vein and non luminescent calcite 1 (Ca 1), fringed by framboïdal pyrite vein. The calcite 1 is black in central part of the vein and brown in the border with pyrite. The shale matrix contains foraminifera and bivalvia. ID0-3737 sample.

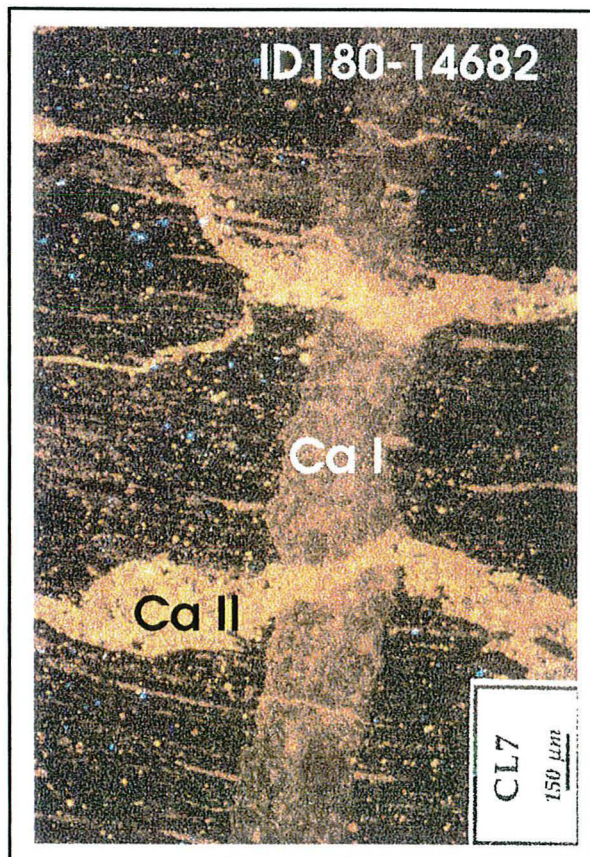
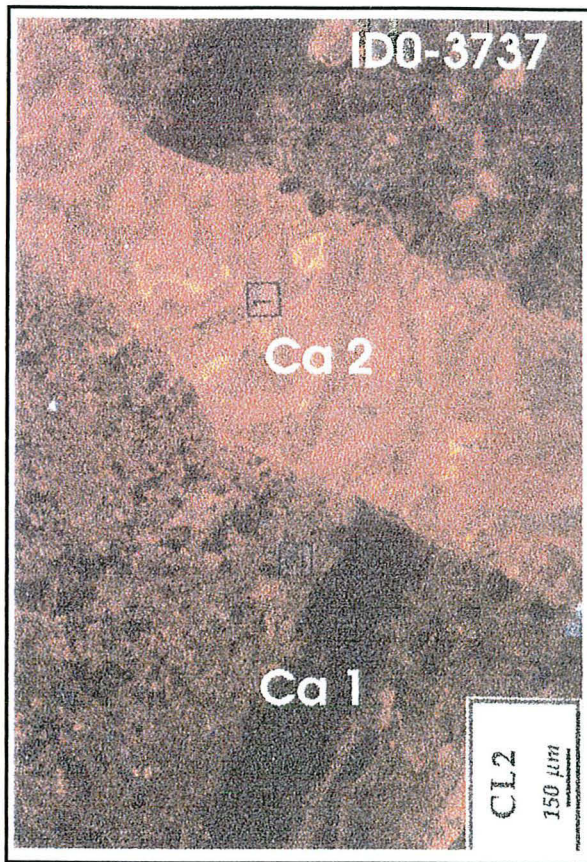
Photomicrographie 2 : Détail du zonage de la calcite de la fissure principale. Des microfranges noires soulignent le zonage de certains cristaux de calcite. Cathodoluminescence-Durée d'exposition : 15 s. Echantillon ID0-3737.

Cathodoluminescence photomicrograph (exposure time=15 s) showing the detail of the calcite zonation from the major fissure. Dark rim underline the zonation of some calcite crystals. ID0-3737 sample.

Photomicrographie 3 : Filonnet de calcite marron (Ca I) recoupant verticalement la matrice. Un filonnet transversal de calcite jaune-orange (Ca II) sub-parallèle au litage dans les schistes cartons recoupe ce filonnet de calcite marron. Cathodoluminescence-Durée d'exposition : 19 s. Echantillon ID180-14682.

Cathodoluminescence photomicrograph (exposure time=19 s) showing the brown calcite vein (Ca I) crosscutting vertically the shale matrix. A transversal vein of yellow-orange calcite (Ca II) sub-parallel to the stratigraphic bedding of the "schistes-cartons" crosscuts this calcite I vein. ID180-14682 sample.

Planche photographique XXII



RESULTATS



RESULTATS

Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats sous forme de tableaux formant la base des différentes réflexions menées lors de ce travail.

I: Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique

Les compositions des minéraux suivants sont détaillées ainsi que les calculs relatifs aux graphes présentés dans les chapitres précédents.

- les apatites
- les monazites
- les zircons
- les calcites
- les chlorites

Echantillons	Microfilonnet d'apatite dans une géode à quartz et hydroxydes de fer (OBD.96-13b)			Apatites d'argiles de pile (SF29 - zone 10)				Apatites du socle granodioritique (GR.23)		
	OBD96-13B-1	OBD96-13B-2	OBD96-13B-3	SF29-1	SF29-2	SF29-3	SF29-4	GR.23-1	GR.23-2	GR.23-3
F	3.3395	3.1748	2.58	2.930	3.300	3.420	3.960	4.030	3.710	4.410
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0.050	0.110	0.170	0.020	0.090	0.080	0.050
Na ₂ O	0.0435	0.0263	0.03	0.020	0.200	0.130	n.d.	0.030	0.026	0.041
Al ₂ O ₃	0.0096	n.d.	0.02	1.980	0.250	0.720	0.120	n.d.	n.d.	n.d.
SiO ₂	0.023	0.031	0.11	0.780	0.450	0.420	0.230	0.105	0.237	0.283
P ₂ O ₅	41.0358	40.8341	41.68	36.910	38.520	36.760	39.120	42.290	41.780	42.720
CaO	55.0419	55.0524	55.07	47.490	49.320	48.820	51.440	55.470	55.620	53.710
TiO ₂	0.0161	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.005	0.006	0.051	0.021	0.033
FeO	0.0002	0.0724	0.15	0.140	0.020	0.120	0.080	0.002	0.096	0.207
SrO	0.0459	0.0028	0.03	0.090	0.160	0.040	0.100	0.092	0.790	0.098
Y ₂ O ₃	0.0029	0.0152	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZrO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	0.980	0.700	1.030	1.100	0.990	1.000	1.050
BaO	0.0063	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La ₂ O ₃	0.0203	n.d.	0.02	0.011	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	0.021	0.041
Ce ₂ O ₃	0.0095	0.0603	0.01	0.010	n.d.	n.d.	0.011	0.030	0.043	0.139
Pr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	0.0276	0.06	0.05	0.012	n.d.	n.d.	0.011	0.024	0.024	0.084
Sm ₂ O ₃	0.0226	0.0501	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	n.d.	0.0249	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	n.d.	0.0469	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	0.0206	0.0851	n.d.	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	n.d.	n.d.
UO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	99.665	99.536	99.833	91.403	93.050	91.635	96.198	103.225	103.448	102.866
F	2.153	2.053	1.652	1.712	1.897	2.104	2.224	2.116	1.987	2.302
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	0.034	0.054	0.006	0.075	0.023	0.014
Na	0.034	0.021	0.026	0.007	0.070	0.047	n.d.	0.077	0.008	0.013
Al	0.005	n.d.	0.008	0.431	0.053	0.158	0.025	n.d.	n.d.	n.d.
Si	0.005	0.006	0.023	0.144	0.082	0.078	0.041	0.059	0.040	0.047
P	7.083	7.067	7.157	5.775	5.928	5.795	5.883	5.867	5.992	5.971
Ca	12.024	12.058	11.967	9.404	9.605	9.739	9.789	9.674	10.095	9.500
Ti	0.005	n.d.	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	n.d.	0.003	n.d.	n.d.	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005
Fe	0.000	0.025	0.050	0.022	0.003	0.019	0.012	0.000	0.013	0.028
Sr	0.011	0.001	0.007	0.010	0.017	0.004	0.010	0.003	0.078	0.009
Y	0.001	0.003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zr	n.d.	n.d.	n.d.	0.088	0.062	0.093	0.095	0.096	0.083	0.084
Ba	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La	0.003	n.d.	0.003	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	0.020	0.001	0.002
Ce	0.001	0.009	0.002	0.001	n.d.	n.d.	0.001	0.027	0.003	0.008
Pr	n.d.	n.d.	0.008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	0.004	0.009	0.007	0.001	n.d.	n.d.	0.001	0.002	0.001	0.005
Sm	0.003	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu	n.d.	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	n.d.	0.006	0.002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	0.002	0.009	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.
U	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca+P	19.107	19.126	19.124	15.179	15.533	15.534	15.672	15.541	16.087	15.471
Si+REE+Sr+Al+Zr+Ti+Mn+Fe+Y+Ba+Pb+Th+U	0.075	0.100	0.141	0.705	0.288	0.400	0.186	0.286	0.230	0.201
Cl+F+OH	2.154	2.053	1.652	1.728	1.931	2.158	2.230	2.191	2.010	2.316

Tableau R-1 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des hydroxy-fluapatites tardives comparées aux apatites liées au fonctionnement des réacteurs et aux apatites du socle archéen (SERE, 1996). n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 26 (O, OH, F, Cl).

Echantillons	BA.2- 278,2/1- C1	BA.2- 278,2/1- B1	BA.2- 400,23/1-C1	BA.2- 400,23/1-B1	BA.2- 400,23/2-C1	BA.2- 400,23/2-B1	BA.2- 400,23/2-B2	BA.2- 400,23/3- C1clair	BA.2- 400,23/3- C2sombre	BA.2- 400,23/3-B1	BA.2- 400,23/3-B2	BA.2- 400,23/4	BA.2- 400,23/5	BA.2-400,23 1-97
SiO ₂	0.300	0.345	0.927	0.550	0.736	1.447	0.815	0.357	0.313	0.292	0.436	1.870	1.507	0.854
P ₂ O ₅	29.916	29.348	28.329	25.943	28.490	28.767	28.135	29.451	29.901	29.747	29.570	27.241	27.842	29.072
CaO	0.051	0.085	0.610	0.635	0.706	0.389	0.637	0.385	0.140	0.063	0.121	0.712	2.223	0.616
Y ₂ O ₃	0.194	0.214	0.278	0.002	1.632	0.018	0.011	n.d.	0.324	1.050	0.389	n.d.	n.d.	0.569
La ₂ O ₃	12.078	11.462	14.531	12.419	12.513	13.031	11.365	7.954	8.453	11.720	13.839	20.690	16.611	15.928
Ce ₂ O ₃	33.874	34.591	30.426	33.185	27.520	33.599	31.681	28.970	31.111	34.405	36.399	30.281	28.656	30.347
Pr ₂ O ₃	4.004	3.774	2.869	2.595	2.992	2.711	2.864	3.870	3.831	3.637	2.750	2.628	2.131	2.884
Nd ₂ O ₃	13.716	13.734	10.546	8.989	10.860	8.610	9.565	15.421	17.612	12.048	10.172	5.899	6.791	9.876
Sm ₂ O ₃	1.997	2.092	1.780	1.268	3.477	1.163	1.170	3.054	3.662	2.014	1.478	0.787	0.933	1.702
Eu ₂ O ₃	0.441	0.287	0.055	0.057	0.363	0.076	0.058	0.623	0.765	0.205	0.116	n.d.	n.d.	0.118
Gd ₂ O ₃	1.022	0.955	0.894	0.497	1.558	0.431	0.372	1.608	2.097	1.036	0.633	0.254	0.238	0.860
Tb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.053	0.047	0.024	0.044	0.045	n.d.	n.d.	0.081	0.061	n.d.	0.024	0.110
Dy ₂ O ₃	n.d.	0.039	0.139	0.047	0.298	0.130	0.111	n.d.	0.049	0.472	0.209	0.026	0.037	0.209
Ho ₂ O ₃	0.060	0.045	n.d.	0.060	n.d.	n.d.	0.037	0.048	0.036	0.083	n.d.	n.d.	n.d.	0.176
Er ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.034	n.d.	0.087	n.d.	0.037	n.d.	0.039	0.076	0.040	n.d.	n.d.	0.034
Yb ₂ O ₃	0.027	0.027	0.014	0.035	0.025	0.015	0.025	n.d.	0.036	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	0.069
Lu ₂ O ₃	0.009	n.d.	0.018	0.022	0.036	0.030	0.027	0.032	0.014	0.051	0.023	n.d.	0.013	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	0.622	0.372	0.636	0.432	0.406	0.414	n.d.	0.056	0.063	0.487	0.475	0.622
ThO ₂	0.578	0.502	4.924	5.337	5.178	5.482	5.417	5.100	0.155	0.421	0.359	5.091	7.506	4.136
UO ₂	n.d.	n.d.	0.175	0.056	0.222	0.084	0.088	0.056	n.d.	0.071	n.d.	0.075	0.086	0.177
Total	98.27	97.50	97.22	92.12	97.35	96.46	92.87	97.34	98.54	97.53	96.67	96.04	95.07	98.36
Si	0.199	0.231	0.628	0.400	0.501	0.973	0.569	0.240	0.207	0.195	0.292	1.274	1.021	0.569
P	16.737	16.610	16.214	15.942	16.382	16.337	16.607	16.768	16.724	16.802	16.737	15.681	15.936	16.372
Ca	0.037	0.061	0.443	0.495	0.515	0.280	0.477	0.278	0.100	0.045	0.087	0.520	1.613	0.440
Y	0.068	0.076	0.100	0.001	0.590	0.006	0.004	n.d.	0.114	0.373	0.138	n.d.	n.d.	0.201
La	2.943	2.826	3.623	3.324	3.134	3.223	2.922	1.973	2.059	2.884	3.412	5.188	4.141	3.907
Ce	8.205	8.475	7.539	8.829	6.851	8.261	8.096	7.141	7.533	8.413	8.919	7.547	7.101	7.399
Pr	0.964	0.919	0.707	0.686	0.740	0.662	0.727	0.948	0.922	0.884	0.670	0.651	0.525	0.699
Nd	3.243	3.285	2.551	2.335	2.639	2.066	2.386	3.711	4.163	2.876	2.433	1.435	1.643	2.351
Sm	0.456	0.483	0.416	0.318	0.816	0.269	0.282	0.710	0.836	0.464	0.341	0.185	0.218	0.391
Eu	0.100	0.066	0.013	0.014	0.084	0.017	0.014	0.143	0.173	0.047	0.026	n.d.	n.d.	0.027
Gd	0.224	0.212	0.201	0.120	0.352	0.096	0.086	0.359	0.460	0.230	0.141	0.057	0.053	0.190
Tb	n.d.	n.d.	0.012	0.011	0.005	0.010	0.010	n.d.	n.d.	0.018	0.013	n.d.	0.005	0.024
Dy	n.d.	0.009	0.030	0.011	0.065	0.028	0.025	n.d.	0.011	0.102	0.045	0.006	0.008	0.045
Ho	0.013	0.010	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	0.008	0.010	0.008	0.018	n.d.	n.d.	n.d.	0.037
Er	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	0.019	n.d.	0.008	n.d.	0.008	0.016	0.009	n.d.	n.d.	0.007
Yb	0.005	0.006	0.003	0.008	0.005	0.003	0.005	n.d.	0.007	n.d.	0.003	n.d.	n.d.	0.014
Lu	0.002	n.d.	0.004	0.005	0.007	0.006	0.006	0.006	0.003	0.010	0.005	n.d.	0.003	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	0.113	0.073	0.116	0.078	0.076	0.075	n.d.	0.010	0.011	0.089	0.087	0.112
Th	0.087	0.076	0.758	0.882	0.801	0.837	0.860	0.781	0.023	0.064	0.055	0.788	1.155	0.626
U	n.d.	n.d.	0.026	0.009	0.034	0.013	0.014	0.008	n.d.	0.011	n.d.	0.011	0.013	0.026
LREE	16.13	16.27	15.05	15.63	14.62	14.60	14.51	14.98	16.15	15.80	15.94	15.06	13.68	14.96
HREE	0.02	0.02	0.06	0.05	0.10	0.05	0.06	0.02	0.04	0.16	0.07	0.01	0.02	0.13
LREE (PO ₄) (U+Th) (SiO ₄)	98.67	98.42	94.66	96.02	95.07	92.92	94.73	97.53	98.43	98.64	97.94	90.76	88.22	94.99
Ca _{0.8} (U+Th) _{0.2} (PO ₄)	1.22	1.40	3.95	2.46	3.26	6.19	3.72	1.56	1.26	1.22	1.80	7.68	6.58	3.61
Ca _{0.1} (U+Th) _{0.9} (PO ₄)	0.11	0.18	1.39	1.52	1.67	0.89	1.56	0.90	0.30	0.14	0.27	1.57	5.20	1.40
TYPE	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau R-2 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA2-400,23-2-98	BA2-400,23-3	BA2-400,23-4	BA2-400,23-5-Mona/MO	BA2-400,23-6-Th-Si phase dans MO	BA2-400,23-7	BA2-400,23-8	BA.2-273,39/1-C1clair	BA.2-273,39/1-C2sombre	BA.2-273,39/1-B2	BA.2-273,39/1-B1	BA.2-273,39/2-C1sombre	BA.2-273,39/2-C2clair	BA.2-273,39/2-C3très clair
SiO ₂	0.417	0.529	15.925	0.629	15.185	18.658	14.239	2.404	2.214	2.939	0.632	1.171	2.458	2.243
P ₂ O ₅	29.776	30.310	21.398	30.203	3.914	16.872	10.946	26.240	26.145	24.958	29.367	27.450	25.877	25.839
CaO	0.430	0.473	0.314	0.944	2.023	0.050	0.164	0.517	0.675	0.662	0.151	0.718	0.823	0.719
Y ₂ O ₃	0.137	n.d.	0.398	n.d.	1.236	1.180	2.209	0.336	0.451	0.302	n.d.	0.787	0.489	0.475
La ₂ O ₃	6.720	5.597	8.005	5.827	0.179	8.948	4.121	15.440	15.182	13.355	11.248	15.593	13.056	12.756
Ce ₂ O ₃	28.648	23.390	12.216	21.296	1.095	6.018	3.302	29.149	27.645	26.920	33.948	29.620	27.042	27.003
Pr ₂ O ₃	3.834	3.344	1.826	3.118	n.d.	0.492	1.298	2.432	1.859	1.621	2.721	2.031	2.074	1.828
Nd ₂ O ₃	16.346	19.578	3.360	19.005	0.794	4.827	2.888	8.411	8.104	7.971	11.210	10.302	9.626	9.297
Sm ₂ O ₃	3.223	6.472	1.630	6.001	0.320	0.519	0.489	1.457	1.443	1.442	2.390	1.830	1.522	1.727
Eu ₂ O ₃	0.644	0.822	0.090	0.887	0.082	0.096	0.158	0.040	0.048	n.d.	0.274	0.035	n.d.	0.066
Gd ₂ O ₃	1.465	2.347	0.819	2.496	0.445	0.972	0.537	0.537	0.695	0.598	1.178	0.898	0.801	0.736
Tb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.080	n.d.	n.d.	n.d.	0.064	0.067	0.042	0.066	0.032	0.061	0.040	0.041
Dy ₂ O ₃	0.072	0.000	0.274	0.000	0.468	0.501	0.251	0.210	0.198	0.184	0.038	0.286	0.228	0.225
Ho ₂ O ₃	n.d.	0.199	n.d.	n.d.	0.111	n.d.	n.d.	0.058	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.080	0.039
Er ₂ O ₃	0.057	n.d.	0.050	0.043	0.124	0.171	2.708	0.037	n.d.	0.034	0.025	0.090	0.060	n.d.
Yb ₂ O ₃	0.044	0.032	0.027	0.050	0.079	n.d.	n.d.	0.027	0.044	0.027	0.026	0.034	0.008	0.012
Lu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.022	0.054	0.023	0.273	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	0.047	0.026	0.023
PbO	0.476	0.543	0.782	0.476	0.082	1.332	1.906	1.227	1.203	1.500	0.134	0.806	1.520	1.341
ThO ₂	5.351	5.828	23.299	6.475	61.701	33.553	48.294	9.427	9.706	12.029	1.918	5.418	11.010	10.195
UO ₂	n.d.	0.057	0.605	0.034	1.349	0.967	1.274	0.351	0.372	0.471	0.040	0.253	0.520	0.289
Total	97.64	99.52	91.12	97.54	89.21	95.43	94.85	98.37	96.03	95.08	95.35	97.43	97.26	94.85
Si	0.279	0.348	9.473	0.418	13.750	10.423	10.560	1.646	1.543	2.084	0.428	0.801	1.705	1.583
P	16.843	16.847	10.757	16.938	2.995	7.965	6.860	15.180	15.401	14.955	16.797	15.866	15.166	15.416
Ca	0.309	0.333	0.200	0.672	1.963	0.030	0.130	0.379	0.504	0.503	0.109	0.526	0.612	0.544
Y	0.049	n.d.	0.126	n.d.	0.595	0.350	0.870	0.122	0.167	0.114	n.d.	0.286	0.180	0.178
La	1.656	1.355	1.753	1.423	0.060	1.840	1.125	3.891	3.896	3.486	2.802	3.926	3.333	3.315
Ce	7.015	5.628	2.659	5.170	0.363	1.230	0.896	7.301	7.050	6.983	8.406	7.412	6.861	6.974
Pr	0.933	0.800	0.395	0.752	n.d.	0.100	0.350	0.606	0.471	0.418	0.670	0.505	0.523	0.469
Nd	3.908	4.599	0.714	4.504	0.257	0.963	0.765	2.056	2.018	2.019	2.710	2.517	2.384	2.344
Sm	0.744	1.468	0.334	1.373	0.100	0.100	0.125	0.344	0.347	0.353	0.558	0.432	0.364	0.420
Eu	0.147	0.184	0.018	0.201	0.025	0.018	0.040	0.009	0.012	n.d.	0.063	0.008	n.d.	0.016
Gd	0.325	0.512	0.162	0.549	0.134	0.180	0.132	0.122	0.161	0.141	0.264	0.204	0.184	0.172
Tb	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	0.015	0.010	0.015	0.007	0.014	0.009	0.010
Dy	0.016	0.000	0.053	0.000	0.136	0.090	0.060	0.046	0.044	0.042	0.008	0.063	0.051	0.051
Ho	n.d.	0.042	n.d.	n.d.	0.032	n.d.	n.d.	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.018	0.009
Er	0.012	n.d.	0.009	0.009	0.035	0.030	0.630	0.008	n.d.	0.008	0.005	0.019	0.013	n.d.
Yb	0.009	0.007	0.005	0.010	0.022	n.d.	n.d.	0.006	0.009	0.006	0.005	0.007	0.002	0.003
Lu	n.d.	n.d.	0.004	0.011	0.006	0.046	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.010	0.006	0.005
Pb	0.086	0.096	0.125	0.085	0.020	0.200	0.380	0.226	0.226	0.286	0.024	0.148	0.283	0.255
Th	0.814	0.871	3.150	0.977	12.698	4.260	8.140	1.467	1.538	1.938	0.295	0.842	1.735	1.636
U	n.d.	0.008	0.080	0.005	0.272	0.120	0.210	0.053	0.058	0.074	0.006	0.038	0.080	0.045
LREE	14.73	14.55	6.03	13.97	0.94	4.43	3.43	14.33	13.95	13.40	15.47	15.00	13.65	13.71
HREE	0.04	0.05	0.09	0.03	0.23	0.17	0.71	0.09	0.06	0.07	0.03	0.11	0.10	0.08
LREE (PO ₄)	97.14	96.58	38.66	94.89	5.98	29.80	24.42	88.65	88.60	85.15	96.98	93.38	87.16	88.08
(U+Th) (SiO ₄)	1.84	2.31	60.70	2.84	87.75	70.10	75.12	10.18	9.80	13.25	2.68	4.98	10.89	10.17
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	1.02	1.11	0.64	2.28	6.26	0.10	0.46	1.17	1.60	1.60	0.34	1.64	1.95	1.75
TYPE	1	1	2	1	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1

Tableau R-3 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2- 273,39/2- Cblanc	BA.2- 273,39/2- Blsombre	BA.2- 273,39/2- B2clair	BA.2- 273,39/3- C1clair	BA.2- 273,39/3- C2sombre	BA.2- 273,39/3- Blsombre	BA.2- 273,39/3- B2blanc	BA.2- 273,39/4- C1clair	BA.2- 273,39/4- C2sombre	BA.2- 273,39/4- B1noir	BA.2- 273,39/4- C1sombre	BA.2- 273,39/5- C2clair	BA.2- 273,39/5- B1noir	BA.2- 273,39/5- B2clair	BA.2-273,39 9
SiO ₂	3.475	12.471	3.259	3.983	2.865	0.641	8.539	1.573	1.778	1.872	1.399	1.959	1.290	1.959	8.445
P ₂ O ₅	23.163	20.476	24.419	22.683	24.413	23.818	17.857	26.300	26.642	18.117	27.277	26.041	26.279	26.279	29.534
CaO	0.581	0.804	0.621	0.390	0.839	1.895	3.756	1.246	0.596	2.492	0.568	0.642	0.466	0.466	0.345
Y ₂ O ₃	0.565	0.349	0.766	0.490	0.563	0.015	0.510	0.187	0.709	0.251	0.186	0.053	0.029	0.029	0.383
La ₂ O ₃	13.425	11.007	13.137	13.878	14.294	13.602	6.181	10.985	15.546	9.800	18.256	17.525	18.676	18.676	6.285
Ce ₂ O ₃	24.575	22.764	25.721	25.308	27.276	27.864	16.915	25.406	29.279	21.781	31.355	30.479	31.701	31.701	18.312
Pr ₂ O ₃	1.713	1.599	1.857	1.667	1.311	1.802	1.028	2.110	1.584	1.123	2.116	1.784	1.901	1.901	1.781
Nd ₂ O ₃	8.152	7.887	8.982	7.962	7.159	8.583	5.217	12.098	8.939	6.896	8.412	8.149	8.535	8.535	2.228
Sm ₂ O ₃	1.466	1.427	1.707	1.383	1.169	2.398	1.375	3.343	1.575	3.070	1.306	1.353	1.278	1.278	1.825
Eu ₂ O ₃	n.d.	0.079	0.077	0.045	n.d.	0.246	0.099	0.314	n.d.	0.278	0.044	n.d.	n.d.	n.d.	0.136
Gd ₂ O ₃	0.644	0.717	0.934	0.585	0.496	1.350	0.818	1.498	0.733	1.383	0.418	0.466	0.406	0.406	1.452
Tb ₂ O ₃	0.053	0.070	0.085	0.059	0.030	n.d.	n.d.	n.d.	0.022	n.d.	0.031	0.019	0.020	0.020	n.d.
Dy ₂ O ₃	0.267	0.240	0.273	0.244	0.209	0.076	0.214	0.059	0.244	0.158	0.131	0.090	0.075	0.075	0.305
Ho ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.033	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.096	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er ₂ O ₃	0.035	0.044	n.d.	0.030	0.091	n.d.	0.068	0.024	0.063	0.061	0.033	n.d.	0.050	0.050	0.038
Yb ₂ O ₃	n.d.	0.024	0.010	0.011	n.d.	0.012	0.013	0.057	0.013	0.008	n.d.	0.018	0.035	0.035	0.030
Lu ₂ O ₃	n.d.	0.019	0.029	0.033	0.032	n.d.	0.019	0.026	0.055	n.d.	0.038	0.009	0.010	0.010	n.d.
PbO	1.709	0.684	1.514	1.780	1.238	0.346	0.215	0.759	0.862	0.577	0.533	0.742	0.520	0.520	0.895
In ₂ O ₃	14.128	7.360	12.034	14.586	12.182	16.714	35.269	9.287	6.978	13.237	4.453	6.890	3.854	3.854	22.231
UO ₂	0.325	0.378	0.372	0.331	0.370	0.125	0.433	0.465	0.306	0.234	0.099	0.179	0.082	0.082	0.475
Total	94.27	88.40	95.83	95.45	94.54	99.48	98.53	95.74	95.92	87.34	96.75	96.40	95.27	94.70	
Si	2.536	8.473	2.312	2.890	2.053	0.461	6.093	1.101	1.235	1.635	0.956	1.359	0.904	0.904	4.563
P	14.288	11.757	14.635	13.907	14.785	14.493	10.767	15.550	15.633	13.370	15.760	15.271	15.562	15.562	13.486
Ca	0.454	0.586	0.472	0.303	0.644	1.462	2.871	0.934	0.443	2.332	0.416	0.477	0.350	0.350	0.200
Y	0.219	0.126	0.289	0.189	0.214	0.006	0.193	0.070	0.261	0.117	0.068	0.020	0.011	0.011	0.110
La	3.607	2.753	3.430	3.706	3.771	3.605	1.623	2.829	3.973	3.150	4.594	4.477	4.817	4.817	1.250
Ce	6.563	5.659	6.674	6.717	7.152	7.340	4.415	6.503	7.438	6.959	7.843	7.738	8.127	8.127	3.620
Pr	0.455	0.395	0.479	0.440	0.342	0.472	0.267	0.537	0.400	0.357	0.526	0.450	0.485	0.485	0.350
Nd	2.125	1.914	2.275	2.063	1.833	2.207	1.329	3.023	2.217	2.151	2.054	2.020	2.136	2.136	0.430
Sm	0.369	0.334	0.417	0.346	0.289	0.595	0.338	0.807	0.377	0.925	0.308	0.324	0.309	0.309	0.340
Eu	n.d.	0.018	0.019	0.011	n.d.	0.060	0.024	0.075	n.d.	0.083	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	0.025
Gd	0.156	0.162	0.220	0.141	0.118	0.322	0.194	0.348	0.169	0.400	0.095	0.107	0.094	0.094	0.260
Tb	0.013	0.016	0.020	0.014	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	n.d.	0.007	0.004	0.005	0.005	n.d.
Dy	0.063	0.053	0.062	0.057	0.048	0.018	0.049	0.013	0.055	0.044	0.029	0.020	0.017	0.017	0.053
Ho	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	0.008	0.009	n.d.	0.007	0.020	n.d.	0.015	0.005	0.014	0.017	0.007	n.d.	0.011	0.011	0.007
Yb	n.d.	0.005	0.002	0.003	n.d.	0.003	0.003	0.012	0.003	0.002	n.d.	0.004	0.007	0.007	0.005
Lu	n.d.	0.004	0.006	0.007	0.007	n.d.	0.004	0.006	0.012	n.d.	0.008	0.002	0.002	0.002	n.d.
Pb	0.335	0.125	0.289	0.347	0.239	0.067	0.041	0.143	0.161	0.136	0.098	0.139	0.098	0.098	0.130
Th	2.344	1.137	1.940	2.405	1.984	2.735	5.719	1.477	1.101	2.627	0.692	1.087	0.614	0.614	2.730
U	0.053	0.057	0.059	0.053	0.059	0.020	0.069	0.072	0.047	0.045	0.015	0.028	0.013	0.013	0.057
LREE	13.27	11.23	13.51	13.42	13.50	14.60	8.19	14.12	14.57	14.02	15.43	15.12	15.97	15.97	6.28
HREE	0.08	0.09	0.10	0.09	0.08	0.02	0.07	0.04	0.09	0.06	0.07	0.03	0.04	0.04	0.06
LREE (PO ₄)	82.77	56.17	84.14	81.53	85.04	92.45	52.11	90.01	90.92	83.35	92.98	90.44	93.67	93.67	57.37
(U+Th) (SiO ₄)	15.81	42.37	14.39	17.55	12.93	2.92	38.76	7.02	7.70	9.72	5.76	8.13	5.30	5.30	41.72
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	1.42	1.46	1.47	0.92	2.03	4.63	9.13	2.98	1.38	6.93	1.25	1.43	1.03	1.03	0.91
TYPE	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2

Tableau R-4 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2-273,39-10	BA.2-273,39-11	BA.2-273,39-12	BA.2-273,39-13	BA.2-65,34/1-C1clair	BA.2-65,34/1-C2sombre	BA.2-65,34/1-B1noir	BA.2-65,34/2-C1noir	BA.2-65,34/2-C2moins noir	BA.2-65,34/2-C3clair	BA.2-65,34/2-Bisombre	BA.2-65,34/2-B2clair	BA.2-65,34/3A-C1clair	BA.2-65,34/3A-Bisombre
SiO ₂	10.201	8.497	17.192	0.774	0.938	0.935	0.325	0.468	0.534	0.794	0.300	0.551	2.730	1.621
P ₂ O ₅	26.266	35.556	19.128	28.858	22.329	29.599	29.742	29.494	26.048	23.733	29.178	29.773	24.597	27.099
CaO	0.237	0.706	0.290	0.139	0.836	1.649	1.336	2.062	1.981	1.045	1.046	1.062	0.666	1.241
Y ₂ O ₃	0.683	n.d.	0.650	n.d.	0.960	2.629	1.800	2.178	2.192	1.439	3.100	0.859	1.146	0.480
La ₂ O ₃	11.568	8.746	6.331	16.733	12.400	11.269	14.298	14.770	13.630	12.971	13.978	14.648	13.083	15.413
Ce ₂ O ₃	13.967	16.132	9.153	31.415	29.324	25.205	28.484	26.122	25.953	27.118	27.824	28.621	25.092	28.332
Pr ₂ O ₃	1.644	2.750	2.373	2.753	2.426	1.537	2.239	1.812	1.789	1.858	1.824	2.046	1.422	1.915
Nd ₂ O ₃	3.856	3.141	2.030	9.868	10.655	9.138	9.644	8.297	8.608	9.191	9.215	9.707	8.543	8.421
Sm ₂ O ₃	2.365	3.607	1.001	1.458	2.322	2.208	1.712	2.105	1.887	1.895	1.902	2.000	1.792	1.385
Eu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.078	0.034	0.152	0.106	0.343	0.178	n.d.	0.157	n.d.	0.066	0.103
Gd ₂ O ₃	1.968	1.251	0.469	0.676	1.265	1.631	0.965	1.358	1.454	1.321	1.436	1.572	1.163	0.675
Tb ₂ O ₃	n.d.	0.150	n.d.	0.052	0.080	0.136	0.063	0.081	0.147	0.092	0.143	0.150	0.056	0.060
Dy ₂ O ₃	0.317	0.531	0.215	0.041	0.418	0.714	0.417	0.442	0.641	0.454	0.683	0.478	0.411	0.242
Ho ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.069	0.137	0.060	0.035	0.097	0.066	0.139	n.d.	n.d.	0.074
Er ₂ O ₃	0.050	0.071	0.051	0.027	0.067	0.236	0.133	0.141	0.137	0.117	0.254	0.046	0.068	0.036
Yb ₂ O ₃	n.d.	0.069	0.032	n.d.	0.033	0.062	0.029	0.055	0.041	0.044	0.049	n.d.	0.031	n.d.
Lu ₂ O ₃	n.d.	0.017	0.037	n.d.	0.048	0.048	n.d.	0.082	0.079	0.008	0.048	0.024	0.035	0.016
PbO	0.674	0.726	0.771	0.264	0.693	1.188	0.827	0.648	0.644	0.755	0.654	0.708	1.605	1.202
ThO ₂	17.061	10.946	29.164	2.336	5.046	8.446	3.292	4.653	4.705	6.212	4.375	5.234	11.693	8.739
UO ₂	0.465	0.626	0.544	n.d.	0.213	0.325	0.936	0.165	0.218	0.124	0.254	0.157	0.418	0.197
Total	97.32	93.52	89.43	95.47	90.76	97.25	96.47	95.37	90.96	89.24	96.56	97.64	94.62	97.25
Si	5.630	3.484	9.960	0.526	0.729	0.626	0.218	0.316	0.389	0.609	0.205	0.367	1.963	1.108
P	12.250	12.320	9.365	16.573	14.660	16.751	16.883	16.808	16.039	15.391	16.795	16.738	14.947	15.661
Ca	0.140	0.310	0.180	0.101	0.696	1.183	0.962	1.490	1.547	0.859	0.763	0.757	0.513	0.910
Y	0.200	n.d.	0.200	n.d.	0.396	0.935	0.642	0.780	0.848	0.587	1.121	0.303	0.438	0.174
La	2.350	1.320	1.350	4.186	3.546	2.778	3.535	3.667	3.656	3.664	3.505	3.587	3.463	3.880
Ce	2.820	2.420	1.940	7.811	8.335	6.175	7.000	6.445	6.918	7.614	6.933	6.966	6.601	7.089
Pr	0.330	0.410	0.500	0.680	0.685	0.374	0.547	0.444	0.474	0.519	0.452	0.495	0.372	0.476
Nd	0.760	0.460	0.420	2.395	2.956	2.186	2.314	1.998	2.240	2.519	2.242	2.306	2.194	2.057
Sm	0.450	0.510	0.200	0.342	0.622	0.510	0.397	0.490	0.474	0.501	0.447	0.459	0.444	0.327
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	0.018	0.009	0.035	0.024	0.079	0.044	n.d.	0.036	n.d.	0.016	0.024
Gd	0.360	0.170	0.090	0.152	0.326	0.362	0.215	0.304	0.351	0.336	0.324	0.347	0.277	0.153
Tb	n.d.	0.020	n.d.	0.012	0.020	0.030	0.014	0.018	0.035	0.023	0.032	0.033	0.013	0.014
Dy	0.056	0.070	0.040	0.009	0.105	0.154	0.090	0.096	0.150	0.112	0.150	0.102	0.095	0.053
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.017	0.029	0.013	0.008	0.022	0.016	0.030	n.d.	n.d.	0.016
Er	0.009	0.009	0.009	0.006	0.016	0.050	0.028	0.030	0.031	0.028	0.054	0.010	0.015	0.008
Yb	n.d.	0.009	0.006	n.d.	0.008	0.013	0.006	0.011	0.009	0.010	0.010	n.d.	0.007	n.d.
Lu	n.d.	0.002	0.007	n.d.	0.011	0.010	n.d.	0.017	0.017	0.002	0.010	0.005	0.008	0.003
Pb	0.100	0.080	0.120	0.048	0.145	0.214	0.149	0.117	0.126	0.156	0.120	0.127	0.310	0.221
Th	2.140	1.020	3.840	0.361	0.891	1.285	0.503	0.713	0.779	1.084	0.677	0.791	1.911	1.358
U	0.057	0.057	0.070	n.d.	0.037	0.048	0.140	0.025	0.035	0.021	0.039	0.023	0.067	0.030
LREE	7.07	5.29	4.50	15.58	16.48	12.42	14.03	13.43	14.16	15.15	13.94	14.16	13.37	14.01
HREE	0.06	0.11	0.06	0.03	0.18	0.29	0.15	0.18	0.27	0.19	0.29	0.15	0.14	0.09
LREE (PO ₄)	55.36	59.25	30.93	96.43	93.87	91.07	95.25	92.68	92.41	93.58	95.96	95.00	85.76	89.96
(U+Th) (SiO ₄)	44.09	39.02	68.45	3.25	4.15	4.59	1.48	2.18	2.54	3.76	1.41	2.46	12.59	7.12
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	0.55	1.74	0.62	0.31	1.98	4.34	3.26	5.14	5.05	2.65	2.63	2.54	1.65	2.92
TYPE	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau R-5 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2- 65,34/3A- C2sombre	BA.2- 65,34/3A- B2clair	BA.2- 65,34/3A- C3sombre	BA.2- 65,34/3B- C1très clair	BA.2- 65,34/3B- C2noir	BA.2- 65,34/4- C1clair	BA.2- 65,34/4- C2moins clair	BA.2- 65,34/4- C3sombre	BA.2- 65,34/4- B1très sombre	BA.2-65,34/4- B2noir	BA.2- 65,34/5A- C1sombre	BA.2- 65,34/5A- C2clair	BA.2- 65,34/5A-C3	BA.2- 65,34/5A- B1très clair
SiO ₂	3.010	1.082	1.654	19.767	14.998	2.453	2.421	2.561	1.867	1.576	1.475	2.885	2.139	3.557
P ₂ O ₅	24.638	28.400	26.506	6.458	6.681	26.320	25.840	26.122	27.078	27.490	26.934	24.721	26.692	24.039
CaO	0.562	0.879	1.415	2.069	2.125	0.626	0.571	0.552	0.725	1.061	0.603	0.747	0.317	0.410
Y ₂ O ₃	0.842	0.413	1.530	2.344	2.136	0.447	0.788	0.778	1.284	0.951	0.918	0.431	0.530	0.405
La ₂ O ₃	13.502	17.678	13.189	n.d.	n.d.	14.791	15.935	15.272	14.695	14.794	15.325	15.090	16.297	15.166
Ce ₂ O ₃	26.378	30.879	25.960	0.333	0.556	28.910	28.815	28.568	29.006	28.182	28.464	27.456	29.960	27.695
Pr ₂ O ₃	1.597	2.369	1.752	n.d.	n.d.	2.225	1.969	1.463	2.194	1.852	1.699	0.989	2.017	1.757
Nd ₂ O ₃	8.615	8.048	8.026	0.457	0.825	8.144	8.171	8.268	8.388	7.670	8.227	7.885	8.837	7.003
Sm ₂ O ₃	1.515	1.369	1.619	0.730	0.795	1.473	1.256	1.296	1.473	1.416	1.444	1.289	1.357	1.243
Eu ₂ O ₃	n.d.	0.073	0.069	0.106	0.108	n.d.	0.059	0.065	0.078	n.d.	0.091	n.d.	n.d.	0.029
Gd ₂ O ₃	0.762	0.555	1.092	0.700	0.817	0.629	0.599	0.518	0.698	0.740	0.922	0.565	0.658	0.439
Tb ₂ O ₃	0.069	0.040	0.079	n.d.	0.033	0.061	0.051	0.053	0.055	0.065	0.063	0.079	0.055	0.048
Dy ₂ O ₃	0.296	0.220	0.450	0.581	0.613	0.217	0.241	0.217	0.371	0.269	0.331	0.215	0.196	0.203
Ho ₂ O ₃	0.054	0.060	n.d.	0.165	0.092	n.d.	0.039	0.068	0.049	0.094	0.089	0.039	0.040	n.d.
Er ₂ O ₃	0.084	0.058	0.100	0.190	0.196	0.052	0.085	0.065	0.108	0.101	0.051	0.029	0.061	0.038
Yb ₂ O ₃	0.054	0.031	0.048	0.060	0.114	0.006	0.026	0.009	0.023	0.050	n.d.	n.d.	n.d.	0.014
Lu ₂ O ₃	0.021	0.005	0.043	0.103	0.032	0.022	n.d.	0.023	0.066	n.d.	0.038	0.027	0.021	0.017
PbO	1.665	0.608	1.440	n.d.	0.079	1.341	1.257	1.164	1.010	0.916	0.781	1.157	1.017	1.560
ThO ₂	12.454	4.687	10.643	58.484	55.180	10.515	9.316	9.728	7.766	8.431	7.450	10.667	7.873	12.667
UO ₂	0.427	0.078	0.388	0.754	0.685	0.221	0.310	0.334	0.236	0.145	0.112	0.275	0.187	0.307
Total	96.54	97.53	96.00	93.30	86.07	98.45	97.75	97.12	97.17	95.80	95.02	94.54	98.25	96.59
Si	2.130	0.727	1.156	15.517	13.376	1.677	1.674	1.768	1.280	1.084	1.031	2.053	1.460	2.515
P	14.734	16.128	15.652	4.284	5.036	15.204	15.096	15.238	15.683	15.978	15.915	14.868	15.397	14.366
Ca	0.426	0.633	1.059	1.740	2.031	0.458	0.423	0.409	0.532	0.782	0.452	0.570	0.232	0.310
Y	0.316	0.147	0.568	0.977	1.012	0.162	0.289	0.285	0.467	0.347	0.341	0.163	0.192	0.152
La	3.517	4.373	3.392	n.d.	n.d.	3.722	4.055	3.880	3.707	3.745	3.944	3.953	4.095	3.948
Ce	6.829	7.592	6.637	0.096	0.182	7.230	7.288	7.215	7.273	7.091	7.281	7.149	7.482	7.166
Pr	0.411	0.579	0.445	n.d.	n.d.	0.553	0.495	0.367	0.547	0.463	0.432	0.256	0.501	0.452
Nd	2.177	1.932	2.003	0.128	0.263	1.988	2.017	2.038	2.053	1.884	2.055	2.004	2.154	1.769
Sm	0.370	0.317	0.390	0.198	0.244	0.347	0.299	0.309	0.348	0.336	0.348	0.316	0.320	0.303
Eu	n.d.	0.017	0.016	0.028	0.033	n.d.	0.014	0.015	0.018	n.d.	0.022	n.d.	n.d.	0.007
Gd	0.179	0.124	0.253	0.182	0.242	0.143	0.137	0.119	0.159	0.169	0.214	0.133	0.149	0.103
Tb	0.016	0.009	0.018	n.d.	0.010	0.014	0.012	0.012	0.012	0.015	0.015	0.018	0.012	0.011
Dy	0.067	0.048	0.101	0.147	0.176	0.048	0.054	0.048	0.082	0.060	0.074	0.049	0.043	0.046
Ho	0.012	0.013	n.d.	0.041	0.026	n.d.	0.009	0.015	0.011	0.021	0.020	0.009	0.009	n.d.
Er	0.019	0.012	0.022	0.047	0.055	0.011	0.019	0.014	0.023	0.022	0.011	0.006	0.013	0.008
Yb	0.012	0.006	0.010	0.014	0.031	0.001	0.006	0.002	0.005	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	0.003
Lu	0.005	0.001	0.009	0.024	0.009	0.005	n.d.	0.005	0.014	n.d.	0.008	0.006	0.004	0.004
Pb	0.317	0.110	0.270	n.d.	0.019	0.247	0.234	0.216	0.186	0.169	0.147	0.221	0.187	0.297
Th	2.003	0.716	1.690	10.434	11.185	1.634	1.464	1.526	1.210	1.318	1.184	1.725	1.221	2.036
U	0.067	0.012	0.060	0.132	0.136	0.034	0.048	0.051	0.036	0.022	0.017	0.044	0.028	0.048
LREE	13.48	14.93	13.14	0.63	0.96	13.98	14.31	13.94	14.11	13.69	14.30	13.81	14.70	13.75
HREE	0.13	0.09	0.16	0.27	0.31	0.08	0.10	0.10	0.15	0.13	0.13	0.09	0.08	0.07
LREE (PO ₄)	85.20	93.47	88.63	3.71	6.27	88.01	88.36	87.61	90.12	90.27	91.92	85.52	90.32	83.73
(U+Th) (SiO ₄)	13.46	4.55	7.80	91.17	87.12	10.55	10.34	11.11	8.18	7.15	6.63	12.71	8.97	15.32
Ca _{0,5} (U+Th) _{0,5} (PO ₄)	1.35	1.98	3.57	5.11	6.61	1.44	1.31	1.28	1.70	2.58	1.45	1.76	0.71	0.95
TYPE	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau R-6 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2- 65,34/5B- C1sombre	BA.2- 65,34/5B- B1clair	BA.2- 65,34/6- C1sombre	BA.2- 65,34/6- C2clair	BA.2- 65,34/6- B1moins clair	BA.2- 22,95/1- C1clair	BA.2- 22,95/1- C2plus sombre	OBD.96- 51/1- C1sombre	OBD.96- 51/1-C2noir	OBD.96-51/1- C3clair	OBD.96-51/1- C4clair	OBD.96- 51/1-C5noir	OBD.96-51/1- C6très noir	OBD.96- 51/2- C1clair- saine
SiO ₂	0.780	0.996	1.224	2.366	2.187	1.451	28.568	2.805	2.508	6.910	8.735	2.332	0.587	0.873
P ₂ O ₅	28.904	28.366	27.627	24.426	26.180	26.273	20.224	25.172	25.027	8.370	9.280	23.046	18.530	27.743
CaO	0.232	0.153	0.728	0.603	0.611	0.627	0.565	0.994	0.895	2.954	2.719	7.440	8.417	0.768
Y ₂ O ₃	0.432	0.320	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.542	0.520	0.633	0.775	n.d.	n.d.	0.382
La ₂ O ₃	16.302	16.373	21.353	17.719	18.059	20.303	15.107	14.634	15.315	n.d.	n.d.	5.448	1.788	13.825
Ce ₂ O ₃	31.239	31.817	31.374	28.989	29.785	32.398	23.798	26.389	26.690	0.340	0.475	13.090	6.021	29.042
Pr ₂ O ₃	2.491	2.193	2.211	1.953	1.218	1.721	1.191	1.676	1.317	n.d.	n.d.	0.436	n.d.	2.253
Nd ₂ O ₃	10.010	9.703	6.734	6.825	6.650	7.245	4.850	6.914	7.286	0.364	0.466	3.710	2.265	10.200
Sm ₂ O ₃	1.848	1.616	0.881	0.919	0.888	0.814	0.419	0.998	1.080	0.355	0.374	0.607	0.619	2.527
Eu ₂ O ₃	0.060	n.d.	0.036	n.d.	0.031	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	1.005	0.798	0.289	0.280	0.147	0.133	0.100	0.476	0.466	0.453	0.459	0.236	0.260	1.520
Tb ₂ O ₃	0.101	0.070	0.046	0.045	0.043	n.d.	0.028	0.037	0.067	n.d.	0.026	n.d.	n.d.	0.113
Dy ₂ O ₃	0.296	0.248	0.043	0.081	0.101	n.d.	n.d.	0.229	0.240	0.360	0.514	0.187	0.149	0.352
Ho ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.044	n.d.	n.d.	0.049	n.d.	0.070	n.d.	0.031	0.034
Er ₂ O ₃	n.d.	0.040	n.d.	0.035	n.d.	n.d.	n.d.	0.028	0.057	0.090	0.092	0.043	0.024	n.d.
Yb ₂ O ₃	0.042	0.010	0.050	n.d.	0.044	n.d.	n.d.	0.033	n.d.	0.030	0.031	0.017	0.033	n.d.
Lu ₂ O ₃	n.d.	0.030	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.054	0.028	n.d.	0.026	n.d.	n.d.	0.030
PbO	0.325	0.429	0.490	1.327	1.139	0.439	0.351	1.497	1.381	22.367	9.948	14.907	15.175	0.648
ThO ₂	3.711	3.746	4.527	10.549	9.041	4.049	2.320	12.557	11.640	47.287	55.488	28.481	30.632	5.603
UO ₂	0.042	n.d.	0.077	0.180	0.102	0.041	n.d.	0.291	0.247	0.903	0.880	0.367	0.406	0.037
Total	97.82	96.91	97.69	96.29	96.23	95.54	97.52	95.33	94.81	91.44	90.36	100.35	84.94	95.95
Si	0.524	0.676	0.828	1.684	1.517	1.010	15.026	1.979	1.786	6.997	8.253	1.661	0.514	0.602
P	16.402	16.259	15.789	14.691	15.348	15.456	8.990	15.012	15.057	7.163	7.409	13.870	13.731	16.166
Ca	0.167	0.112	0.527	0.460	0.455	0.468	0.319	0.752	0.683	3.205	2.752	5.677	7.908	0.567
Y	0.154	0.115	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.203	0.197	0.341	0.389	n.d.	n.d.	0.140
La	4.029	4.088	5.316	4.642	4.612	5.203	2.925	3.801	4.013	n.d.	n.d.	1.428	0.577	3.509
Ce	7.675	7.896	7.763	7.548	7.560	8.251	4.580	6.813	6.952	0.126	0.164	3.411	1.932	7.326
Pr	0.608	0.541	0.544	0.505	0.307	0.436	0.228	0.430	0.341	n.d.	n.d.	0.113	n.d.	0.565
Nd	2.401	2.351	1.627	1.735	1.648	1.801	0.911	1.743	1.853	0.132	0.157	0.944	0.709	2.512
Sm	0.428	0.378	0.206	0.226	0.213	0.195	0.076	0.243	0.265	0.124	0.122	0.149	0.187	0.601
Eu	0.014	n.d.	0.008	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0.224	0.180	0.065	0.066	0.034	0.031	0.017	0.111	0.110	0.152	0.144	0.056	0.076	0.347
Tb	0.022	0.016	0.010	0.010	0.010	n.d.	0.005	0.009	0.016	n.d.	0.008	n.d.	n.d.	0.026
Dy	0.064	0.054	0.009	0.019	0.023	n.d.	n.d.	0.052	0.055	0.117	0.156	0.043	0.042	0.078
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	n.d.	n.d.	0.011	n.d.	0.021	n.d.	0.009	0.007
Er	n.d.	0.009	n.d.	0.008	n.d.	n.d.	n.d.	0.006	0.013	0.029	0.027	0.010	0.007	n.d.
Yb	0.009	0.002	0.010	n.d.	0.009	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	0.009	0.009	0.004	0.009	n.d.
Lu	n.d.	0.006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.012	0.006	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	0.006
Pb	0.059	0.078	0.089	0.254	0.212	0.082	0.050	0.284	0.264	6.089	2.527	2.854	3.577	0.120
Th	0.566	0.577	0.696	1.706	1.426	0.641	0.277	2.014	1.883	10.883	11.915	4.610	6.105	0.878
U	0.006	n.d.	0.012	0.028	0.016	0.006	n.d.	0.046	0.039	0.203	0.185	0.058	0.079	0.006
LREE	15.38	15.43	15.53	14.72	14.38	15.92	8.74	13.14	13.53	0.54	0.59	6.10	3.48	14.86
HREE	0.09	0.09	0.03	0.04	0.04	0.01	0.00	0.09	0.10	0.16	0.23	0.06	0.07	0.12
LREE (PO ₄)	96.20	95.47	93.43	88.50	89.18	92.75	36.52	84.80	86.42	5.94	5.75	57.55	43.79	94.38
(U+Th) (SiO ₄)	3.28	4.18	4.98	10.12	9.41	5.89	62.81	12.77	11.40	76.53	80.78	15.67	6.47	3.82
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	0.52	0.34	1.59	1.38	1.41	1.36	0.67	2.43	2.18	17.53	13.47	26.78	49.74	1.80
TYPE	1	1	1	1	1	1	2	1	1	3	3	2	3	1

Tableau R-7 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD.96-51/2-C2altérée sombre	OBD.96-51/2-C3noire	OBD.96-51/3-C1sombre	OBD.96-51/3-C2clair	OBD.96-51/3-C3très clair	OBD.96-51/4-C1très clair	OBD.96-51/4-C2clair	OBD.96-51/4-C3blanc	OBD.96-51/4-C4sombre	OBD.96-51/4-C5très sombre	OBD.96-51/5-C1clair	OBD.96-51/5-C2sombre	OBD.96-51/5-C3peu clair	OBD.96-51/5-C4noir
SiO ₂	2.180	27.360	0.632	0.699	0.938	2.981	2.149	2.568	1.794	2.053	2.231	38.482	2.350	2.399
P ₂ O ₅	25.661	6.040	28.790	28.616	28.847	24.366	25.600	25.441	26.730	25.714	23.978	18.813	25.238	25.443
CaO	2.069	0.892	0.583	0.611	0.604	0.676	0.605	0.482	0.495	0.863	0.971	0.517	0.718	0.652
Y ₂ O ₃	0.196	2.393	0.713	0.861	0.748	0.537	0.859	0.529	0.569	0.800	0.346	n.d.	0.476	0.500
La ₂ O ₃	9.831	0.558	16.984	15.866	16.881	14.999	13.890	14.797	15.117	14.221	13.687	8.652	15.212	15.574
Ce ₂ O ₃	21.758	0.864	33.283	32.093	32.611	26.161	27.380	28.374	29.510	26.986	26.760	11.152	27.688	27.025
Pr ₂ O ₃	1.979	n.d.	2.412	2.435	2.062	1.420	2.163	1.627	2.425	2.166	1.526	n.d.	1.759	2.012
Nd ₂ O ₃	7.787	0.406	8.864	9.109	8.893	7.205	8.432	8.211	8.556	8.603	8.646	1.203	8.278	8.394
Sm ₂ O ₃	1.804	0.717	1.460	1.468	1.427	1.422	1.931	1.613	1.737	1.886	1.373	0.076	1.489	1.513
Eu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.081	0.074	0.084	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.036	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	1.085	0.833	0.594	0.654	0.567	0.744	1.018	0.710	0.835	1.080	0.594	0.071	0.738	0.785
Tb ₂ O ₃	0.073	0.027	0.052	0.037	0.086	0.045	0.106	0.069	0.085	0.104	0.033	n.d.	0.050	0.072
Dy ₂ O ₃	0.231	0.582	0.205	0.269	0.220	0.307	0.365	0.265	0.291	0.360	0.166	n.d.	0.217	0.237
Ho ₂ O ₃	n.d.	0.067	0.037	0.065	0.070	0.060	n.d.	0.092	n.d.	0.043	n.d.	n.d.	n.d.	0.035
Er ₂ O ₃	0.038	0.229	0.064	0.064	0.046	0.064	0.054	0.074	0.062	0.037	0.033	n.d.	0.053	0.068
Yb ₂ O ₃	n.d.	0.204	0.019	0.069	0.028	0.026	0.043	0.019	n.d.	0.033	n.d.	n.d.	0.034	n.d.
Lu ₂ O ₃	n.d.	0.045	0.037	n.d.	0.031	n.d.	0.027	0.057	0.036	0.034	0.016	n.d.	0.006	0.014
PbO	7.798	6.099	0.336	0.479	0.568	1.751	1.362	1.416	1.044	1.268	3.646	0.577	1.327	1.230
ThO ₂	9.880	25.573	2.502	3.349	4.169	13.125	9.713	10.406	7.587	9.619	11.441	0.304	9.951	9.723
UO ₂	0.121	0.906	0.155	0.197	0.133	0.394	0.429	0.432	0.375	0.408	0.291	1.780	0.374	0.299
Total	92.49	73.79	97.80	97.02	99.01	96.28	96.13	97.18	97.25	96.28	95.77	81.63	95.96	95.98
Si	1.574	21.319	0.425	0.473	0.624	2.120	1.515	1.793	1.236	1.442	1.618	19.910	1.658	1.686
P	15.663	3.977	16.329	16.368	16.208	14.644	15.248	15.011	15.562	15.256	14.692	8.226	15.047	15.112
Ca	1.601	0.745	0.419	0.443	0.430	0.515	0.457	0.360	0.366	0.649	0.754	0.287	0.543	0.491
Y	0.075	0.990	0.254	0.310	0.264	0.203	0.321	0.196	0.208	0.298	0.133	n.d.	0.178	0.187
La	2.614	0.160	4.196	3.953	4.132	3.927	3.604	3.803	3.834	3.675	3.653	1.648	3.951	4.029
Ce	5.749	0.246	8.172	7.947	7.933	6.807	7.060	7.248	7.438	6.932	7.099	2.111	7.147	6.949
Pr	0.520	n.d.	0.589	0.599	0.499	0.367	0.555	0.413	0.608	0.553	0.402	n.d.	0.451	0.514
Nd	2.009	0.113	2.125	2.202	2.112	1.830	2.123	2.048	2.105	2.157	2.239	0.222	2.086	2.107
Sm	0.449	0.193	0.338	0.343	0.327	0.349	0.469	0.388	0.413	0.457	0.343	0.014	0.362	0.367
Eu	n.d.	n.d.	0.019	0.017	0.019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.009	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0.260	0.215	0.132	0.147	0.125	0.175	0.238	0.164	0.191	0.251	0.143	0.012	0.173	0.183
Tb	0.017	0.007	0.012	0.008	0.019	0.010	0.024	0.016	0.019	0.024	0.008	n.d.	0.012	0.017
Dy	0.054	0.146	0.044	0.059	0.047	0.070	0.083	0.060	0.065	0.081	0.039	n.d.	0.049	0.054
Ho	n.d.	0.017	0.008	0.014	0.015	0.014	n.d.	0.021	n.d.	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	0.008
Er	0.009	0.056	0.013	0.014	0.010	0.014	0.012	0.016	0.014	0.008	0.007	n.d.	0.012	0.015
Yb	n.d.	0.048	0.004	0.014	0.006	0.006	0.009	0.004	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	0.007	n.d.
Lu	n.d.	0.011	0.008	n.d.	0.006	n.d.	0.006	0.012	0.008	0.007	0.003	n.d.	0.001	0.003
Pb	1.514	1.278	0.061	0.087	0.102	0.335	0.258	0.266	0.193	0.239	0.711	0.080	0.252	0.232
Th	1.622	4.529	0.382	0.515	0.630	2.122	1.556	1.651	1.188	1.535	1.885	0.036	1.596	1.553
U	0.020	0.157	0.023	0.030	0.020	0.062	0.067	0.067	0.057	0.064	0.047	0.205	0.059	0.047
LREE	11.60	0.93	15.57	15.21	15.15	13.46	14.05	14.06	14.59	14.03	13.89	4.01	14.17	14.15
HREE	0.08	0.28	0.09	0.11	0.10	0.11	0.13	0.13	0.10	0.14	0.06	0.00	0.08	0.10
LREE (PO ₄)	83.01	4.10	96.09	95.63	94.75	84.98	88.96	87.70	91.14	88.82	87.44	16.65	88.02	87.99
(U+Th) (SiO ₄)	11.27	94.26	2.62	2.97	3.90	13.39	9.59	11.18	7.72	9.13	10.19	82.75	10.30	10.49
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	5.73	1.65	1.29	1.39	1.35	1.63	1.45	1.12	1.14	2.05	2.37	0.60	1.69	1.53
TYPE	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1

Tableau R-8 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD.96-51/5-C5ombre	OBD.96-51/6-C1	OBD.96-51/6-C2	GR1-589,1-1-86	GR1-589,1-2Th-Si-OH 87claire	GR1-589,1-3Th-Si-OH 87sombre	GR1-589,1-4-88	GR1-589,1-5Th-Si-OH -89	GR1-589,1-6-91 (inc Ga)	GR1-589,1-7-92 (inc Ga) cœur sombre	GR1-589,1-8-Th-Si phase 92 (inc Ga)	GR1-589,1-8-cœur sombre-93	GR1-589,1-9-bord clair-93	GR1-589,1-10-94
SiO ₂	15.935	1.441	0.585	1.086	13.144	13.681	1.126	16.671	13.800	0.514	13.013	0.381	0.263	0.651
P ₂ O ₅	21.866	27.967	28.708	28.306	4.056	4.237	28.964	4.370	4.845	29.373	4.576	28.925	30.293	29.223
CaO	2.136	0.686	0.835	0.222	2.480	2.718	1.124	2.878	2.749	0.263	2.359	0.523	0.213	0.546
Y ₂ O ₃	n.d.	0.554	0.589	0.891	1.751	1.772	1.906	1.349	2.077	n.d.	1.501	n.d.	0.305	n.d.
La ₂ O ₃	9.589	17.480	17.223	16.982	0.145	0.206	11.958	0.201	0.119	16.390	0.304	11.844	16.275	15.084
Ce ₂ O ₃	15.793	31.717	30.548	31.715	3.666	3.184	27.065	3.321	3.500	31.420	3.115	30.948	32.501	28.748
Pr ₂ O ₃	n.d.	1.734	1.712	2.859	0.134	0.193	2.525	0.169	0.175	2.612	n.d.	3.297	2.944	2.497
Nd ₂ O ₃	2.360	9.555	8.663	8.215	0.628	0.749	9.843	0.757	0.637	9.687	1.124	11.304	10.865	10.173
Sm ₂ O ₃	2.122	1.289	1.374	1.446	0.281	0.281	2.179	0.335	0.328	1.933	0.480	2.012	2.503	1.982
Eu ₂ O ₃	n.d.	0.081	0.092	0.147	0.041	0.034	0.151	n.d.	n.d.	0.156	0.018	0.172	0.148	0.156
Gd ₂ O ₃	0.783	0.546	0.615	0.772	0.576	0.529	1.607	0.316	0.558	0.864	0.524	1.057	1.627	0.867
Tb ₂ O ₃	0.055	0.022	0.030	0.058	0.076	0.069	0.136	0.043	0.058	n.d.	0.050	0.050	0.100	0.067
Dy ₂ O ₃	0.249	0.136	0.218	0.299	0.672	0.659	0.569	0.474	0.680	0.096	0.455	0.190	0.290	0.150
Ho ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.068	n.d.	0.131	0.067	0.072	0.095	0.039	0.024	0.069	n.d.	0.116
Er ₂ O ₃	n.d.	0.061	0.062	0.048	0.130	0.135	0.068	0.093	0.146	0.058	0.091	n.d.	n.d.	n.d.
Yb ₂ O ₃	0.006	n.d.	0.054	n.d.	0.074	0.042	0.089	0.133	0.044	n.d.	0.076	0.042	n.d.	n.d.
Lu ₂ O ₃	n.d.	0.022	0.012	n.d.	0.036	0.086	0.083	n.d.	0.064	n.d.	n.d.	n.d.	0.051	n.d.
PbO	1.949	0.537	0.685	0.468	0.078	0.160	1.164	0.135	0.112	0.370	0.122	0.401	0.130	0.571
ThO ₂	12.568	3.676	4.823	3.950	50.717	56.027	7.653	55.218	51.870	4.456	52.088	5.099	1.141	6.699
UO ₂	n.d.	0.093	0.150	0.119	0.675	0.729	0.512	0.677	0.552	n.d.	0.602	0.067	n.d.	n.d.
Total	85.41	97.60	96.98	97.65	79.36	85.62	98.79	87.21	82.41	98.23	80.52	96.38	99.65	97.53
Si	10.286	0.969	0.396	0.734	13.205	12.870	0.752	13.805	12.897	0.343	13.011	0.259	0.172	0.438
P	11.928	15.892	16.426	16.172	3.443	3.369	16.357	3.058	3.826	16.574	3.866	16.639	16.739	16.595
Ca	1.477	0.495	0.606	0.161	2.670	2.739	0.805	2.553	2.753	0.188	2.527	0.382	0.149	0.393
Y	n.d.	0.198	0.212	0.320	0.934	0.885	0.676	0.593	1.031	n.d.	0.797	n.d.	0.106	n.d.
La	2.278	4.327	4.293	4.226	0.054	0.071	2.942	0.061	0.041	4.028	0.112	2.968	3.917	3.731
Ce	3.730	7.803	7.567	7.844	1.348	1.096	6.617	1.006	1.197	7.675	1.139	7.707	7.775	7.068
Pr	n.d.	0.424	0.422	0.703	0.049	0.066	0.614	0.051	0.060	0.634	n.d.	0.816	0.700	0.610
Nd	0.544	2.295	2.095	1.984	0.225	0.252	2.349	0.224	0.213	2.310	0.401	2.748	2.537	2.442
Sm	0.472	0.299	0.321	0.337	0.097	0.091	0.502	0.096	0.106	0.445	0.166	0.472	0.564	0.459
Eu	n.d.	0.019	0.021	0.034	0.014	0.011	0.034	n.d.	n.d.	0.036	0.006	0.040	0.033	0.036
Gd	0.168	0.122	0.138	0.173	0.192	0.165	0.356	0.087	0.173	0.191	0.174	0.238	0.353	0.193
Tb	0.012	0.005	0.007	0.013	0.025	0.021	0.030	0.012	0.018	n.d.	0.016	0.011	0.021	0.015
Dy	0.052	0.029	0.048	0.065	0.217	0.199	0.122	0.126	0.204	0.021	0.146	0.042	0.061	0.033
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	0.015	n.d.	0.039	0.014	0.019	0.028	0.008	0.008	0.015	n.d.	0.025
Er	n.d.	0.013	0.013	0.010	0.041	0.040	0.014	0.024	0.043	0.012	0.029	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	0.001	n.d.	0.011	n.d.	0.023	0.012	0.018	0.034	0.013	n.d.	0.023	0.009	n.d.	n.d.
Lu	n.d.	0.004	0.002	n.d.	0.011	0.024	0.017	n.d.	0.018	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	n.d.
Pb	0.338	0.097	0.125	0.085	0.021	0.041	0.209	0.030	0.028	0.066	0.033	0.073	0.023	0.103
Th	1.844	0.562	0.742	0.607	11.580	11.979	1.162	10.392	11.017	0.676	11.837	0.789	0.170	1.023
U	n.d.	0.014	0.023	0.018	0.151	0.152	0.076	0.125	0.115	n.d.	0.134	0.010	n.d.	n.d.
LREE	7.19	15.29	14.86	15.30	1.98	1.75	13.41	1.52	1.79	15.32	2.00	14.99	15.88	14.54
HREE	0.06	0.05	0.08	0.10	0.32	0.34	0.22	0.21	0.32	0.04	0.22	0.08	0.09	0.07
LREE (PO4)	39.48	92.63	95.51	94.95	11.98	10.95	92.07	9.18	11.14	97.23	12.28	97.09	98.47	95.82
(U+Th) (SiO4)	56.46	5.87	2.55	4.56	79.94	80.48	5.16	83.13	80.29	2.18	79.96	1.68	1.07	2.88
Ca _{0,5} (U+Th) _{0,5} (PO4)	4.05	1.50	1.95	0.50	8.08	8.56	2.76	7.69	8.57	0.60	7.76	1.24	0.46	1.29
TYPE	2	1	1	1	3	3	1	3	3	1	3	1	1	1

Tableau R-9 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD96-43-1-95	OBD96-43-1-sombre-96	OBD96-43-2-claire-96	GR21-510-1Th-Si-OH phase 99	GR27-733,6-1-Th-Si phase	GR27-733,6-2-Th-Si phase	GR27-733,6-3-Th-Si phase102	GR27-733,6-4-102	GR27-733,6-5-Th-Si phase	MonazitesFG L86-KA.13-350 m	MonazitesFG L86-OK.24-498,08 m	MonazitesF GL86-GR.31-593,2 m	ThoritesFGL 86-OK.24-492 m	ThoritesFG L86-OK.24-492 m
SiO ₂	1.744	1.673	2.046	14.910	15.200	67.819	14.001	0.421	13.873	0.653	0.857	1.501	15.059	15.914
P ₂ O ₅	26.768	28.008	27.138	2.972	2.748	0.006	4.650	28.866	4.004	30.308	30.361	28.025	5.434	3.732
CaO	0.968	0.667	0.610	1.721	2.019	4.245	2.119	0.136	2.811	1.737	0.968	1.271	2.539	2.415
Y ₂ O ₃	1.245	1.856	0.935	1.768	2.336	n.d.	2.111	n.d.	2.161	0.532	0.091	0.030	3.500	3.512
La ₂ O ₃	11.616	15.801	14.574	0.856	0.747	n.d.	1.084	16.599	1.037	15.445	21.558	17.215	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	25.874	28.116	28.020	4.135	5.976	n.d.	5.300	33.580	7.337	32.467	34.626	34.250	0.486	1.427
Pr ₂ O ₃	2.689	2.425	2.551	0.698	0.312	n.d.	0.525	2.819	0.548	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	10.566	7.611	8.205	4.277	1.301	n.d.	2.022	9.699	1.877	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm ₂ O ₃	1.926	1.345	1.371	1.202	0.577	0.123	0.805	1.867	0.713	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	0.127	0.131	0.079	0.171	0.134	0.485	0.066	0.155	0.089	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	1.087	0.816	0.530	1.283	0.871	n.d.	0.614	0.900	0.903	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb ₂ O ₃	0.096	0.037	0.088	0.075	0.083	n.d.	0.081	0.028	0.029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy ₂ O ₃	0.397	0.464	0.374	1.193	0.738	1.355	0.571	0.094	0.778	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho ₂ O ₃	0.092	n.d.	n.d.	0.080	0.120	0.768	0.042	n.d.	0.116	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er ₂ O ₃	0.134	0.149	0.074	0.176	0.140	n.d.	0.167	0.034	0.185	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb ₂ O ₃	0.058	n.d.	n.d.	0.107	0.115	n.d.	0.061	n.d.	0.151	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu ₂ O ₃	0.046	0.026	n.d.	0.055	0.030	n.d.	0.046	0.047	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	1.122	1.114	1.284	0.524	n.d.	1.432	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	8.265	7.784	9.417	49.159	45.892	n.d.	46.500	0.415	54.008	9.108	3.499	7.897	61.404	56.523
UO ₂	0.390	0.408	0.263	0.877	0.912	0.107	0.876	n.d.	0.962	n.d.	0.151	1.021	0.378	0.878
Total	95.21	98.43	97.56	86.24	80.25	76.34	87.64	95.66	97.58	90.25	92.17	97.27	88.80	84.40
Si	1.218	1.129	1.399	13.948	14.947	31.382	13.480	0.286	12.405	0.426	0.551	1.002	12.774	14.153
P	15.797	15.971	15.676	2.350	2.283	0.002	3.783	16.585	3.025	16.708	16.498	15.798	3.895	2.805
Ca	0.724	0.483	0.447	1.725	2.128	2.105	2.185	0.099	2.693	1.214	0.667	0.909	2.307	2.301
Y	0.462	0.665	0.339	0.878	1.220	n.d.	1.079	n.d.	1.026	0.184	0.031	0.011	1.576	1.659
La	2.986	3.925	3.667	0.295	0.270	n.d.	0.384	4.154	0.341	3.709	5.103	4.227	n.d.	n.d.
Ce	6.611	6.941	7.007	1.415	2.150	n.d.	1.867	8.353	2.400	7.749	8.146	8.359	0.151	0.464
Pr	0.683	0.595	0.634	0.237	0.112	n.d.	0.184	0.697	0.178	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	2.635	1.834	2.003	1.429	0.457	n.d.	0.695	2.355	0.599	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	0.464	0.313	0.323	0.388	0.196	0.020	0.267	0.438	0.220	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu	0.030	0.030	0.018	0.055	0.045	0.077	0.022	0.036	0.027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0.252	0.183	0.120	0.398	0.284	n.d.	0.196	0.203	0.268	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb	0.022	0.008	0.020	0.023	0.027	n.d.	0.026	0.006	0.009	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy	0.089	0.101	0.082	0.359	0.233	0.202	0.177	0.021	0.224	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho	0.020	n.d.	n.d.	0.024	0.038	0.113	0.013	n.d.	0.033	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	0.029	0.032	0.016	0.052	0.043	n.d.	0.050	0.007	0.052	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	0.012	n.d.	n.d.	0.031	0.034	n.d.	0.018	n.d.	0.041	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu	0.010	0.005	n.d.	0.016	0.009	n.d.	0.013	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	0.211	0.202	0.236	0.132	n.d.	0.178	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	1.312	1.194	1.463	10.452	10.257	n.d.	10.175	0.064	10.975	1.350	0.511	1.197	11.837	11.425
U	0.061	0.061	0.040	0.182	0.199	0.011	0.187	n.d.	0.191	n.d.	0.022	0.151	0.071	0.174
LREE	13.66	13.82	13.77	4.22	3.51	0.10	3.61	16.24	4.03	11.46	13.25	12.59	0.15	0.46
HREE	0.18	0.15	0.12	0.50	0.38	0.31	0.30	0.04	0.36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LREE (PO ₄)	89.63	90.98	89.46	22.16	17.99	0.30	19.88	97.97	22.68	91.73	93.74	89.63	1.07	2.94
(U+Th) (SiO ₄)	7.99	7.43	9.08	73.31	76.56	96.47	74.12	1.73	69.75	3.41	3.90	7.13	90.73	89.76
Ca _{0.5} (U+Th) _{0.5} (PO ₄)	2.38	1.59	1.45	4.53	5.45	3.23	6.01	0.30	7.57	4.86	2.36	3.23	8.19	7.30
TYPE	1	1	1	2	3	3	3	1	2	1	1	1	3	3

Tableau R-10 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	ThoritesF	ThoritesF	ThoritesFG	ThoritesFG	ThoritesFG	ThoritesFG	ThoritesFGL	Thorites	ThoritesFG
	GL86- KA.13- 358 m	GL86- KA.13- 358 m	L86-KA.13- 358 m	L86-KA.13- 358 m	L86-GR.31- 593,2 m	L86-GR.31- 593,2 m	86-GR.31- 593,2 m	FGL86- GR.31- 593,2 m	L86-GR.31- 593,2 m
SiO ₂	17.457	24.553	19.093	37.592	17.951	17.843	18.071	17.393	17.581
P ₂ O ₅	2.201	3.739	9.057	2.131	1.762	1.637	1.489	2.140	2.239
CaO	5.181	1.189	9.351	0.945	0.987	1.295	1.026	1.196	1.261
Y ₂ O ₃	2.160	2.826	2.139	1.715	2.144	1.848	1.861	1.859	2.148
La ₂ O ₃	0.314	n.d.	0.196	0.401	0.805	0.833	2.194	1.095	1.573
Ce ₂ O ₃	1.900	0.826	0.238	0.208	5.537	5.000	5.554	6.069	5.548
Pr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	52.739	46.048	39.151	39.563	58.533	54.431	59.447	60.972	54.639
UO ₂	4.128	5.189	4.836	4.855	1.550	3.243	2.777	1.276	5.941
<i>Total</i>	<i>86.08</i>	<i>84.37</i>	<i>84.06</i>	<i>87.41</i>	<i>89.27</i>	<i>86.73</i>	<i>92.42</i>	<i>92.00</i>	<i>90.93</i>
Si	15.127	18.658	13.695	23.463	15.702	15.996	15.548	14.985	15.135
P	1.612	2.401	5.490	1.124	1.302	1.240	1.083	1.558	1.629
Ca	4.810	0.968	7.186	0.632	0.925	1.244	0.946	1.104	1.163
Y	0.994	1.140	0.814	0.568	0.996	0.879	0.850	0.850	0.982
La	0.100	n.d.	0.052	0.092	0.259	0.275	0.695	0.347	0.499
Ce	0.602	0.230	0.062	0.048	1.772	1.640	1.748	1.913	1.747
Pr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	10.386	7.953	6.382	5.612	11.636	11.090	11.624	11.938	10.690
U	0.795	0.876	0.771	0.673	0.301	0.646	0.531	0.244	1.137
LREE	0.70	0.23	0.11	0.14	2.03	1.92	2.44	2.26	2.25
HREE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LREE (PO ₄)	3.85	1.19	0.66	0.58	11.16	10.33	13.23	12.70	12.50
(U+Th) (SiO ₄)	82.96	96.32	78.70	98.09	86.30	86.31	84.21	84.20	84.26
Ca _{0,x} (U+Th) _{0,x} (PO ₄)	13.19	2.50	20.65	1.32	2.54	3.36	2.56	3.10	3.24
TYPE	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Tableau R-11 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des monazites des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD.96-51													
	1A-B1	1A-B2	1A-C1	1b-C1	1b-C2	1b-C3	1b-C4	1b-C5	1b-C6	1B-C4	1B-C7	1C-C2	1C-C1	2-C1
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.029	0.028	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.026
MgO	n.d.	0.026	n.d.	0.012	0.014	n.d.	0.023	0.018	0.032	0.021	0.037	n.d.	n.d.	0.024
Al ₂ O ₃	0.018	n.d.	0.015	0.379	0.918	0.102	1.165	0.881	0.692	0.025	1.443	0.019	0.031	1.611
SiO ₂	32.569	31.457	33.005	31.355	31.056	31.584	27.847	31.877	31.264	31.580	24.927	25.463	32.792	25.658
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	0.226	0.646	0.021	0.903	0.456	0.241	n.d.	0.832	n.d.	n.d.	1.437
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.252	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.379
CaO	n.d.	0.296	n.d.	0.273	0.723	0.127	0.772	0.470	0.400	0.217	1.135	n.d.	n.d.	0.777
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	0.064	0.159	n.d.	0.389	0.108	n.d.	n.d.	0.204	0.094	0.070	0.333
FeO	0.054	0.858	n.d.	0.402	0.806	0.293	0.655	0.638	0.656	0.628	0.896	0.068	0.074	0.664
Rb ₂ O	0.138	0.118	0.048	0.098	0.087	0.074	0.106	0.078	0.106	0.065	0.128	0.076	0.078	0.101
Y ₂ O ₃	0.031	n.d.	0.036	1.077	0.262	0.109	1.885	0.316	0.785	0.148	1.034	0.069	0.026	1.234
ZrO ₂	65.567	63.686	65.971	62.670	62.363	64.052	58.168	62.571	62.313	64.732	53.909	49.224	65.707	53.374
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.208	n.d.	0.254	0.113	0.082	n.d.	0.397	n.d.	n.d.	0.121
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.156	n.d.	n.d.	0.254	0.118	0.084	n.d.	0.175	n.d.	n.d.	0.327
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.060	0.140	n.d.	0.171	0.060	0.059	n.d.	0.155	n.d.	n.d.	0.253
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.149	0.155	n.d.	0.334	n.d.	n.d.	n.d.	0.401	n.d.	n.d.	0.418
Yb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.126	n.d.	n.d.	0.252	0.078	0.121	n.d.	0.130	n.d.	n.d.	0.125
HfO ₂	1.555	1.634	0.945	1.290	1.172	1.219	1.186	1.216	1.420	1.136	1.471	1.123	1.220	1.249
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.590	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.229	n.d.	n.d.	0.366
ThO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	0.282	0.598	0.050	0.671	0.149	0.142	n.d.	0.524	n.d.	n.d.	4.135
UO ₂	n.d.	0.084	n.d.	0.123	0.124	0.069	0.295	0.089	0.125	0.055	0.386	n.d.	n.d.	0.220
Total	99.91	98.13	100.01	98.35	99.34	97.60	94.14	98.34	97.80	98.56	86.93	76.12	99.97	91.17
Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
Mg	n.d.	0.02	n.d.	0.01	0.01	n.d.	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	n.d.	n.d.	0.02
Al	0.01	n.d.	0.01	0.23	0.55	0.06	0.75	0.53	0.42	0.02	1.00	0.01	0.02	1.08
Si	16.66	16.42	16.79	16.29	15.86	16.52	15.15	16.28	16.21	16.40	14.68	16.97	16.71	14.59
P	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.28	0.01	0.42	0.20	0.11	n.d.	0.41	n.d.	n.d.	0.69
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.16
Ca	n.d.	0.17	n.d.	0.15	0.40	0.07	0.45	0.26	0.22	0.12	0.72	n.d.	n.d.	0.47
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.07	n.d.	0.18	0.05	n.d.	n.d.	0.10	0.05	0.03	0.16
Fe	0.02	0.37	n.d.	0.17	0.34	0.13	0.30	0.27	0.28	0.27	0.44	0.04	0.03	0.31
Rb	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04
Y	0.01	n.d.	0.01	0.30	0.07	0.03	0.54	0.09	0.22	0.04	0.32	0.02	0.01	0.37
Zr	16.36	16.22	16.37	15.88	15.53	16.35	15.43	15.59	15.76	16.40	15.48	16.00	16.33	14.80
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	0.05	0.02	0.02	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	0.03
Nd	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.05	0.02	0.02	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.07
Sm	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.02	n.d.	0.03	0.01	0.01	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.05
Gd	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.03	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	n.d.	0.08
Yb	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.04	0.01	0.02	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.02
Hf	0.23	0.24	0.14	0.19	0.17	0.18	0.18	0.18	0.21	0.17	0.25	0.21	0.18	0.20
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0810	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0362	n.d.	n.d.	0.0559
Th	n.d.	n.d.	n.d.	0.0333	0.0694	0.0059	0.0830	0.0173	0.0167	n.d.	0.0701	n.d.	n.d.	0.5343
U	n.d.	0.0097	n.d.	0.0142	0.0141	0.0080	0.0356	0.0101	0.0144	0.0064	0.0505	n.d.	n.d.	0.0278

Tableau R-12 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD.96-51													
	2-C2	2-C3	3A-C1	3A-C2	3B-C1	3B-C2	3B-C3	3C-C2	3C-C3	3C-C4	4A-C1	4A-C2	4A-C3	4A-C4
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.030	n.d.	n.d.	0.038	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	0.050	0.015	n.d.	n.d.	0.040	n.d.	n.d.	0.035	0.031	n.d.	0.025	n.d.	0.016	0.039
Al ₂ O ₃	3.548	0.740	n.d.	0.018	1.315	0.018	0.169	1.511	1.646	0.035	1.496	0.033	0.172	0.011
SiO ₂	19.168	28.215	30.474	32.312	24.567	32.269	31.382	25.604	23.278	32.806	22.835	32.826	31.463	31.245
P ₂ O ₅	2.781	0.487	n.d.	n.d.	1.443	n.d.	0.096	1.483	1.304	n.d.	1.375	n.d.	n.d.	n.d.
SO ₃	0.697	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.174	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	1.278	0.580	0.018	n.d.	1.803	0.013	0.072	1.610	1.462	n.d.	1.260	n.d.	0.589	0.551
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.214	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.163	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0.845	0.102	n.d.	n.d.	0.797	0.102	0.047	0.436	0.424	n.d.	0.243	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	0.381	0.562	n.d.	n.d.	1.037	n.d.	0.170	1.359	1.473	n.d.	1.021	0.080	1.041	1.046
Rb ₂ O	0.116	0.120	0.077	0.084	0.130	0.117	0.120	0.112	0.129	0.127	0.101	0.086	0.108	0.101
Y ₂ O ₃	1.481	0.527	0.099	0.040	2.176	0.164	0.186	1.489	2.014	0.049	1.802	0.057	0.038	0.032
ZrO ₂	38.656	60.118	60.782	65.881	53.346	64.340	62.932	54.939	52.427	65.026	52.231	65.385	63.031	61.811
BaO	0.141	0.122	n.d.	n.d.	0.099	n.d.	n.d.	0.282	0.271	n.d.	0.454	n.d.	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	0.437	0.133	n.d.	n.d.	0.159	n.d.	n.d.	0.210	0.395	n.d.	0.299	n.d.	n.d.	n.d.
Sm ₂ O ₃	0.370	0.158	n.d.	n.d.	0.185	n.d.	n.d.	0.208	0.313	n.d.	0.256	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	0.624	0.215	n.d.	n.d.	0.482	n.d.	n.d.	0.342	0.566	n.d.	0.423	n.d.	n.d.	n.d.
Yb ₂ O ₃	0.145	n.d.	n.d.	n.d.	0.204	n.d.	n.d.	0.146	0.196	n.d.	0.236	n.d.	n.d.	n.d.
HfO ₂	1.078	1.638	1.051	1.172	1.315	1.408	1.394	1.133	1.264	1.589	1.119	1.078	1.351	1.233
PbO	0.710	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	17.737	1.545	n.d.	n.d.	1.656	n.d.	0.117	2.304	2.076	n.d.	0.508	n.d.	n.d.	0.055
UO ₂	0.504	0.081	n.d.	n.d.	0.052	n.d.	0.077	0.093	0.146	n.d.	0.312	0.044	0.069	0.094
<i>total</i>	<i>87.15</i>	<i>94.60</i>	<i>92.50</i>	<i>99.49</i>	<i>89.67</i>	<i>98.41</i>	<i>96.59</i>	<i>91.93</i>	<i>87.74</i>	<i>99.60</i>	<i>84.64</i>	<i>99.56</i>	<i>97.69</i>	<i>96.17</i>
Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	0.05	0.01	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.03	0.03	n.d.	0.02	n.d.	0.01	0.03
Al	2.65	0.48	n.d.	0.01	0.89	0.01	0.10	0.99	1.15	0.02	1.07	0.02	0.11	0.01
Si	12.19	15.43	16.77	16.60	14.13	16.72	16.54	14.30	13.78	16.78	13.91	16.78	16.41	16.55
P	1.49	0.23	n.d.	n.d.	0.70	n.d.	0.04	0.70	0.65	n.d.	0.71	n.d.	n.d.	n.d.
S	0.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0.87	0.34	0.01	n.d.	1.11	0.01	0.04	0.96	0.93	n.d.	0.82	n.d.	0.33	0.31
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0.45	0.05	n.d.	n.d.	0.39	0.04	0.02	0.21	0.21	n.d.	0.13	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	0.20	0.26	n.d.	n.d.	0.50	n.d.	0.07	0.63	0.73	n.d.	0.52	0.03	0.45	0.46
Rb	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03
Y	0.50	0.15	0.03	0.01	0.66	0.05	0.05	0.44	0.63	0.01	0.58	0.02	0.01	0.01
Zr	11.99	16.04	16.32	16.50	14.97	16.27	16.18	14.96	15.14	16.23	15.51	16.30	16.04	15.97
Ba	0.04	0.03	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.06	0.06	n.d.	0.11	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	0.10	0.03	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.04	0.08	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	0.08	0.03	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.04	0.06	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0.13	0.04	n.d.	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	0.06	0.11	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.02	0.04	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	n.d.
Hf	0.20	0.26	0.16	0.17	0.22	0.21	0.21	0.18	0.21	0.23	0.19	0.16	0.20	0.19
Pb	0.1213	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	2.5630	0.1921	n.d.	n.d.	0.2165	n.d.	0.0140	0.2924	0.2793	n.d.	0.0703	n.d.	n.d.	0.0066
U	0.0712	0.0099	n.d.	n.d.	0.0067	n.d.	0.0090	0.0115	0.0192	n.d.	0.0422	0.0050	0.0080	0.0111

Tableau R-13 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD.96-51													
	4A-C5	4A-C6	4B-C1	4B-C2	5A-C1	5A-C2	5A-C3	5B-C1	5B-C2	5B-C3	5C-C1	5C-C2	5D-C2	5D-C4
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	1.196	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	0.042	n.d.	n.d.	0.015	0.014	0.024	n.d.	n.d.	n.d.	0.021	0.052	n.d.	0.011	0.027
Al ₂ O ₃	2.024	0.012	0.012	0.052	0.075	1.018	0.020	0.020	0.051	0.779	1.556	0.057	1.877	2.048
SiO ₂	23.849	31.665	32.075	31.787	31.741	29.289	32.341	32.464	31.663	25.665	25.008	32.520	20.558	24.323
P ₂ O ₅	1.751	n.d.	n.d.	n.d.	0.012	0.873	n.d.	0.089	n.d.	0.704	2.354	n.d.	1.275	2.239
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.130	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.279	0.559
CaO	1.664	n.d.	0.009	0.069	0.146	0.911	0.044	n.d.	n.d.	0.652	1.598	0.023	1.062	1.248
TiO ₂	0.210	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.219	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0.666	n.d.	0.059	n.d.	n.d.	0.113	n.d.	0.094	n.d.	0.183	0.510	n.d.	0.372	0.422
FeO	1.312	0.153	0.047	0.079	0.432	0.826	0.124	n.d.	0.050	0.862	1.029	0.079	1.335	1.279
Rb ₂ O	0.132	0.118	0.109	0.115	0.102	0.092	0.100	0.077	0.130	0.182	0.079	0.111	0.117	0.104
Y ₂ O ₃	2.324	n.d.	0.106	0.070	0.074	0.735	0.043	0.247	0.022	1.494	2.269	0.038	1.739	1.638
ZrO ₂	51.087	64.043	64.058	62.386	63.779	58.038	65.265	64.382	64.273	50.005	52.984	65.398	46.268	50.671
BaO	0.614	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.374	n.d.	n.d.	n.d.	0.398	0.643	n.d.	0.199	0.239
Nd ₂ O ₃	0.420	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.127	n.d.	n.d.	n.d.	0.612	0.216	n.d.	0.584	0.627
Sm ₂ O ₃	0.453	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.160	n.d.	n.d.	n.d.	0.247	0.266	n.d.	0.412	0.519
Gd ₂ O ₃	0.613	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.188	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.465	n.d.	0.568	0.674
Yb ₂ O ₃	0.253	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.098	n.d.	0.071	n.d.	0.199	0.336	n.d.	0.195	0.193
HfO ₂	1.286	1.354	1.245	1.355	1.316	1.180	1.321	0.990	1.452	1.915	0.875	1.353	1.154	0.994
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.792	2.749
ThO ₂	2.747	n.d.	n.d.	0.046	0.047	1.427	n.d.	0.055	n.d.	6.868	1.000	0.060	3.480	10.847
UO ₂	0.342	n.d.	n.d.	0.093	0.081	0.249	n.d.	0.030	n.d.	0.157	0.332	n.d.	0.302	0.434
Total	89.73	97.33	97.71	96.13	97.73	94.68	99.24	98.50	97.59	90.15	90.18	99.58	80.69	99.76
Na	n.d.	n.d.	n.d.	1.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	0.04	n.d.	n.d.	0.01	0.01	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	0.04	n.d.	0.01	0.02
Al	1.37	0.01	0.01	0.03	0.05	0.64	0.01	0.01	0.03	0.54	1.03	0.03	1.44	1.33
Si	13.76	16.61	16.73	16.51	16.58	15.72	16.64	16.77	16.59	15.26	14.12	16.65	13.44	13.40
P	0.85	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.40	n.d.	0.04	n.d.	0.35	1.12	n.d.	0.70	1.04
S	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.14	0.23
Ca	1.03	n.d.	0.01	0.04	0.08	0.52	0.02	n.d.	n.d.	0.42	0.97	0.01	0.74	0.74
Ti	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0.32	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	0.04	n.d.	0.09	0.24	n.d.	0.21	0.20
Fe	0.63	0.07	0.02	0.03	0.19	0.37	0.05	n.d.	0.02	0.43	0.48	0.03	0.73	0.59
Rb	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.07	0.03	0.04	0.05	0.04
Y	0.71	n.d.	0.03	0.02	0.02	0.21	0.01	0.07	0.01	0.47	0.68	0.01	0.60	0.48
Zr	14.38	16.39	16.30	15.80	16.25	15.20	16.38	16.22	16.43	14.50	14.59	16.34	14.75	13.62
Ba	0.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	0.14	n.d.	0.05	0.05
Nd	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.13	0.04	n.d.	0.14	0.12
Sm	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.05	n.d.	0.09	0.10
Gd	0.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	n.d.	0.12	0.12
Yb	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.01	n.d.	0.04	0.06	n.d.	0.04	0.03
Hf	0.21	0.20	0.19	0.20	0.20	0.18	0.19	0.15	0.22	0.32	0.14	0.20	0.21	0.16
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1392	0.4070
Th	0.3602	n.d.	n.d.	0.0054	0.0056	0.1741	n.d.	0.0065	n.d.	0.9280	0.1283	0.0070	0.5169	1.3579
U	0.0439	n.d.	n.d.	0.0107	0.0094	0.0297	n.d.	0.0035	n.d.	0.0208	0.0417	n.d.	0.0439	0.0531

Tableau R-14 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	OBD.96-51													
	5D-C6	6A-C1	6A-C2	6A-C3	6A-C4	6A-C5	6A-C6	6A-C7	6B-C1	6B-C2	6B-C3	6B-C4	6B-C5	6B-C6
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.069	n.d.	0.047	0.031	n.d.	n.d.
MgO	0.013	n.d.	n.d.	0.047	0.035	0.021	0.059	n.d.	0.034	n.d.	0.021	0.024	0.054	0.026
Al ₂ O ₃	0.761	n.d.	n.d.	1.721	1.670	0.016	2.397	0.021	1.574	0.016	1.319	0.080	2.099	0.047
SiO ₂	31.125	32.523	32.484	23.584	23.518	31.456	22.527	32.600	26.260	32.711	23.969	31.377	24.399	31.379
P ₂ O ₅	0.645	n.d.	n.d.	1.695	1.611	n.d.	1.789	n.d.	2.003	n.d.	1.249	0.059	1.748	n.d.
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.141	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	0.605	n.d.	n.d.	1.928	1.318	0.394	1.874	n.d.	1.090	n.d.	0.951	0.293	1.739	0.339
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	0.182	0.156	n.d.	0.154	n.d.	0.192	n.d.	0.159	n.d.	0.246	n.d.
MnO	0.123	0.046	n.d.	0.615	0.421	n.d.	0.662	n.d.	0.691	n.d.	0.280	n.d.	0.629	n.d.
FeO	0.529	n.d.	0.057	1.263	1.171	0.929	1.442	0.071	0.747	0.095	0.879	0.888	1.287	0.870
Rb ₂ O	0.116	0.058	0.136	0.119	0.122	0.109	0.124	0.122	0.070	0.085	0.091	0.075	0.117	0.099
Y ₂ O ₃	0.630	0.033	0.066	2.601	1.911	0.093	2.701	0.036	2.214	0.112	1.392	0.236	2.414	0.039
ZrO ₂	60.838	65.212	64.652	49.714	50.059	62.517	47.501	65.393	52.887	65.832	52.787	63.327	51.877	64.032
BaO	0.150	n.d.	n.d.	0.755	0.531	n.d.	0.734	n.d.	0.296	n.d.	0.317	n.d.	0.677	n.d.
Nd ₂ O ₃	0.250	n.d.	n.d.	0.389	0.405	n.d.	0.751	n.d.	0.250	n.d.	0.218	n.d.	0.447	n.d.
Sm ₂ O ₃	0.192	n.d.	n.d.	0.385	0.315	n.d.	0.535	n.d.	0.255	n.d.	0.185	n.d.	0.460	n.d.
Gd ₂ O ₃	0.293	n.d.	n.d.	0.570	0.518	n.d.	0.798	n.d.	0.449	n.d.	0.291	n.d.	0.701	n.d.
Yb ₂ O ₃	0.076	n.d.	n.d.	0.386	0.241	0.050	0.385	n.d.	0.307	n.d.	0.197	n.d.	0.303	n.d.
HfO ₂	1.273	0.939	1.571	1.149	1.261	1.437	1.123	1.494	0.903	1.142	0.958	1.069	1.064	1.327
PbO	0.209	n.d.	n.d.	0.481	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.057	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	2.371	n.d.	n.d.	2.460	1.770	n.d.	3.938	n.d.	1.217	0.045	1.102	0.073	4.658	0.043
UO ₂	0.146	n.d.	n.d.	0.419	0.414	0.090	0.428	n.d.	0.351	n.d.	0.251	0.081	0.403	0.073
<i>Total</i>	<i>99.57</i>	<i>98.81</i>	<i>98.97</i>	<i>88.84</i>	<i>85.74</i>	<i>97.07</i>	<i>87.47</i>	<i>99.72</i>	<i>91.24</i>	<i>100.02</i>	<i>85.28</i>	<i>97.48</i>	<i>93.17</i>	<i>98.20</i>
Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.05	0.03	n.d.	n.d.
Mg	0.01	n.d.	n.d.	0.04	0.03	0.02	0.05	n.d.	0.03	n.d.	0.02	0.02	0.05	0.02
Al	0.46	n.d.	n.d.	1.19	1.18	0.01	1.68	0.01	1.03	0.01	0.94	0.05	1.39	0.03
Si	16.05	16.75	16.75	13.82	14.13	16.55	13.41	16.70	14.67	16.68	14.44	16.42	13.71	16.36
P	0.28	n.d.	n.d.	0.84	0.82	n.d.	0.90	n.d.	0.95	n.d.	0.64	0.03	0.83	n.d.
S	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0.33	n.d.	n.d.	1.21	0.85	0.22	1.20	n.d.	0.65	n.d.	0.61	0.16	1.05	0.19
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	0.07	n.d.	0.07	n.d.	0.08	n.d.	0.07	n.d.	0.10	n.d.
Mn	0.05	0.02	n.d.	0.30	0.21	n.d.	0.33	n.d.	0.33	n.d.	0.14	n.d.	0.30	n.d.
Fe	0.23	n.d.	0.02	0.62	0.59	0.41	0.72	0.03	0.35	0.04	0.44	0.39	0.60	0.38
Rb	0.04	0.02	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03
Y	0.17	0.01	0.02	0.81	0.61	0.03	0.85	0.01	0.66	0.03	0.45	0.07	0.72	0.01
Zr	15.30	16.38	16.27	14.21	14.68	16.05	13.80	16.34	14.41	16.37	15.51	16.16	14.22	16.28
Ba	0.03	n.d.	n.d.	0.17	0.13	n.d.	0.17	n.d.	0.06	n.d.	0.08	n.d.	0.15	n.d.
Nd	0.05	n.d.	n.d.	0.08	0.09	n.d.	0.16	n.d.	0.05	n.d.	0.05	n.d.	0.09	n.d.
Sm	0.03	n.d.	n.d.	0.08	0.07	n.d.	0.11	n.d.	0.05	n.d.	0.04	n.d.	0.09	n.d.
Gd	0.05	n.d.	n.d.	0.11	0.10	n.d.	0.16	n.d.	0.08	n.d.	0.06	n.d.	0.13	n.d.
Yb	0.01	n.d.	n.d.	0.07	0.04	0.01	0.07	n.d.	0.05	n.d.	0.04	n.d.	0.05	n.d.
Hf	0.19	0.14	0.23	0.19	0.22	0.22	0.19	0.22	0.14	0.17	0.16	0.16	0.17	0.20
Pb	0.0290	n.d.	n.d.	0.0757	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1587	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	0.2778	n.d.	n.d.	0.3277	0.2417	n.d.	0.5329	n.d.	0.1545	0.0052	0.1509	0.0087	0.5948	0.0051
U	0.0167	n.d.	n.d.	0.0546	0.0553	0.0105	0.0566	n.d.	0.0436	n.d.	0.0336	0.0094	0.0503	0.0084

Tableau R-15 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2-273,39													
	6B-C7	2A-C1	2A-C2	2A-C3	2A-C4	2A-C5	2A-C6	2B-C1	2B-C2	2B-C3	2B-C4	2C-C1	2C-C2	2D-C1
Na ₂ O	n.d.	n.d.	0.035	0.050	n.d.	0.049	0.073	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.044	n.d.	n.d.
MgO	0.043	n.d.	0.094	0.033	n.d.	0.039	0.037	0.175	n.d.	0.087	n.d.	0.208	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	1.465	0.057	2.299	1.172	0.018	0.043	0.096	2.257	0.053	2.104	0.023	2.750	0.021	0.012
SiO ₂	31.942	32.464	28.111	30.533	32.619	31.657	32.095	26.488	31.989	26.927	32.518	27.752	32.770	32.721
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	0.725	0.676	n.d.	0.029	n.d.	1.264	n.d.	0.995	n.d.	0.941	n.d.	0.032
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	0.343	0.053	1.133	0.751	0.020	0.429	0.513	1.386	0.028	1.136	n.d.	1.137	n.d.	n.d.
TiO ₂	n.d.	n.d.	0.237	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.273	n.d.	0.262	n.d.	0.214	n.d.	n.d.
MnO	n.d.	n.d.	0.687	0.451	n.d.	n.d.	n.d.	0.842	n.d.	1.098	n.d.	0.596	n.d.	n.d.
FeO	0.947	0.076	0.909	0.801	0.098	0.872	1.000	1.344	n.d.	1.090	n.d.	1.961	n.d.	n.d.
Rb ₂ O	0.097	0.091	0.130	0.110	0.113	0.126	0.129	0.217	0.214	0.162	0.097	0.137	0.127	0.090
Y ₂ O ₃	0.072	0.077	2.522	1.559	0.034	0.078	0.048	3.143	0.114	3.391	0.022	3.395	0.032	0.217
ZrO ₂	64.083	65.312	49.888	59.387	64.732	62.927	63.793	50.391	63.306	49.611	64.831	50.993	64.467	64.803
BaO	n.d.	n.d.	0.272	0.131	n.d.	n.d.	n.d.	0.375	n.d.	0.251	n.d.	0.232	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.153	0.098	n.d.	n.d.	n.d.	0.348	n.d.	0.274	n.d.	0.284	n.d.	n.d.
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.150	0.087	n.d.	n.d.	n.d.	0.193	n.d.	0.181	n.d.	0.168	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.422	0.354	n.d.	n.d.	n.d.	0.519	n.d.	0.495	n.d.	0.463	n.d.	n.d.
Yb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.214	0.148	n.d.	n.d.	n.d.	0.338	n.d.	0.374	n.d.	0.375	n.d.	0.078
HfO ₂	1.360	1.149	1.207	1.196	1.464	1.421	1.488	2.058	2.440	1.483	1.304	1.313	1.470	1.063
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	0.044	n.d.	1.365	0.889	n.d.	n.d.	n.d.	0.955	n.d.	1.321	n.d.	1.061	n.d.	n.d.
UO ₂	0.086	n.d.	0.311	0.338	n.d.	0.131	0.094	0.476	0.048	0.421	0.064	0.348	n.d.	n.d.
Total	98.97	99.22	88.44	97.51	99.08	97.67	99.16	90.61	98.14	89.47	98.84	91.37	98.87	99.01
Na	n.d.	n.d.	0.04	0.05	n.d.	0.05	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.
Mg	0.03	n.d.	0.08	0.03	n.d.	0.03	0.03	0.15	n.d.	0.07	n.d.	0.17	n.d.	n.d.
Al	0.87	0.03	1.51	0.71	0.01	0.03	0.06	1.48	0.03	1.39	0.01	1.75	0.01	0.01
Si	16.13	16.66	15.71	15.82	16.78	16.52	16.48	14.71	16.69	15.13	16.75	15.03	16.86	16.81
P	n.d.	n.d.	0.34	0.30	n.d.	0.01	n.d.	0.59	n.d.	0.47	n.d.	0.43	n.d.	0.01
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0.19	0.03	0.68	0.42	0.01	0.24	0.28	0.82	0.02	0.68	n.d.	0.66	n.d.	n.d.
Ti	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	0.11	n.d.	0.09	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	n.d.	0.32	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	n.d.	0.52	n.d.	0.27	n.d.	n.d.
Fe	0.40	0.03	0.42	0.35	0.04	0.38	0.43	0.62	n.d.	0.51	n.d.	0.88	n.d.	n.d.
Rb	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	0.07	0.06	0.03	0.05	0.04	0.03
Y	0.02	0.02	0.75	0.43	0.01	0.02	0.01	0.93	0.03	1.01	0.01	0.98	0.01	0.06
Zr	15.79	16.35	13.60	15.01	16.24	16.02	15.98	13.66	16.12	13.60	16.29	13.47	16.18	16.24
Ba	n.d.	n.d.	0.06	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	0.06	n.d.	0.05	n.d.	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	0.03	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.06	n.d.	0.06	n.d.	n.d.
Sm	n.d.	n.d.	0.03	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	0.04	n.d.	0.03	n.d.	n.d.
Gd	n.d.	n.d.	0.08	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	0.09	n.d.	0.08	n.d.	n.d.
Yb	n.d.	n.d.	0.04	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	0.06	n.d.	0.06	n.d.	0.01
Hf	0.20	0.17	0.19	0.18	0.21	0.21	0.22	0.33	0.36	0.24	0.19	0.20	0.22	0.16
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	0.0051	n.d.	0.1734	0.1046	n.d.	n.d.	n.d.	0.1206	n.d.	0.1687	n.d.	0.1306	n.d.	n.d.
U	0.0097	n.d.	0.0386	0.0389	n.d.	0.0152	0.0107	0.0588	0.0056	0.0526	0.0073	0.0419	n.d.	n.d.

Tableau R-16 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2-273,39												BA.2-65,34	
	2D-C2	2D-C3	2D-C4	2E-C1	2E-C2	2E-C3	2H-C1	2H-C2	2F-C1	2F-C2	2F-C3	2F-C4	1A-C1	1A-C2
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.028	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	n.d.	n.d.	0.013	0.093	0.096	n.d.	0.079	0.026	0.058	0.081	0.075	0.066	0.078	0.082
Al ₂ O ₃	0.059	n.d.	0.062	2.271	2.297	0.012	2.259	0.425	1.742	2.103	2.214	1.741	2.317	2.502
SiO ₂	32.961	32.443	32.209	27.106	31.774	32.367	26.674	31.253	30.804	26.408	26.635	29.435	24.053	24.448
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	0.935	1.405	n.d.	1.270	0.081	0.594	0.822	0.875	0.552	1.890	1.784
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	0.026	0.023	0.113	1.412	1.472	n.d.	1.696	0.495	1.423	1.630	1.473	1.347	1.578	1.637
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	0.247	0.235	n.d.	0.256	n.d.	n.d.	0.241	0.213	0.181	0.200	0.178
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	1.161	1.079	0.076	0.994	n.d.	0.728	0.889	1.097	0.800	0.942	0.927
FeO	n.d.	n.d.	n.d.	0.678	0.754	n.d.	0.790	0.672	1.001	1.127	0.704	0.708	1.426	1.475
Rb ₂ O	0.102	0.111	0.142	0.123	0.099	0.095	0.147	0.132	0.106	0.132	0.114	0.101	0.123	0.118
Y ₂ O ₃	0.117	0.098	0.024	3.207	2.916	n.d.	2.570	0.334	1.666	2.947	3.138	2.175	4.262	3.987
ZrO ₂	65.398	65.053	64.363	50.025	44.815	64.510	51.835	61.268	59.257	50.582	50.173	56.478	47.564	48.984
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	0.303	0.335	n.d.	0.382	n.d.	0.230	0.350	0.276	0.275	0.638	0.651
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.336	0.291	n.d.	0.249	n.d.	0.205	0.333	0.390	0.276	0.379	0.399
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.187	0.181	n.d.	0.208	0.055	0.156	0.186	0.182	0.142	0.374	0.301
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.521	0.499	n.d.	0.462	n.d.	0.300	0.478	0.490	0.333	0.721	0.591
Yb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.311	0.272	n.d.	0.209	n.d.	0.185	0.296	0.369	0.257	0.487	0.474
HfO ₂	1.230	1.269	1.601	1.118	0.960	1.128	1.410	1.467	1.049	1.122	1.053	0.956	1.117	1.122
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ThO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	1.883	1.181	n.d.	1.193	0.421	2.102	1.862	1.738	2.123	2.402	2.759
UO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	0.332	0.423	n.d.	0.534	0.116	0.158	0.266	0.306	0.226	0.477	0.487
Total	99.83	99.00	98.45	89.89	88.69	98.18	90.88	96.29	99.96	89.67	89.23	96.36	88.63	90.32
Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	n.d.	n.d.	0.01	0.08	0.08	n.d.	0.07	0.02	0.04	0.07	0.06	0.05	0.07	0.07
Al	0.04	n.d.	0.04	1.49	1.45	0.01	1.47	0.26	1.03	1.40	1.47	1.08	1.58	1.67
Si	16.78	16.72	16.67	15.13	17.07	16.77	14.74	16.46	15.54	14.89	15.02	15.47	13.90	13.85
P	n.d.	n.d.	n.d.	0.44	0.64	n.d.	0.59	0.04	0.25	0.39	0.42	0.25	0.92	0.85
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0.01	0.01	0.06	0.84	0.85	n.d.	1.00	0.28	0.77	0.98	0.89	0.76	0.98	0.99
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.09	n.d.	0.11	n.d.	n.d.	0.10	0.09	0.07	0.09	0.08
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	0.55	0.49	0.03	0.46	n.d.	0.31	0.42	0.52	0.36	0.46	0.44
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	0.32	0.34	n.d.	0.36	0.29	0.42	0.53	0.33	0.31	0.69	0.70
Rb	0.03	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04
Y	0.03	0.03	0.01	0.95	0.83	n.d.	0.75	0.09	0.45	0.88	0.94	0.61	1.31	1.20
Zr	16.25	16.35	16.25	13.62	11.75	16.31	13.97	15.74	14.58	13.91	13.80	14.48	13.41	13.53
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.07	n.d.	0.08	n.d.	0.05	0.08	0.06	0.06	0.14	0.14
Nd	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.06	n.d.	0.05	n.d.	0.04	0.07	0.08	0.05	0.08	0.08
Sm	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	0.03	n.d.	0.04	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	0.07	0.06
Gd	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.09	n.d.	0.08	n.d.	0.05	0.09	0.09	0.06	0.14	0.11
Yb	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.04	n.d.	0.04	n.d.	0.03	0.05	0.06	0.04	0.09	0.08
Hf	0.18	0.19	0.24	0.18	0.15	0.17	0.22	0.22	0.15	0.18	0.17	0.14	0.18	0.18
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	n.d.	n.d.	n.d.	0.2388	0.1442	n.d.	0.1498	0.0504	0.2410	0.2385	0.2228	0.2536	0.3155	0.3551
U	n.d.	n.d.	n.d.	0.0412	0.0505	n.d.	0.0656	0.0136	0.0177	0.0333	0.0384	0.0264	0.0613	0.0613

Tableau R-17 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2-65,34									BA.2-CGLT/ARG				
	1A-C3	4A-C1	4A-C2	5A-C1	5A-C2	5A-C3	6A-C1	6A-C2	6A-C3	2A-C1	2A-C2	2A-C3	2A-C4	1A-C1
Na ₂ O	n.d.	n.d.	0.010	0.055	0.039	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.055	n.d.
MgO	0.022	n.d.	0.178	0.050	0.036	0.020	0.082	0.095	0.017	n.d.	0.027	0.077	0.012	n.d.
Al ₂ O ₃	0.013	0.027	2.660	0.567	1.397	0.382	1.903	2.147	0.015	0.010	1.304	2.057	1.383	0.063
SiO ₂	31.895	32.842	17.357	31.594	27.762	31.273	25.127	23.152	32.035	32.320	22.490	22.750	25.459	31.358
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	7.316	0.145	1.443	0.196	1.878	1.929	n.d.	n.d.	2.890	2.677	2.071	0.021
SO ₃	n.d.	n.d.	0.135	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.126	n.d.	n.d.	0.510	n.d.	0.127	n.d.
CaO	0.149	n.d.	3.129	0.482	0.977	0.263	1.591	1.878	0.142	n.d.	1.045	0.841	2.323	0.130
TiO ₂	n.d.	n.d.	0.030	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.184	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	n.d.	0.073	0.622	n.d.	n.d.	0.121	1.302	0.830	n.d.	n.d.	3.145	2.022	0.538	n.d.
FeO	0.953	n.d.	1.147	2.488	1.062	0.533	1.302	1.945	0.822	0.094	2.829	4.324	1.731	0.492
Rb ₂ O	0.120	0.125	0.046	0.131	0.125	0.148	0.107	0.100	0.047	0.110	0.151	0.159	0.133	0.087
Y ₂ O ₃	0.022	0.044	0.953	0.148	1.512	1.173	4.793	4.493	0.033	0.055	9.657	8.205	2.619	0.033
ZrO ₂	64.910	65.345	13.034	62.276	54.705	62.712	47.398	46.724	64.688	64.936	33.227	34.302	44.943	63.502
BaO	n.d.	n.d.	0.197	0.077	0.299	n.d.	0.384	0.781	n.d.	n.d.	0.082	0.103	0.162	n.d.
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.954	n.d.	0.172	0.168	0.288	0.265	n.d.	n.d.	0.271	0.261	0.158	n.d.
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.418	n.d.	0.091	0.057	0.339	0.304	n.d.	n.d.	0.392	0.392	0.162	n.d.
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.439	n.d.	0.183	n.d.	0.770	0.694	n.d.	n.d.	1.644	1.771	0.472	n.d.
Yb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.073	n.d.	0.182	0.129	0.552	0.523	n.d.	n.d.	1.113	1.057	0.343	n.d.
HfO ₂	1.481	1.530	0.123	1.516	1.454	1.498	0.881	0.891	0.850	1.349	0.944	1.016	1.355	1.405
PbO	n.d.	n.d.	0.266	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.042	n.d.	0.332	n.d.
ThO ₂	n.d.	n.d.	30.569	0.158	0.102	0.433	1.814	1.666	n.d.	n.d.	1.777	1.739	0.198	n.d.
UO ₂	0.081	n.d.	2.376	0.093	0.278	0.075	0.281	0.267	0.090	0.048	2.122	2.297	0.448	0.044
Total	99.61	99.96	79.18	99.11	90.35	98.77	88.81	86.75	98.71	98.91	88.33	83.92	83.57	97.07
Na	n.d.	n.d.	0.01	0.05	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.
Mg	0.02	n.d.	0.20	0.04	0.03	0.02	0.07	0.08	0.01	n.d.	0.02	0.07	0.01	n.d.
Al	0.01	0.02	2.30	0.34	0.91	0.23	1.28	1.49	0.01	0.01	0.94	1.48	0.97	0.04
Si	16.41	16.75	12.78	16.15	15.39	16.21	14.36	13.63	16.54	16.69	13.71	13.95	15.13	16.49
P	n.d.	n.d.	4.55	0.06	0.68	0.09	0.91	0.96	n.d.	n.d.	1.49	1.39	1.04	0.01
S	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	0.23	n.d.	0.06	n.d.
Ca	0.08	n.d.	2.47	0.26	0.58	0.15	0.97	1.18	0.08	n.d.	0.68	0.55	1.48	0.07
Ti	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	0.03	0.39	n.d.	n.d.	0.05	0.63	0.41	n.d.	n.d.	1.62	1.05	0.27	n.d.
Fe	0.41	n.d.	0.70	1.06	0.49	0.23	0.62	0.95	0.35	0.04	1.44	2.21	0.86	0.22
Rb	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.02	0.04	0.06	0.06	0.05	0.03
Y	0.01	0.01	0.37	0.04	0.45	0.32	1.45	1.40	0.01	0.02	3.13	2.67	0.83	0.01
Zr	16.29	16.26	4.68	15.52	14.79	15.86	13.22	13.42	16.30	16.35	9.88	10.26	13.03	16.29
Ba	n.d.	n.d.	0.06	0.02	0.06	n.d.	0.09	0.18	n.d.	n.d.	0.02	0.02	0.04	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	0.25	n.d.	0.03	0.03	0.06	0.06	n.d.	n.d.	0.06	0.06	0.03	n.d.
Sm	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	0.02	0.01	0.07	0.06	n.d.	n.d.	0.08	0.08	0.03	n.d.
Gd	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	0.03	n.d.	0.15	0.14	n.d.	n.d.	0.33	0.36	0.09	n.d.
Yb	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.03	0.02	0.10	0.09	n.d.	n.d.	0.21	0.20	0.06	n.d.
Hf	0.22	0.22	0.03	0.22	0.23	0.22	0.14	0.15	0.13	0.20	0.16	0.18	0.23	0.21
Pb	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6625	n.d.	0.0530	n.d.
Th	n.d.	n.d.	5.11	0.0184	0.0128	0.0510	0.2357	0.2230	n.d.	n.d.	0.2462	0.2424	0.0268	n.d.
U	0.0093	n.d.	0.39	0.0106	0.0342	0.0086	0.0357	0.0350	0.0103	0.0055	0.2875	0.3130	0.0592	0.0052

Tableau R-18 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2-CGLT/ARG													
	1A-C2	1A-C3	1A-C4	1B-C1	1B-C2	1B-C3	1B-C4	1C-C1	1C-C3	1C-C4	1C-C5	1C-C6	1E-C1	1E-C2
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.026	0.024	0.025	n.d.	0.022	n.d.
MgO	0.031	0.007	0.021	n.d.	0.008	0.030	n.d.	n.d.	0.025	0.032	n.d.	0.030	0.031	0.038
Al ₂ O ₃	0.992	0.020	1.116	0.039	0.290	1.234	0.025	0.012	1.489	1.518	0.064	1.364	1.423	1.619
SiO ₂	21.958	31.452	24.617	32.268	30.010	23.100	31.238	31.501	26.294	25.245	30.749	23.949	24.278	23.649
P ₂ O ₅	4.214	n.d.	2.715	n.d.	0.128	1.871	n.d.	n.d.	2.521	2.918	0.013	2.331	2.076	3.006
SO ₃	0.178	n.d.	0.347	n.d.	n.d.	0.130	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.496	1.351
CaO	1.327	0.084	1.169	0.024	0.473	1.073	0.126	0.185	2.417	1.565	0.237	0.957	1.679	1.551
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	3.834	n.d.	3.036	n.d.	n.d.	2.525	n.d.	n.d.	0.875	0.946	n.d.	2.835	1.395	1.899
FeO	1.948	0.756	2.003	0.238	1.485	1.563	1.038	0.971	1.763	1.989	1.065	1.758	2.601	2.987
Rb ₂ O	0.141	0.110	0.144	0.117	0.085	0.147	0.126	0.150	0.159	0.153	0.147	0.164	0.122	0.102
Y ₂ O ₃	9.142	0.029	8.943	0.057	0.304	6.739	0.060	0.042	3.270	4.552	0.062	8.306	3.740	6.494
ZrO ₂	33.832	63.582	40.503	64.390	57.952	36.521	63.290	63.461	46.477	42.767	62.323	37.814	29.995	33.134
BaO	0.092	n.d.	0.131	n.d.	n.d.	0.116	n.d.	n.d.	0.201	0.169	n.d.	0.162	0.147	0.114
Nd ₂ O ₃	0.317	n.d.	0.279	n.d.	n.d.	0.196	n.d.	n.d.	0.129	0.669	n.d.	0.329	n.d.	0.183
Sm ₂ O ₃	0.490	n.d.	0.414	n.d.	n.d.	0.298	n.d.	n.d.	0.211	0.440	n.d.	0.407	0.316	0.326
Gd ₂ O ₃	1.866	n.d.	1.596	n.d.	n.d.	1.261	n.d.	n.d.	0.560	0.959	n.d.	1.535	1.448	1.358
Yb ₂ O ₃	1.146	n.d.	1.263	n.d.	0.076	0.920	n.d.	n.d.	0.429	0.586	n.d.	1.121	0.422	0.796
HfO ₂	0.693	1.454	0.916	1.608	1.244	1.209	1.567	1.820	1.560	1.364	1.806	1.213	0.907	0.895
PbO	n.d.	n.d.	1.401	n.d.	0.181	1.304	n.d.	n.d.	0.164	1.014	n.d.	0.189	5.843	5.118
ThO ₂	1.448	n.d.	1.086	n.d.	0.071	1.454	n.d.	n.d.	0.344	0.406	n.d.	1.655	2.114	2.429
UO ₂	1.746	0.074	1.905	0.053	0.192	1.783	0.060	0.100	0.551	0.634	0.080	1.846	1.543	1.511
<i>Total</i>	<i>84.37</i>	<i>97.54</i>	<i>92.47</i>	<i>98.75</i>	<i>92.20</i>	<i>82.21</i>	<i>97.51</i>	<i>98.23</i>	<i>87.92</i>	<i>86.38</i>	<i>96.48</i>	<i>86.57</i>	<i>80.12</i>	<i>86.90</i>
Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.03	0.03	n.d.	0.03	n.d.
Mg	0.03	0.01	0.02	n.d.	0.01	0.03	n.d.	n.d.	0.02	0.03	n.d.	0.03	0.03	0.03
Al	0.72	0.01	0.75	0.02	0.19	0.92	0.02	0.01	0.99	1.04	0.04	0.97	1.08	1.15
Si	13.52	16.51	14.04	16.69	16.49	14.71	16.43	16.46	14.90	14.75	16.36	14.43	15.61	14.23
P	2.19	n.d.	1.31	n.d.	0.06	1.01	n.d.	n.d.	1.21	1.44	0.01	1.19	1.13	1.53
S	0.08	n.d.	0.15	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.72	0.61
Ca	0.88	0.05	0.71	0.01	0.28	0.73	0.07	0.10	1.47	0.98	0.13	0.62	1.16	1.00
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	2.00	n.d.	1.46	n.d.	n.d.	1.36	n.d.	n.d.	0.42	0.47	n.d.	1.44	0.76	0.97
Fe	1.00	0.33	0.95	0.10	0.68	0.83	0.46	0.42	0.83	0.97	0.47	0.88	1.39	1.50
Rb	0.06	0.04	0.05	0.04	0.03	0.06	0.04	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04
Y	2.99	0.01	2.71	0.02	0.09	2.28	0.02	0.01	0.98	1.41	0.02	2.66	1.28	2.07
Zr	10.16	16.28	11.27	16.24	15.54	11.34	16.24	16.17	12.84	12.19	16.17	11.12	9.41	9.73
Ba	0.02	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.04	0.04	n.d.	0.04	0.04	0.03
Nd	0.07	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.03	0.14	n.d.	0.07	n.d.	0.04
Sm	0.10	n.d.	0.08	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	0.04	0.09	n.d.	0.08	0.07	0.07
Gd	0.38	n.d.	0.30	n.d.	n.d.	0.27	n.d.	n.d.	0.11	0.19	n.d.	0.31	0.31	0.27
Yb	0.21	n.d.	0.22	n.d.	0.01	0.18	n.d.	n.d.	0.07	0.10	n.d.	0.21	0.08	0.15
Hf	0.12	0.22	0.15	0.24	0.19	0.22	0.24	0.27	0.25	0.23	0.27	0.21	0.17	0.15
Pb	n.d.	n.d.	0.2148	n.d.	0.0268	0.2231	n.d.	n.d.	0.0250	0.1592	n.d.	0.0307	1.0097	0.8278
Th	0.2026	n.d.	0.1407	n.d.	0.0089	0.2103	n.d.	n.d.	0.0443	0.0539	n.d.	0.2267	0.3089	0.3322
U	0.2389	0.0086	0.2414	0.0061	0.0235	0.2523	0.0070	0.0116	0.0694	0.0823	0.0094	0.2473	0.2204	0.2020

Tableau R-19 : Compositions (% masse d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Echantillons	BA.2-CGLT/ARG			OBD.96-8			
	1E-C3	1F-C1	1F-C2	1A-C1	1A-C2	1A-C3	1A-C4
Na ₂ O	0.026	n.d.	n.d.	n.d.	0.029	0.034	n.d.
MgO	0.034	n.d.	0.029	0.007	0.028	0.026	0.058
Al ₂ O ₃	1.360	0.061	1.337	n.d.	0.172	0.635	3.457
SiO ₂	26.497	31.646	22.439	32.555	31.856	31.073	25.743
P ₂ O ₅	1.879	0.025	1.692	n.d.	0.026	0.067	1.143
SO ₃	0.193	n.d.	0.095	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	1.624	0.010	1.128	n.d.	0.564	0.894	3.528
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.289
MnO	1.376	n.d.	1.622	n.d.	n.d.	n.d.	0.165
FeO	1.833	0.056	1.884	n.d.	0.917	1.036	0.798
Rb ₂ O	0.108	0.075	0.139	0.077	0.109	0.100	0.054
Y ₂ O ₃	3.234	0.173	6.673	0.056	0.053	0.062	0.597
ZrO ₂	46.109	64.119	37.352	65.462	64.023	63.044	46.145
BaO	0.156	n.d.	0.138	n.d.	n.d.	n.d.	0.434
Nd ₂ O ₃	0.170	n.d.	0.279	n.d.	n.d.	n.d.	0.255
Sm ₂ O ₃	0.299	n.d.	0.310	n.d.	n.d.	n.d.	0.149
Gd ₂ O ₃	0.601	n.d.	1.112	n.d.	n.d.	n.d.	0.184
Yb ₂ O ₃	0.468	n.d.	1.010	n.d.	n.d.	n.d.	0.122
HfO ₂	1.022	1.053	1.185	1.166	1.393	1.310	1.138
PbO	8.445	n.d.	0.067	n.d.	0.191	0.126	0.205
ThO ₂	0.886	n.d.	0.962	n.d.	n.d.	0.051	0.727
UO ₂	0.707	n.d.	1.320	n.d.	0.247	0.286	3.722
<i>Total</i>	<i>95.61</i>	<i>97.16</i>	<i>79.41</i>	<i>99.32</i>	<i>99.38</i>	<i>98.05</i>	<i>85.40</i>
Na	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.03	n.d.
Mg	0.03	n.d.	0.03	0.01	0.02	0.02	0.05
Al	0.90	0.04	1.02	n.d.	0.10	0.39	2.33
Si	14.84	16.61	14.59	16.72	16.38	16.09	14.75
P	0.89	0.01	0.93	n.d.	0.01	0.03	0.55
S	0.08	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0.97	0.01	0.79	n.d.	0.31	0.50	2.17
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.12
Mn	0.65	n.d.	0.89	n.d.	n.d.	n.d.	0.08
Fe	0.86	0.02	1.02	n.d.	0.39	0.45	0.38
Rb	0.04	0.03	0.06	0.03	0.04	0.03	0.02
Y	0.96	0.05	2.30	0.02	0.01	0.02	0.18
Zr	12.60	16.42	11.85	16.40	16.05	15.93	12.90
Ba	0.03	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.10
Nd	0.03	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	0.05
Sm	0.06	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
Gd	0.11	n.d.	0.24	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
Yb	0.08	n.d.	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.02
Hf	0.16	0.16	0.22	0.17	0.20	0.19	0.19
Pb	1.2713	n.d.	0.0118	n.d.	0.0264	0.0176	0.0315
Th	0.1128	n.d.	0.1422	n.d.	n.d.	0.0060	0.0946
U	0.0880	n.d.	0.1908	n.d.	0.0282	0.0329	0.4738

Tableau R-20 : Compositions (% massique d'oxydes et % atomiques) des zircons des niveaux riches en minéraux accessoires des grès du FA. n.d. : non détecté. Formules structurales calculées sur la base de 12 Oxygènes.

Label	BA.2-779													
numéro	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1-1	Z1-2	Z1-3	Z2-L1_1	Z2-L1_2	Z2-L1_3	Z2-L1_4	Z2-L1_5	Z3-1	Z3-2
Minéral	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite
Position	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ca-Py
MgO	0.122	0.139	0.118	0.124	0.397	0.347	0.391	0.435	0.406	0.420	0.230	0.227	0.131	0.400
CaO	48.205	48.103	48.336	48.254	47.240	47.497	47.144	47.114	47.101	47.063	47.862	47.942	48.273	47.183
MnO	1.095	1.219	1.043	1.053	1.779	1.604	1.853	1.839	1.833	1.924	1.370	1.316	1.300	1.835
FeO	0.266	0.243	0.197	0.218	0.401	0.301	0.408	0.418	0.431	0.430	0.296	0.282	0.165	0.401
SrO	0.312	0.296	0.297	0.343	0.183	0.247	0.202	0.194	0.220	0.164	0.235	0.224	0.131	0.181
Ca	2.892	2.886	2.900	2.895	2.834	2.850	2.829	2.827	2.826	2.824	2.872	2.877	2.896	2.831
Mg	0.007	0.008	0.007	0.007	0.024	0.021	0.023	0.026	0.024	0.025	0.014	0.014	0.008	0.024
Mn	0.066	0.073	0.063	0.063	0.107	0.096	0.111	0.110	0.110	0.115	0.082	0.079	0.078	0.110
Fe	0.016	0.015	0.012	0.013	0.024	0.018	0.024	0.025	0.026	0.026	0.018	0.017	0.010	0.024
Fe+Mn	0.082	0.088	0.074	0.076	0.131	0.114	0.136	0.135	0.136	0.141	0.100	0.096	0.088	0.134
Sr	0.019	0.018	0.018	0.021	0.011	0.015	0.012	0.012	0.013	0.010	0.014	0.013	0.008	0.011

Label	BA.2-779	OBD.96-2H		OBD.96-24				OBD.96-43				BA80-445	OK157-303	
numéro	Z3-3	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	1	1	2
Minéral	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Dolomite	Dolomite	Dolomite	Dolomite	Dolomite	Calcite massive	Calcite
Position	Fissure Qz- Ca-Py	Fissure Qz- Ga-Ca- Py/Ma	Fissure Qz- Ca-Ga	Fissure Qz- Ca	Fissure Qz- Ca	Fissure Qz- Ca	Fissure Qz- Ca	Fissure Dol.	Fissure Dol.	Ciment Grès FB1	Ciment Grès FB1	Veine Qz- Dol.		
MgO	0.238	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	14.640	15.560	21.341	21.407	21.692	0.078	nd.
CaO	47.908	49.222	49.455	49.110	49.418	49.469	49.569	25.412	25.251	24.386	23.974	25.172	49.245	49.421
MnO	1.372	0.421	0.416	0.417	0.370	0.335	0.225	0.708	0.798	1.457	1.480	1.034	0.360	0.535
FeO	0.251	0.330	0.108	0.442	0.211	0.184	0.186	9.021	8.165	2.801	3.139	2.102	0.314	0.039
SrO	0.226	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Ca	2.874	2.953	2.967	2.947	2.965	2.968	2.974	1.525	1.515	1.463	1.438	1.510	2.955	2.965
Mg	0.014	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.878	0.934	1.280	1.284	1.302	0.005	n.c.
Mn	0.082	0.025	0.025	0.025	0.022	0.020	0.014	0.042	0.048	0.087	0.089	0.062	0.022	0.032
Fe	0.015	0.020	0.006	0.026	0.013	0.011	0.011	0.541	0.490	0.168	0.188	0.126	0.019	0.002
Fe+Mn	0.097	0.045	0.031	0.052	0.035	0.031	0.025	0.584	0.538	0.255	0.277	0.188	0.040	0.034
Sr	0.014	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.

Tableau R-21 : Compositions (% massique d'oxydes) et formules structurales des carbonates des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA et du socle archéen du bassin de Franceville. n.d. : non détecté. n.c. : non calculé.

Label	OK157-303										GR21-524,5			
numéro	L1_1	L1_2	L1_3	L1_4	L1_5	L1_6	L1_7	L1_8	L1_9	L1_10	1	2	3	4
Minéral	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Sidérite/ Ankérite
Position											Fissure du socle	Fissure du socle	Fissure du socle	Fissure du socle
MgO	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	2.106
CaO	49.335	49.461	49.309	49.413	49.368	49.395	49.295	49.365	49.299	49.068	49.929	49.938	49.940	31.646
MnO	0.297	0.488	0.670	0.560	0.609	0.574	0.664	0.520	0.629	0.311	nd.	nd.	nd.	nd.
FeO	0.350	0.034	0.018	0.026	0.014	0.030	0.020	0.114	0.056	0.616	nd.	nd.	nd.	16.005
SrO	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	0.062	0.047	0.207
Ca	2.960	2.968	2.959	2.965	2.962	2.964	2.958	2.962	2.958	2.944	2.996	2.996	2.996	1.899
Mg	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.126
Mn	0.018	0.029	0.040	0.034	0.037	0.034	0.040	0.031	0.038	0.019	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe	0.021	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.007	0.003	0.037	n.c.	n.c.	n.c.	0.960
Fe+Mn	0.039	0.031	0.041	0.035	0.037	0.036	0.041	0.038	0.041	0.056	n.c.	n.c.	n.c.	0.960
Sr	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.004	0.003	0.012

Label	GR21-524,5					OBD.96-39									
numéro	5	6	7	8	9	Z1_1	Z1_2	Z1_3	Z1_4	Z1_6	Z1_7	Z1_8	Z1_9	Z1_10	
Minéral	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite rose Petit filonnet Ca	Calcite rose Petit filonnet Ca	Calcite rose Petit filonnet Ca	Calcite rose Petit filonnet Ca	Calcite rose Petit filonnet Ca	Calcite rose Petit filonnet Ca	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose Petit filonnet Ca	
Position	Fissure du socle	Fissure du socle	Fissure du socle	Fissure du socle	Fissure du socle							Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca		
MgO	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	0.082	nd.	0.061	0.091	0.121	0.097	nd.	nd.	0.083	
CaO	49.725	49.820	49.858	49.604	49.800	49.197	49.089	49.149	48.630	49.007	49.258	49.031	49.351	48.683	
MnO	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	0.520	0.769	0.604	0.847	0.603	0.473	0.738	0.453	1.071	
FeO	nd.	nd.	nd.	nd.	0.161	0.188	0.103	0.177	0.422	0.247	0.155	0.180	0.191	0.158	
SrO	0.255	0.179	0.129	0.341	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	
Ca	2.984	2.989	2.992	2.976	2.988	2.952	2.945	2.949	2.918	2.940	2.955	2.942	2.961	2.921	
Mg	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.005	n.c.	0.004	0.005	0.007	0.006	n.c.	n.c.	0.005	
Mn	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.031	0.046	0.036	0.051	0.036	0.028	0.044	0.027	0.064	
Fe	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.010	0.011	0.006	0.011	0.025	0.015	0.009	0.011	0.011	0.009	
Fe+Mn	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.010	0.042	0.052	0.047	0.076	0.051	0.038	0.055	0.039	0.074	
Sr	0.015	0.011	0.008	0.020	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	

Tableau R-22 : Compositions (% massique d'oxydes) et formules structurales des carbonates des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA et du socle archéen du bassin de Franceville. n.d. : non détecté. n.c. : non calculé.

Label	OBD.96-39													
numéro	Z2/1	Z2/2	Z2/3	Z2/4	Z3/1	Z3/2	Z4/1	Z4/2	Z5/1	Z5/2	Z6/1	Z6/2	Z7/1	Z7/2
Minéral	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite rose	Calcite blanche	Calcite blanche
Position	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Gros filonnet Ca	Gros filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Petit filonnet Ca	Filonnet Ca blanche recoupé	Filonnet Ca blanche recoupé
MgO	n.d.	0.095	0.161	0.206	0.054	0.109	0.090	n.d.	n.d.	n.d.	0.057	n.d.	0.129	0.059
CaO	49.224	48.799	49.028	48.895	49.027	48.984	48.788	48.814	49.066	49.208	49.000	48.889	48.709	48.878
MnO	0.557	0.672	0.528	0.632	0.677	0.742	0.982	1.036	0.798	0.653	0.836	0.953	0.894	0.750
FeO	0.194	0.393	0.188	0.218	0.243	0.158	0.123	0.111	0.110	0.114	0.107	0.118	0.262	0.294
SrO	n.d.	0.033	0.075	0.042	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	2.953	2.928	2.942	2.934	2.942	2.939	2.927	2.929	2.944	2.952	2.940	2.933	2.923	2.933
Mg	n.c.	0.006	0.010	0.012	0.003	0.007	0.005	n.c.	n.c.	n.c.	0.003	n.c.	0.008	0.004
Mn	0.033	0.040	0.032	0.038	0.041	0.044	0.059	0.062	0.048	0.039	0.050	0.057	0.054	0.045
Fe	0.012	0.024	0.011	0.013	0.015	0.009	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.016	0.018
Fe+Mn	0.045	0.064	0.043	0.051	0.055	0.054	0.066	0.069	0.054	0.046	0.057	0.064	0.069	0.063
Sr	n.c.	0.002	0.005	0.003	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.

Label	BA.152-65		BA.2-278,2			BA.2-23,1		BA.2-CGLT		BA.2-37,69	BA.143-47,4			
numéro	1	2	1	R-1	R-2	1	2	1	2	1	1	2	3	4
Minéral	Calcite	Calcite	Calcite corrodée	Calcite	Calcite	Dolomite	Dolomite	Calcite	Calcite	Ankérite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite
Position	Ciment Grès FA	Fissure Ca	Fissure Ca	Fissure Ca	Veine Qz-Ca	Ciment Grès FA	Ciment Grès FA	Ciment CGLT	Fissure Ca	Ciment Grès FA	Fissure Chl-Qz-Ca	Fissure Chl-Qz-Ca	Fissure Chl-Qz-Ca	Fissure Chl-Qz-Ca
MgO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24.565	24.754	0.001	0.001	8.487	0.004	0.164	0.219	0.202
CaO	48.957	49.165	49.374	49.227	48.886	24.935	24.491	49.645	49.917	25.984	49.469	48.671	48.103	48.090
MnO	0.408	0.434	0.482	0.588	0.729	0.412	0.740	0.013	n.d.	0.414	0.250	0.152	0.212	0.190
FeO	0.635	0.396	0.143	0.139	0.274	0.088	n.d.	0.272	n.d.	15.056	0.276	0.677	1.012	1.048
SrO	n.d.	n.d.	n.d.	0.030	0.091	n.d.	0.014	0.069	0.082	0.059	n.d.	0.327	0.444	0.470
Ca	2.937	2.950	2.962	2.954	2.933	1.496	1.469	2.979	2.995	1.559	2.968	2.920	2.886	2.885
Mg	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1.474	1.485	n.c.	n.c.	0.509	n.c.	0.010	0.013	0.012
Mn	0.024	0.026	0.029	0.035	0.044	0.025	0.044	0.001	n.c.	0.025	0.015	0.009	0.013	0.011
Fe	0.038	0.024	0.009	0.008	0.016	0.005	n.c.	0.016	n.c.	0.903	0.017	0.041	0.061	0.063
Fe+Mn	0.063	0.050	0.038	0.044	0.060	0.030	0.044	0.017	0.000	0.928	0.032	0.050	0.073	0.074
Sr	n.c.	n.c.	n.c.	0.002	0.005	n.c.	0.001	0.004	0.005	0.004	n.c.	0.020	0.027	0.028

Tableau R-23 : Compositions (% massique d'oxydes) et formules structurales des carbonates des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA et du socle archéen du bassin de Franceville. n.d. : non détecté. n.c. : non calculé.

Label	BA.2-57	BA.111-177			BA.103-42,4		BA.140-183	BA.135-46,85				BA.149-35,69	OBD.96-23	
numéro	1	1	2	3	1	2	1	1	2	3	4	1	1	2
Minéral	Dolomite	Calcite II	Calcite I	Calcite I	Calcite I	Calcite II	Calcite auto	Calcite I micro	Calcite I micro	Calcite II auto	Calcite II auto	Calcite	Calcite	Calcite
Position	Ciment Grès FA	Fissure trans Ca	Fissure Ca	Fissure Ca	Fissure (Qz-Ca)n	Fissure (Qz-Ca)n	Fissure Qz-Ca	Fissure Calmic-Callauto	Fissure Calmic-Callauto	Fissure Calmic-Callauto	Fissure Calmic-Callauto	Fissure Qz-Ca-Dol.	Fissure Ca	Ciment Grès minér. FA
MgO	24.510	n.d.	n.d.	0.103	0.007	0.045	0.116	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.017	n.d.	0.030
CaO	24.706	48.964	49.439	48.846	48.997	49.144	49.084	49.421	49.202	49.058	49.086	48.680	49.376	49.068
MnO	0.741	0.779	0.289	0.541	0.371	0.238	0.285	0.461	0.206	0.496	0.427	0.891	0.148	0.316
FeO	0.035	0.213	0.252	0.504	0.623	0.517	0.321	0.111	0.575	0.432	0.479	0.386	0.476	0.581
SrO	0.006	0.022	n.d.	n.d.	0.002	0.051	0.168	n.d.	0.014	0.000	0.008	0.025	n.d.	n.d.
Ca	1.482	2.938	2.966	2.931	2.940	2.949	2.945	2.965	2.952	2.943	2.945	2.921	2.963	2.944
Mg	1.471	n.c.	n.c.	0.006	n.c.	0.003	0.007	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.001	n.c.	0.002
Mn	0.044	0.047	0.017	0.032	0.022	0.014	0.017	0.028	0.012	0.030	0.026	0.053	0.009	0.019
Fe	0.002	0.013	0.015	0.030	0.037	0.031	0.019	0.007	0.035	0.026	0.029	0.023	0.029	0.035
Fe+Mn	0.047	0.059	0.032	0.063	0.060	0.045	0.036	0.034	0.047	0.056	0.054	0.077	0.037	0.054
Sr	n.c.	0.001	n.c.	n.c.	n.c.	0.003	0.010	n.c.	0.001	n.c.	n.c.	0.002	n.c.	n.c.

Label		OBD.96-10			BAX1-99,4	MAB400,9					MAB198	MAB313	OBD.96-27C	OBD.96-34
numéro	3	1	2	3	1	1	2	3	4	5	1	1	1	1
Minéral	Calcite	Calcite automorphe	Calcite xénomorphe	Calcite automorphe	Calcite	Dolomite	Ankérite	Ankérite	Ankérite	Dolomite	Dolomite	Dolomite	Calcite	Calcite
Position	Ciment Grès minér. FA	Fissure Ca	Fissure Ca	Fissure Ca	Fissure Qz-Ca	Fissure Dol. dans Qz	Corrosion Qz par un ciment I	Corrosion Qz par un ciment II	Corrosion Qz par un ciment I	Ciment poecilitique Grès FA	Ciment poecilitique Grès FA	Ciment poecilitique Grès FA	Fissure Ca-Py	Fissure Ca-MOu
MgO	n.d.	n.d.	0.046	n.d.	0.014	24.783	11.255	19.185	15.516	24.782	24.396	24.416	0.231	n.d.
CaO	49.689	49.738	48.653	49.212	49.397	25.140	24.967	25.210	25.619	25.073	25.558	25.575	49.592	49.258
MnO	0.247	0.195	0.573	0.388	0.537	0.013	0.262	0.474	0.640	0.050	0.026	0.001	0.164	0.599
FeO	0.061	0.048	0.714	0.372	0.052	0.054	13.424	5.096	8.195	0.093	n.d.	0.005	n.d.	0.129
SrO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.089	0.036	0.026	0.002	n.d.	0.003	0.009	n.d.
Ca	2.981	2.984	2.919	2.953	2.964	1.508	1.498	1.513	1.537	1.504	1.533	1.535	2.976	2.955
Mg	n.c.	n.c.	0.003	n.c.	0.001	1.487	0.675	1.151	0.931	1.487	1.464	1.465	0.014	n.c.
Mn	0.015	0.012	0.034	0.023	0.032	0.001	0.016	0.028	0.038	0.003	0.002	n.c.	0.010	0.036
Fe	0.004	0.003	0.043	0.022	0.003	0.003	0.805	0.306	0.492	0.006	n.c.	n.c.	n.c.	0.008
Fe+Mn	0.018	0.015	0.077	0.046	0.035	0.004	0.821	0.334	0.530	0.009	0.002	n.c.	0.010	0.044
Sr	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.005	0.002	0.002	n.c.	n.c.	n.c.	0.001	n.c.

Tableau R-24 : Compositions (% massique d'oxydes) et formules structurales des carbonates des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA et du socle archéen du bassin de Franceville. n.d. : non détecté. n.c. : non calculé.

Label	BA.2-273,9					GR.22-567,3					GR.22-568,1			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	
Minéral	Dolomite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Altitération d'un Quartz	Calcite Ca corrodée par Chl	Calcite Ca corrodée par Chl	Calcite Ca corrodée par Chl	
Position	Dol. Grès FA	Altitération d'un Quartz dans Grès								Altitération d'un Quartz	Calcite Ca corrodée par Chl	Calcite Ca corrodée par Chl	Calcite Ca corrodée par Chl	
MgO	24.637	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	nd.	0.001	0.001	nd.	
CaO	24.719	49.565	49.952	49.681	49.672	49.823	49.506	49.643	49.826	49.823	49.506	49.643	49.826	
MnO	0.544	nd.	0.001	nd.	nd.	0.039	0.015	0.000	0.030	0.039	0.015	0.000	0.030	
FeO	0.090	0.020	nd.	nd.	0.031	0.097	0.025	0.035	0.115	0.097	0.025	0.035	0.115	
SiO	nd.	0.414	0.046	0.318	0.297	0.030	0.454	0.322	0.029	0.030	0.454	0.322	0.029	
Ca	1.483	2.974	2.997	2.981	2.980	2.989	2.970	2.979	2.990	2.989	2.970	2.979	2.990	
Mg	1.478	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
Mn	0.033	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.002	0.001	n.c.	0.002	0.002	0.001	n.c.	0.002	
Fe	0.005	0.001	n.c.	n.c.	0.002	0.006	0.001	0.002	0.007	0.006	0.001	0.002	0.007	
Fe+Mn	0.038	0.001	n.c.	n.c.	0.002	0.008	0.002	0.002	0.009	0.008	0.002	0.002	0.009	
Sr	n.c.	0.025	0.003	0.019	0.018	0.002	0.027	0.019	0.002	0.002	0.027	0.019	0.002	

Tableau R-25 : Compositions (% massique d'oxydes) et formules structurales des carbonates des remplissages fissurés et des phases interstitielles des grès du FA et du socle archéen du bassin de Franceville. n.d. : non détecté. n.c. : non calculé.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)
IDO-820	S1A-11	Remplissage fin orange clair	2640	10350	2080
	S1A-12	Remplissage fin orange clair	1340	9490	1910
	S1A-13	Remplissage fin orange clair	1790	11380	2110
	S1A-14	Calc. orange claire de la veine	840	5060	690
	S1A-15	Calc. orange sombre de la veine	2680	10830	1880
	S1A-21	Transect de la veine principale (500 mic)	2400	7290	940
	S1A-22	Transect de la veine principale (500 mic)	1350	7240	1000
	S1A-23	Transect de la veine principale (500 mic)	3190	11630	2500
	S1A-24	Transect de la veine principale (500 mic)	1800	7680	1650
	S1A-25	Transect de la veine principale (500 mic)	1540	6620	1170
	S1A-26	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	4580	390
	S1A-27	Transect de la veine principale (500 mic)	910	8730	840
	S1A-28	Transect de la veine principale (500 mic)	1880	9400	1980
	S1A-29	Transect de la veine principale (500 mic)	1380	7500	740
	S1A-30	Transect de la veine principale (500 mic)	2230	9650	1950
	S1A-31	Transect de la veine principale (500 mic)	1300	7800	1730
	S1A-32	Transect de la veine principale (500 mic)	2540	8180	1540
	S1A-33	Transect de la veine principale (500 mic)	2550	11290	2320
	S1A-34	Zonage Calc.	2360	9510	1780
	S1A-35	Zonage Calc.	2480	7830	1280
	S1A-36	Zonage Calc.	1770	9460	1500
	S1A-37	Zonage Calc.	2580	10420	1590
	S1A-38	Zonage Calc.	3270	9130	1860
	S1A-39	Zonage Calc.	2380	10890	1840
	S1A-40	Microfilonnet orange-sombre dans la matrice	1570	9500	1640
	S1A-41	Microfilonnet orange-sombre dans la matrice	1380	9030	1480
	S1A-42	Microfilonnet orange-sombre dans la veine	820	3750	310
	S1A-43	Calc. orange sombre de la veine	1050	5770	730
	S1A-44	Remplissage fin orange clair	3180	11440	1950
	S1A-45	Calc. orange claire de la veine	1110	5030	760
	S1A-46	Microfilonnet orange-sombre dans la veine	1320	5920	820
	S1A-60	Transect de la veine principale (500 mic)	3110	11970	2310
	S1A-61	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	4060	720
	S1A-62	Transect de la veine principale (500 mic)	2630	9940	2080
	S1A-63	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	3230	400
	S1A-64	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	6500	1140
	S1A-65	Transect de la veine principale (500 mic)	920	2470	140
	S1A-66	Transect de la veine principale (500 mic)	1760	7800	1440
	S1A-67	Transect de la veine principale (500 mic)	1480	10470	930
	S1A-68	Transect de la veine principale (500 mic)	1910	9530	2320
	S1A-69	Transect de la veine principale (500 mic)	3040	9380	1790
	S1A-70	Transect de la veine principale (500 mic)	2440	6550	1520
	S1A-71	Transect de la veine principale (500 mic)	1920	10710	2050
	S1A-72	Transect de la veine principale (500 mic)	2120	7470	1270
	S1B-11	Transect Intersection	1190	10230	2320
	S1B-12	Transect Intersection	1730	8350	2060
S1B-13	Transect Intersection	1530	8970	1090	
S1B-14	Transect Intersection	1510	7380	850	
S1B-15	Microfilonnet post intersection	1330	5330	910	
S1B-16	Microfilonnet anté intersection	1460	8540	1350	
S1B-21	Transect Microfilonnet (50 mic)	1140	7490	960	
S1B-22	Transect Microfilonnet (50 mic)	1190	7550	930	
S1B-23	Transect Microfilonnet (50 mic)	620	8460	1400	
S1B-24	Transect Microfilonnet (50 mic)	2380	9990	2370	
S1B-25	Transect Microfilonnet (50 mic)	1710	6680	1140	
S1B-26	Transect Microfilonnet (50 mic)	1620	8540	1060	

Tableau R-26 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)
IDO-820	S1B-31	Transect Microfilonnet (50 mic)	4080	13410	2520
	S1B-32	Transect Microfilonnet (50 mic)	3940	11460	2240
	S1B-33	Transect Microfilonnet (50 mic)	2370	7860	1300
	S1B-34	Transect Microfilonnet (50 mic)	2780	11090	2580
	S1B-35	Transect Microfilonnet (50 mic)	2720	9200	1870
	S1B-36	Transect Microfilonnet (50 mic)	2600	11540	2320
	S1B-37	Transect Microfilonnet (50 mic)	3980	11830	2250
	S1B-38	Transect Microfilonnet (50 mic)	2700	7680	1190
	S1B-39	Transect Microfilonnet (50 mic)	2090	6350	590
	S1B-40	Transect Microfilonnet (50 mic)	3880	11180	2790
IDO-3095	S3A-11	Zonage Calc.	n. d.	3610	1860
	S3A-12	Zonage Calc.	1050	3180	1700
	S3A-13	Zonage Calc.	670	3270	2350
	S3A-14	Zonage Calc.	1160	2930	2730
	S3A-15	Zonage Calc.	1760	2920	2510
	S3A-16	Zonage Calc.	1650	2720	2240
	S3A-17	Zonage Calc.	1530	3200	2470
	S3A-18	Zonage Calc.	1270	3530	2450
	S3A-19	Zonage Calc.	560	3270	2420
	S3A-20	Calc. orange sombre de la branche	810	2970	1070
	S3A-21	Calc. orange claire de la branche	n. d.	3030	1550
	S3A-22	Calc. orange sombre de la branche	1510	3290	1480
	S3A-23	Remplissage de bordure de veine	800	4580	2620
	S3A-24	Remplissage de bordure de veine	1960	4720	2850
	S3A-25	Calc. orange claire de la veine	1600	2930	1330
	S3A-30	Calc. orange sombre du remplissage du bord	1290	4710	2710
	S3A-31	Calc. orange claire du remplissage du bord	1430	4740	2860
	S3A-32	Calc. orange claire de la veine	1940	2780	2170
	S3A-33	Calc. orange sombre de la veine	1010	2880	1210
	S3A-34	Calc. orange sombre de la veine	n. d.	2380	1300
	S3A-40	Zonage Calc. (50 mic)	1580	2690	1800
	S3A-41	Zonage Calc. (50 mic)	1560	2160	1180
	S3A-42	Zonage Calc. (50 mic)	1170	2010	1310
	S3A-43	Zonage Calc. (50 mic)	n. d.	3350	1480
	S3A-44	Zonage Calc. (50 mic)	630	2560	1000
	S3A-45	Zonage Calc. (50 mic)	1250	2950	1430
	S3A-46	Zonage Calc. (50 mic)	1490	4780	2290
	S3A-47	Zonage Calc. (50 mic)	n. d.	2810	1080
	S3A-48	Zonage Calc. (50 mic)	1150	2710	920
	S3A-49	Zonage Calc. (50 mic)	n. d.	1380	620
	S3A-50	Transect de la veine principale (200 mic)	700	5710	2050
	S3A-51	Transect de la veine principale (200 mic)	1040	6060	2670
	S3A-52	Transect de la veine principale (200 mic)	1420	4830	2740
	S3A-53	Transect de la veine principale (200 mic)	1330	4730	1490
	S3A-54	Transect de la veine principale (200 mic)	n. d.	4830	1770
S3A-55	Transect de la veine principale (200 mic)	1070	4920	1390	
S3A-56	Transect de la veine principale (200 mic)	810	4570	1620	
S3A-57	Transect de la veine principale (200 mic)	1350	3570	2650	
S3A-58	Transect de la veine principale (200 mic)	570	4140	1220	
S3A-59	Transect de la veine principale (200 mic)	1010	5030	1680	
S3A-60	Transect de la veine principale (200 mic)	n. d.	3500	1150	
S3A-61	Transect de la veine principale (200 mic)	n. d.	3490	1920	
S3A-62	Transect de la veine principale (200 mic)	1590	4060	1510	
S3A-63	Transect de la veine principale (200 mic)	n. d.	3470	1650	
S3A-64	Transect de la veine principale (200 mic)	600	3280	1570	
S3A-65	Transect de la veine principale (200 mic)	n. d.	3290	1500	

Tableau R-27 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)
IDO-3095	S3A-66	Transect de la veine principale (200 mic)	n. d.	2440	1100
IDO-3737	S4A-11	Calc. orange claire du Y	940	5140	2850
	S4A-12	Calc. orange sombre du Y	730	2300	1130
	S4A-13	Calc. jaune	2300	3400	2560
	S4A-14	Calc. orange sombre du Y	800	1930	900
	S4A-20	Transect de la veine principale (300 mic)	n. d.	3780	1260
	S4A-21	Transect de la veine principale (300 mic)	860	2130	2230
	S4A-22	Transect de la veine principale (300 mic)	n. d.	1210	1060
	S4A-23	Transect de la veine principale (300 mic)	1270	1790	1340
	S4A-24	Transect de la veine principale (300 mic)	900	3630	1090
	S4A-25	Transect de la veine principale (300 mic)	1060	2550	1320
	S4A-30	Calc. marron avec Py décalée	n. d.	3970	5290
	S4A-31	Calc. noire décalée	n. d.	930	580
	S4A-32	Calc. noire décalée	n. d.	2010	500
	S4A-33	Calc. orange claire du filonnet postérieur	1130	4280	2550
	S4A-34	Calc. orange sombre du filonnet postérieur	660	1290	270
	S4A-35	Zonage Calc.	890	1840	1250
	S4A-36	Zonage Calc.	n. d.	2120	1180
	S4A-37	Zonage Calc.	n. d.	1030	460
	S4A-38	Zonage Calc.	920	1410	820
	S4A-39	Zonage Calc.	n. d.	930	780
	S4A-40	Zonage Calc.	500	2070	660
S4A-41	Zonage Calc.	n. d.	1410	880	
S4A-42	Zonage Calc.	680	700	260	
S4A-43	Zonage Calc.	n. d.	1180	460	
ID18O-4174	S6A-11	Remplissage fin orange sombre	1170	12950	2820
	S6A-12	Bordure de petits crx de Calc. marron	1190	10080	2250
	S6A-13	Bordure de petits crx de Calc. marron	700	12810	2520
	S6A-14	Calc. orange sombre de la veine	860	5600	1500
	S6A-15	Calc. orange très sombre de la veine	720	8550	1600
	S6A-21	Calc. orange sombre de la veine	1680	4300	1520
	S6A-22	Remplissage fin orange sombre	770	10760	2290
	S6A-23	Filonnet de Calc. marron	n. d.	11320	2830
	S6A-24	Filonnet de Calc. marron	n. d.	11790	2490
	S6A-31	Remplissage fin orange sombre	1030	7530	1410
	S6A-32	Bordure de petits crx de Calc. marron	1620	10510	2390
	S6A-33	Calc. orange sombre de la veine	1240	11290	2880
	S6A-41	Remplissage fin orange sombre	860	8620	1400
	S6A-42	Bordure de petits crx de Calc. marron	n. d.	11130	2450
	S6A-43	Calc. orange sombre de la veine	n. d.	6670	1500
	S6A-51	Remplissage fin orange sombre	n. d.	10710	3110
	S6A-52	Bordure de petits crx de Calc. marron	1580	15950	4340
	S8A-11	Réseau de Microfilonnets oranges	1160	7600	2070
	S8A-12	Remplissage orange sombre	n. d.	7750	800
	S8A-13	Remplissage fin orange sombre	1040	14720	3960
S8A-14	Calc. marron	920	8920	1060	
S8A-21	Réseau de Microfilonnets oranges	n. d.	3750	560	
S8A-22	Remplissage orange sombre	n. d.	3670	1350	
ID18O-6041	S10A-11	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	670	8180	1920
	S10A-12	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1260	11550	2660
	S10A-13	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	950	8080	970
	S10A-14	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	8030	1510
	S10A-15	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	11480	2240
	S10A-16	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	5670	1140
	S10A-17	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	740	5420	560
	S10A-18	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	670	14730	2190

Tableau R-28 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	
ID18O-6041	S10A-19	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	870	11290	2730	
	S10A-20	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	8210	1450	
	S10A-21	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	750	4920	710	
	S10A-22	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1030	11320	2110	
	S10A-23	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	790	10200	2760	
	S10A-24	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1000	5480	960	
	S10A-25	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1110	4800	520	
	S10A-26	Transect à travers les 4 zones (1 mm)	550	8550	1730	
	S10A-31	Remplissage fin orange (zone 3)	1060	11160	2170	
	S10A-41	Réseau de Microfilonnets oranges sombre (zone 2)	n. d.	9970	1890	
	S10A-42	Remplissage fin orange clair (zone 1)	1620	10250	1970	
	S10A-43	Calc. orange sombre (zone 1)	630	10850	2500	
	S10A-51	Remplissage fin orange (zone 1)	n. d.	11830	2560	
	S10A-52	Calc. orange sombre (zone 1)	940	10930	2260	
	S10A-53	Calc. orange (zone 1)	1550	13090	3090	
	S10A-54	Calc. marron (zone 1)	740	8850	2210	
	S10A-61	Remplissage fin orange (zone 1)	740	7960	2400	
	S10A-62	Calc. marron piégée dans la Py	1350	14030	4090	
	S10A-63	Bande de Calc. marron	480	9940	2150	
	S10A-64	Calc. marron	n. d.	10620	2280	
	ID18O-6215	S11A-21	Remplissage marron	1380	10480	2580
		S11A-22	Calc. orange sombre	840	6920	1180
		S11A-23	Calc. orange clair	1230	6540	1240
		S11A-24	Calc. piégée dans la Py	n. d.	8410	1470
S11A-25		Calc. piégée dans la Py	1740	8630	1110	
S11A-11		Remplissage marron	n. d.	8390	3100	
S11A-12		Bordure de petits crx de calc. marron	n. d.	8280	1940	
S11A-13		Calc. orange sombre de la veine	930	8080	860	
S11A-41		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	250	170	
S11A-42		Transect à travers les 4 zones (1 mm)-zone3	n. d.	6060	1030	
S11A-43		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	690	7010	4210	
S11A-44		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	7140	1890	
S11A-45		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	510	5110	1040	
S11A-46		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1080	7420	1280	
S11A-47		Transect à travers les 4 zones (1 mm)-Veine à Ca	n. d.	3250	520	
S11A-48		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	7460	1230	
S11A-49		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1270	7090	1040	
S11A-50		Transect à travers les 4 zones (1 mm)-Ca+Py	560	8150	1240	
S11A-51		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	1320	7710	1360	
S11A-52		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	920	7110	1990	
S11A-53		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	780	6080	1270	
S11A-54		Transect à travers les 4 zones (1 mm)	n. d.	3130	720	
S11A-61		Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	580	8680	3010	
S11A-62		Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	1230	8660	2320	
S11A-63	Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	1100	7650	2380		
S11A-64	Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	630	8600	2480		
S11A-65	Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	n. d.	2990	320		
S11A-66	Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	n. d.	2770	560		
S11A-67	Zonage Cristal triangulaire de Calc. (40 mic)	650	8310	1650		
ID18O-14682	S13A-11	Remplissage orange	2150	2570	3190	
	S13A-12	Remplissage orange sombre	1240	2260	4090	
	S13A-13	Calc. marron	n. d.	3870	1430	
	S13A-14	Grain jaune	1580	3140	4550	
	S13A-15	Calc. zonée magnésienne (coeur dol.) de la matrice	2310	3260	115860	
	S13A-21	Calc. marron	n. d.	6040	1460	
	S13A-22	Microfilonnet orange sombre	n. d.	2400	1090	

Tableau R-29 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)
ID18O-14682	S13A-23	Calc. orange clair transversale	n. d.	5000	1120
	S13A-24	Calc. orange clair transversale	780	3550	1780
	S13A-25	Calc. orange clair transversale	n. d.	262130	2700
	S13A-26	Microfilonnet orange // au litage	840	3560	1860
	S13A-31	Calc. marron du filonnet principal	1140	6920	1830
	S13A-32	Calc. marron d'une digitation latérale du filonnet	n. d.	3090	520
	S13A-33	Calc. orange clair des filonnets transversaux	1250	3220	2560
	S13A-34	Calc. orange clair des filonnets transversaux	n. d.	1910	970
	S13A-35	Calc. orange clair des filonnets transversaux	860	2110	3510
	S13A-36	Calc. orange clair des filonnets transversaux	1030	2380	2350
	S13A-41	Transect de la veine principale (500 mic)	530	7490	2620
	S13A-42	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	1960	270
	S13A-43	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	3920	1320
	S13A-44	Transect de la veine principale (500 mic)	920	5600	1830
	S13A-45	Transect de la veine principale (500 mic)	n. d.	2730	480
	S13B-11	Calc. marron de la veine du bord	n. d.	1910	520
	S13B-12	Calc. marron de la veine du bord	n. d.	6490	2250
	S13B-13	Calc. moins marron de la veine du bord	810	5490	1580
	S13B-14	Calc. orange clair du filonnet transversal	1260	1750	2860
	S13B-15	Calc. orange clair du filonnet transversal	n. d.	1910	680
	S13B-16	Calc. orange clair du filonnet transversal	n. d.	2810	1270
	S13B-17	Calc. orange clair du filonnet transversal	770	3750	2710
	S13B-18	Calc. marron de la veine interne	1200	6850	2080
	S13B-19	Calc. moins marron de la veine interne	970	2780	700
	S13B-20	Calc. zonée magnésienne (coeur dol.) de la matrice	860	6340	97320
	S14A-11	Microfilonnet jaune-orange	n. d.	6630	2240
	S14A-12	Calc. orange sombre	620	8170	3380
	S14A-13	Calc. orange sombre	n. d.	2490	320
	S14A-14	Calc. orange-jaune	n. d.	2930	520
	S14A-15	Calc. orange-jaune	490	6500	2510
	S14A-20	Calc. orange	690	7020	2980
	S14A-21	Calc. orange	n. d.	8420	2180
	S14A-22	Bordure jaune	n. d.	4440	1530
	S14A-23	Microfilonnet jaune	580	5130	1950
	S14A-24	Microfilonnet jaune	n. d.	39930	1590
	S14A-30	Transect d'une fissure (100 mic)	970	7840	2690
S14A-31	Transect d'une fissure (100 mic)	900	6290	1500	
S14A-32	Transect d'une fissure (100 mic)	540	5290	960	
S14A-33	Transect d'une fissure (100 mic)	690	5460	1960	
S14A-34	Transect d'une fissure (100 mic)	n. d.	3840	1150	
S14A-35	Microfilonnet de Calc. marron // litage	630	3050	1700	
S14A-36	Microfilonnet de Calc. marron // litage	500	3800	2190	
ID225-1705	S16A-11	Réseau de microfilonnets oranges	680	6630	3430
	S16A-12	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1350	10270	1360
	S16A-13	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	760	6660	3540
	S16A-14	Filonnet de Calc. orange	1340	6390	1240
	S16A-15	Filonnet de Calc. orange sombre	1950	13400	2700
	S16A-20	Transect d'une fissure (1 mm)	1780	13960	2450
	S16A-21	Transect d'une fissure (1 mm)	1350	6690	980
	S16A-22	Transect d'une fissure (1 mm)	1270	8190	700
	S16A-23	Transect d'une fissure (1 mm)	2040	11340	1500
	S16A-24	Transect d'une fissure (1 mm)	1900	10720	1280
	S16A-30	Réseau de microfilonnets oranges	1810	11040	1920
	S16A-31	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1820	10340	1290
S16A-32	Filonnet de Calc. orange	2380	12260	2380	
ID225-2330	S18A-11	Calc. orange-sombre	2130	15320	3100

Tableau R-30 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)
ID225-2330	S18A-12	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1010	10480	1850
	S18A-13	Calc. orange	n. d.	4970	720
	S18A-14	Calc. orange	1780	14910	2670
	S18A-21	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1310	12030	1880
	S18A-22	Calc. orange/Remplissage	1280	12570	2520
	S18A-23	Calc. orange	2290	14650	3340
	S18A-24	Calc. orange	1290	11320	1880
	S18A-25	Calc. orange	640	6900	1130
	S18A-26	Calc. orange	1870	14680	2840
ID270-1650	S20A-11	Microfilonnet de calc. marron et Py	1180	15610	3670
	S20A-12	Microfilonnet de calc. marron et Py	930	15000	4230
	S20A-13	Calc. orange-sombre	1220	12550	3090
	S20A-14	Calc. orange	n. d.	7410	1120
	S20A-15	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	550	7850	1530
	S20A-16	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1190	9950	1480
	S20A-20	Microfilonnet de calc. marron et Py	830	14430	3100
	S20A-21	Calc. orange-jaune	460	5980	780
	S20A-30	Remplissage fin de Calc. orange-jaune	540	7270	1440
	S20A-31	Calc. orange-sombre	730	11120	2330
	S20A-32	Calc. orange	560	6470	950
	ID270-2569	S22A-11	Calc. orange-sombre	1820	9300
S22A-12		Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1800	15950	3520
S22A-13		Remplissage fin de Calc. orange-jaune	1530	10230	1490
S22A-20		Calc. orange-sombre	950	9410	800
S22A-21		Calc. orange-jaune	1340	6800	1290
S22A-30		Calc. orange-jaune	1610	8860	1320
S22A-31		Calc. orange-sombre	1330	8960	1210
S23A-11		Calc. orange-sombre	1910	10210	1300
S23A-12		Calc. orange	810	4640	690
S23A-13		Réseau de microfilonnets oranges	1720	12150	2650
S23A-20		Calc. orange	1340	8770	1480
S23A-21		Calc. orange	2010	11530	2740
S23A-22		Remplissage interbande	1290	8460	1710
S23A-23		Calc. orange-sombre	2610	14190	3250
S23A-30		Transect du microfilonnet (200 mic)	1490	10330	1740
S23A-31		Transect du microfilonnet (200 mic)	960	6520	920
S23A-32		Transect du microfilonnet (200 mic)	1620	10470	2060
S23A-33		Transect du microfilonnet (200 mic)	1480	9140	2090
S23A-34		Transect du microfilonnet (200 mic)	1460	12530	2370
ID270-3750		S25A-11	Microfilonnet de calc. orange	940	10920
	S25A-12	Bordures jaunes	670	5370	700
	S25A-21	Microfilonnet de calc. orange	1240	14080	2770
	S25A-22	Microfilonnet intersectant le précédent	620	9900	1660
ID315-1800	S26A-11	Remplissage fin de calc. marron en bordure	2790	13610	2330
	S26A-12	Calc. orange-sombre	3590	12700	3090
	S26A-21	Digitations de calc. orange	2580	12130	2500
	S26A-22	Bordure de petits crx de calc. orange-sombre	2400	11260	2450
	S26A-23	Calc. orange	1950	9070	1440
	S26A-24	Calc. orange-sombre	2820	11130	2870
	S26A-31	Transect du filonnet (500 mic)	2230	10660	1860
	S26A-32	Transect du filonnet (500 mic)	2970	10740	2240
	S26A-33	Transect du filonnet (500 mic)	2260	6930	2280
	S26A-34	Transect du filonnet (500 mic)	3070	8910	2230
	S26A-35	Transect du filonnet (500 mic)	4030	13510	2850
S26A-36	Transect du filonnet (500 mic)	2140	11260	2120	
ID315-2743	S28A-11	Zonage cristal de calc.	1740	8230	2810

Tableau R-31 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	Label	Caractéristiques	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)
ID315-2743	S28A-11	Zonage cristal de calc.	520	3290	920
	S28A-12	Remplissage fin de calc. et Py en bordure	560	69390	2210
	S28A-13	Remplissage fin de calc. en bordure	1800	4390	1060
	S28A-21	Calc. orange	2020	6320	2700
	S28A-22	Calc. orange-jaune	2250	7780	2780
	S28A-23	Remplissage fin de calc. jaune-orange en bordure	2310	7370	2720
	S28A-31	Transect du filonnet (300 mic)	1780	6600	2200
	S28A-32	Transect du filonnet (300 mic)	1850	7400	2540
	S28A-33	Transect du filonnet (300 mic)	1830	6510	1930
	S28A-34	Transect du filonnet (300 mic)	2210	8290	2590
	S28A-35	Transect du filonnet (300 mic)	2240	8260	2380
	S29A-11	Calc. orange-jaune	3440	10190	4160
	S29A-12	Calc. orange-sombre	2040	7320	2220
	S29A-13	Remplissage fin de calc. orange-sombre	1820	8230	2140
	S29A-14	Zones jaunes	1600	5480	1290
	S29A-21	Transect du filonnet (500 mic)	1370	5360	1980
	S29A-22	Transect du filonnet (500 mic)	1610	5660	2400
	S29A-23	Transect du filonnet (500 mic)	1710	7830	2830
	S29A-24	Transect du filonnet (500 mic)	1460	5840	1660
	S29A-25	Transect du filonnet (500 mic)	4010	8420	3160
	S29A-26	Transect du filonnet (500 mic)	1950	6690	1480
	S29A-27	Transect du filonnet (500 mic)	1730	5910	1520
	S29A-28	Transect du filonnet (500 mic)	2360	6600	2910

Tableau R-32 : Compositions (ppm) en Mn-Fe-Mg des calcites des remplissages fissuraux des argilites de Tournemire. n.d. : non détecté.

Echantillon	OBD.96-3												
	chlorite de fracture												
Numéro d'analyse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	14	15
FeO	40,093	38,559	40,257	39,538	40,114	39,438	37,776	39,483	39,427	38,345	39,586	38,813	41,099
Na ₂ O	0,004	0,023	0,113	0,092	0,031	0,004	0,166	0,133	0,106	0,16	0,081	0,028	0,105
K ₂ O	0,058	0,07	0,022	0,001	0,025	0,001	0,025	0,061	0,011	0,023	0,095	0,042	0,088
SiO ₂	22,145	22,692	22,819	22,377	22,605	22,085	22,226	22,555	22,531	22,35	22,342	22,465	22,276
MnO	0,001	0,054	0,088	0,125	0,076	0,115	0,116	0,012	0,098	0,115	0,159	0,182	0,177
CaO	0,052	0,081	0,001	0,041	0,093	0,052	0,065	0,048	0,031	0,013	0,063	0,001	0,069
Al ₂ O ₃	21,897	21,304	21,321	21,157	21,434	21,125	20,98	21,747	21,586	21,66	20,827	21,724	21,583
TiO ₂	0,002	0,029	0,027	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,016	0,002	0,002	0,004	0,061
MgO	3,092	3,171	3,212	3,138	3,153	3,079	3,412	2,939	2,897	3,039	2,997	2,981	2,782
Total	87,34	85,98	87,86	86,47	87,53	85,90	84,77	86,98	86,70	85,71	86,15	86,24	88,24
Si	2,56	2,64	2,62	2,61	2,60	2,59	2,63	2,61	2,61	2,61	2,62	2,61	2,56
Al(IV)	1,44	1,36	1,38	1,39	1,40	1,41	1,37	1,39	1,39	1,39	1,38	1,39	1,44
Al	2,98	2,93	2,89	2,91	2,91	2,93	2,92	2,96	2,95	2,98	2,88	2,98	2,93
Al(VI)	1,54	1,57	1,50	1,52	1,52	1,52	1,55	1,57	1,56	1,60	1,50	1,59	1,49
Fe ²⁺	3,87	3,75	3,86	3,85	3,86	3,87	3,72	3,81	3,82	3,74	3,87	3,77	3,95
Mg	0,53	0,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,60	0,51	0,50	0,53	0,52	0,52	0,48
Mn	0,0001	0,0053	0,0086	0,0123	0,0074	0,0114	0,0116	0,0012	0,0096	0,0114	0,0158	0,0179	0,0173
Ca	0,0064	0,0101	0,0001	0,0051	0,0115	0,0065	0,0082	0,0059	0,0039	0,0016	0,0079	0,0001	0,0085
Na	0,0009	0,0052	0,0251	0,0208	0,0069	0,0009	0,0380	0,0298	0,0238	0,0362	0,0184	0,0063	0,0234
K	0,0085	0,0104	0,0032	0,0001	0,0037	0,0001	0,0038	0,0090	0,0016	0,0034	0,0142	0,0062	0,0129
Ti	0,0002	0,0025	0,0023	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0014	0,0002	0,0002	0,0003	0,0053
C.I.= 2(K+Na+Ca)	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,01	0,05
Na/(Na+K)	0,09	0,33	0,89	0,99	0,65	0,86	0,91	0,77	0,94	0,91	0,56	0,50	0,64
2R3+= (Al-(K+Na+2Ca))/2	1,48	1,44	1,43	1,44	1,44	1,46	1,43	1,46	1,46	1,47	1,42	1,48	1,44
3R2=(Fe+Mg+Mn)/3	1,47	1,43	1,47	1,47	1,47	1,47	1,45	1,44	1,44	1,43	1,47	1,43	1,48
M+R3=K+Na+2Ca	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,01	0,05
Fe+Mg	4,40	4,30	4,41	4,39	4,40	4,41	4,33	4,31	4,32	4,27	4,40	4,28	4,42
2-AlVI	0,46	0,43	0,50	0,48	0,48	0,48	0,45	0,43	0,44	0,40	0,50	0,41	0,51
1-MR3	0,98	0,96	0,97	0,97	0,97	0,99	0,94	0,95	0,97	0,96	0,95	0,99	0,95
Si _{(4-x)}}	2,56	2,64	2,62	2,61	2,60	2,59	2,63	2,61	2,61	2,61	2,62	2,61	2,56
Fe ²⁺ /(R2+Fe ²⁺)	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
Fe/(Mg+Fe)	0,88	0,87	0,88	0,88	0,88	0,88	0,86	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,89
T (°K) = -61,92+321,98 Al(IV)	402	375	383	386	387	391	381	387	385	385	382	385	400
T(°C)	129	102	109	113	114	118	107	114	111	112	109	112	127

Tableau R-33 : Compositions et formules structurales des phyllites des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA. Formules structurales calculées sur la base de 14 Oxygènes pour les chlorites, 7 pour les kaolinites et 11 pour les illites.

Echantillon	OBD.96-13		OBD.96-3		OBD.96-3		OBD.96-13			OBD.96-13			
	chlorite fibrorad. frac.		chlorite détritique		illites détritiques		illites détritiques			Kaolinite noire de fracture			
Numéro d'analyse	18	19	11	12	16	17	24	25	26	20	21	22	23
FeO	36,051	37,469	42,006	42,974	1,91	2,365	0,927	0,605	0,799	2,07	2,255	2,069	2,446
Na ₂ O	0,003	0,019	0,004	0,004	0,117	0,29	0,173	0,102	0,183	0,011	0,039	0,002	0,016
K ₂ O	0,001	0,001	0,035	0,018	10,053	10,463	10,308	10,024	9,942	0,235	0,193	0,136	0,32
SiO ₂	23,025	22,814	23,014	22,147	49,554	46,435	48,307	48,169	47,253	35,766	37,434	36,021	36,962
MnO	0,117	0,173	0,001	0,018	0,002	0,002	0,03	0,008	0,002	0,08	0,002	0,002	0,053
CaO	0,028	0,001	0,044	0,018	0,138	0,112	0,063	0,119	0,132	0,156	0,097	0,056	0,068
Al ₂ O ₃	22,673	23,139	20,487	20,708	32,928	33,604	33,95	34,744	33,879	40,099	40,658	41,261	42,493
TiO ₂	0,002	0,002	0,007	0,002	0,03	0,109	0,002	0,002	0,018	0,056	0,002	0,014	0,002
MgO	4,136	4,133	1,576	1,431	0,509	0,372	0,627	0,498	0,445	0,55	0,618	0,582	0,666
Total	86,04	87,75	87,17	87,32	95,24	93,75	94,39	94,27	92,65	79,02	81,30	80,14	83,03
Si	2,63	2,57	2,69	2,61	3,28	3,15	3,22	3,20	3,20	1,72	1,75	1,71	1,70
Al(IV)	1,37	1,43	1,31	1,39	0,72	0,85	0,78	0,80	0,80	2,28	2,25	2,29	2,30
Al	3,05	3,08	2,82	2,87	2,57	2,69	2,67	2,72	2,70	2,27	2,24	2,30	2,30
Al(VI)	1,68	1,65	1,51	1,48	1,84	1,84	1,88	1,92	1,90	0,00	-0,01	0,01	0,00
Fe ²⁺	3,44	3,53	4,10	4,22	0,11	0,13	0,05	0,03	0,05	0,08	0,09	0,08	0,09
Mg	0,70	0,69	0,27	0,25	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
Mn	0,0113	0,0165	0,0001	0,0018	0,0001	0,0001	0,0017	0,0004	0,0001	0,0033	0,0001	0,0001	0,0021
Ca	0,0034	0,0001	0,0055	0,0023	0,0098	0,0081	0,0045	0,0085	0,0096	0,0080	0,0049	0,0028	0,0033
Na	0,0007	0,0042	0,0009	0,0009	0,0150	0,0382	0,0223	0,0131	0,0240	0,0010	0,0035	0,0002	0,0014
K	0,0001	0,0001	0,0052	0,0027	0,8478	0,9060	0,8757	0,8492	0,8589	0,0144	0,0115	0,0082	0,0187
Ti	0,0002	0,0002	0,0006	0,0002	0,0015	0,0056	0,0001	0,0001	0,0009	0,0020	0,0001	0,0005	0,0001
C.I.= 2(K+Na+Ca)	0,01	0,00	0,02	0,01	0,88	0,96	0,91	0,88	0,90	0,03	0,02	0,01	0,03
Na/Na+K	0,82	0,97	0,15	0,25	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,07	0,23	0,02	0,07
2R3+= (Al-(K+Na+2Ca))/2	1,52	1,54	1,40	1,43	0,84	0,86	0,88	0,92	0,90	1,12	1,11	1,15	1,14
3R2=(Fe+Mg+Mn)/3	1,38	1,41	1,46	1,49	0,05	0,06	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05
M+R3=K+Na+2Ca	0,01	0,00	0,02	0,01	0,88	0,96	0,91	0,88	0,90	0,03	0,02	0,01	0,03
Fe+Mg	4,14	4,22	4,37	4,47	0,16	0,17	0,11	0,08	0,09	0,12	0,13	0,12	0,14
2-AlVI	0,32	0,35	0,49	0,52	0,16	0,16	0,12	0,08	0,10	2,00	2,01	1,99	2,00
1-MR3	0,99	1,00	0,98	0,99	0,12	0,04	0,09	0,12	0,10	0,97	0,98	0,99	0,97
Si _{(4-x)}}	2,63	2,57	2,69	2,61									
Fe ²⁺ /(R2+Fe ²⁺)	0,88	0,88	0,89	0,89									
Fe/(Mg+Fe)	0,83	0,84	0,94	0,94									
T (°K) = -61,92+321,98 Al(IV)	379	398	360	387									
T(°C)	106	124	87	114									

Tableau R-34 : Compositions et formules structurales des phyllites des remplissages fissuraux et des phases interstitielles des grès du FA. Formules structurales calculées sur la base de 14 Oxygènes pour les chlorites, 7 pour les kaolinites et 11 pour les illites.

II: Analyses chimiques globales ICP-AES et –MS

Echantillons de Roche	Grès FA	Grès FA	Grès FA	Grès FA	Grès FA	Grès FA
	BA.2-22,95	BA.2-65,34	BA.2-273,39	BA.2-400,23	BA.2-570,57	BA.2-cglt
SiO ₂	91.89	92.72	90.00	84.85	90.23	70.96
Al ₂ O ₃	4.61	3.98	4.38	6.68	4.33	4.52
CaO	0.03	0.06	0.19	0.02	traces	4.06
Fe ₂ O ₃	0.24	1.05	0.51	2.39	2.39	11.55
K ₂ O	0.79	0.91	1.52	2.77	1.74	0.69
MgO	0.11	0.22	0.32	0.25	0.16	0.53
TiO ₂	0.19	0.07	0.33	0.30	0.08	0.07
P ₂ O ₅	0.05	0.03	0.04	0.05	traces	0.18
Na ₂ O	0.94	0.29	0.60	0.54	0.02	traces
MnO	traces	traces	traces	traces	traces	0.04
Perte au feu	0.80	0.83	0.94	1.01	1.03	6.52
Total	99.65	100.16	98.82	98.86	99.97	99.12
As	0.18	0.82	0.26	0.28	0.05	0.24
Ba	217.35	352.70	426.73	833.66	368.56	55.61
Be	0.00	0.26	0.35	0.54	traces	traces
Bi	n.d.	0.15	traces	1.11	traces	traces
Cd	0.45	0.18	0.74	0.64	n.d.	n.d.
Co	n.d.	3.57	1.08	3.26	1.08	28.91
Cr	13.11	2.66	4.05	13.41	7.17	31.17
Cs	0.24	0.72	0.65	0.62	0.26	0.84
Cu	14.77	11.33	6.40	143.66	9.54	1012.72
Ga	5.33	8.70	6.06	8.11	5.56	7.66
Ge	0.57	0.90	0.73	0.61	0.53	0.65
Hf	15.05	7.26	78.69	25.28	6.40	2.05
In	traces	traces	traces	traces	traces	traces
La	16.13	86.33	188.66	51.43	48.87	15.71
Ce	30.84	159.12	334.34	94.89	87.14	25.50
Pr	3.12	16.92	37.53	9.88	9.58	3.22
Nd	11.89	57.55	131.34	33.00	32.33	12.23
Sm	1.96	8.84	22.04	5.34	4.62	2.31
Eu	0.28	1.01	1.80	1.13	0.47	0.52
Gd	1.53	5.81	16.22	4.15	3.31	3.31
Tb	0.18	0.67	1.99	0.60	0.34	0.50
Dy	1.12	3.02	9.52	3.48	1.51	2.87
Ho	0.20	0.41	1.72	0.68	0.22	0.68
Er	0.70	1.09	4.20	1.79	0.58	1.40
Tm	0.11	0.11	0.58	0.27	0.07	0.21
Yb	0.72	0.71	3.83	1.99	0.50	1.15
Lu	0.12	0.11	0.74	0.32	0.08	0.20
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	0.59	n.d.	0.67
Nb	2.71	1.67	6.83	8.35	2.57	0.95
Ni	1.02	4.83	2.76	6.45	3.64	124.96
Pb	13.18	187.35	32.38	221.13	1556.00	237.30
Rb	22.16	27.14	33.87	73.39	38.71	17.00
Sb	traces	traces	traces	traces	traces	traces
Sn	traces	traces	traces	traces	traces	traces
Sr	22.69	29.12	42.13	81.76	25.85	353.23
Ta	0.27	0.70	1.43	1.24	0.41	0.12
Th	26.65	124.36	266.17	72.91	73.21	2.87
U	3.53	2.50	10.11	4.19	2.26	5.41
V	47.22	22.85	9.43	9.33	25.42	114.22
W	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	n.d.	1.57
Y	6.90	12.40	46.23	20.54	5.64	22.52
Zn	3.55	9.98	9.52	24.11	10.68	101.12
Zr	542.48	287.70	2950.00	866.90	226.34	77.38

Tableau R-35 : Compositions en éléments majeurs (% massique d'oxydes) et en traces (en ppm) des plutonites du socle, grès et pélites des différentes formations sédimentaires du bassin de Franceville.

Echantillons de Roche	Grès FB2 OBD.96-48	Pélites FB OBD.96-25	Grès FB1 OBD.96-43	Grès noir FA OBD.96-26b	Grès noir FA OBD.96-85	Grès noir FA OBD.96-8N1
SiO ₂	94.54	57.16	66.01	96.24	54.87	74.63
Al ₂ O ₃	2.83	24.80	6.52	0.91	11.91	9.32
CaO	traces	0.02	6.05	0.21	13.05	5.02
Fe ₂ O ₃	0.31	5.94	4.95	0.40	2.1	0.97
K ₂ O	0.77	5.44	0.91	0.16	2.95	2.33
MgO	0.15	1.01	4.27	0.10	0.19	0.29
TiO ₂	traces	0.66	0.11	traces	0.36	0.1
P ₂ O ₅	traces	0.06	0.06	traces	0.12	0.03
Na ₂ O	traces	0.55	0.18	traces	0.28	0.21
MnO	traces	traces	0.15	traces	0.16	0.07
Perte au feu	0.95	4.61	10.51	1.53	13.63	6.58
Total	99.55	100.25	99.72	99.55	99.62	99.55
As	0.25	0.15	0.38	1.15	1.69	1.00
Ba	300.00	1715.00	457.00	128.00	808.28	577.56
Be	0.25	2.12	0.34	1.83	3.10	2.79
Bi	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	traces	traces
Cd	n.d.	traces	0.27	traces	traces	traces
Co	n.d.	10.10	7.51	1.08	3.18	1.43
Cr	6.15	29.80	23.00	4.13	33.47	19.41
Cs	0.58	6.66	1.21	0.54	4.90	2.09
Cu	3.20	22.40	9.50	22.10	9.48	4.91
Ga	3.26	33.10	6.84	1.85	14.90	11.98
Ge	0.75	1.56	0.89	0.94	1.44	1.49
Hf	0.87	3.32	6.94	0.85	5.17	2.86
In	traces	traces	traces	traces	traces	traces
La	1.44	61.61	13.86	2.16	29.05	10.28
Ce	2.78	125.20	29.54	3.17	47.12	16.29
Pr	0.24	12.53	2.85	0.27	3.76	1.55
Nd	0.78	44.85	10.77	0.85	12.75	5.44
Sm	0.15	6.61	2.03	0.14	2.19	1.06
Eu	0.10	1.52	0.58	0.06	0.63	0.21
Gd	n.d.	4.34	1.92	0.12	1.44	0.56
Tb	0.02	0.52	0.34	n.d.	0.19	0.08
Dy	0.10	2.56	2.00	0.09	0.90	0.43
Ho	0.02	0.40	0.42	n.d.	0.16	0.07
Er	0.06	1.00	1.01	0.04	0.38	0.15
Tm	n.d.	0.15	0.15	n.d.	0.05	0.06
Yb	n.d.	0.88	0.87	n.d.	0.43	0.21
Lu	0.01	0.14	0.15	0.01	0.08	0.06
Mo	traces	n.d.	n.d.	5.97	0.29	traces
Nb	0.34	10.13	1.38	0.05	4.87	1.34
Ni	3.90	32.70	17.70	2.10	9.36	5.73
Pb	2.90	109.00	9.42	558.00	740.87	199.01
Rb	17.99	180.90	32.24	9.86	87.37	63.92
Sb	traces	traces	traces	traces	traces	traces
Sn	0.36	1.64	0.72	traces	1.23	0.56
Sr	5.02	134.00	72.90	11.20	132.69	52.56
Ta	n.d.	0.78	0.14	n.d.	0.40	0.13
Th	0.57	13.29	9.99	1.01	14.43	5.49
U	0.90	2.23	3.18	683.80	1466.97	452.71
V	2.51	156.00	27.00	422.00	399.87	282.55
W	0.26	0.42	0.10	0.12	0.21	n.d.
Y	0.66	10.10	12.90	0.74	4.27	1.61
Zn	3.62	56.40	27.90	3.43	32.37	16.60
Zr	39.30	133.00	285.00	36.90	211.75	119.33

Tableau R-36 : Compositions en éléments majeurs(%massique d'oxydes) et en traces (en ppm) des plutonites du socle, grès et pélites des différentes formations sédimentaires du bassin de Franceville.

Echantillons de Roche	Grès noir	Conglomérat at du mur	Socle	Socle	Socle	Socle	Socle
	FA OBD.96-8N2	OBD 96-51	GR20-833,93	GR21-524,5	GR22-568,1	GR22-571	BA.2-955
SiO ₂	54.77	93.80	68.56	68.60	62.75	68.28	65.76
Al ₂ O ₃	13.18	1.66	16.58	15.02	15.68	17.24	19.34
CaO	12.33	0.07	1.67	2.39	2.91	1.36	0.08
Fe ₂ O ₃	2.14	1.69	2.70	1.74	5.62	1.46	4.22
K ₂ O	3.3	0.09	1.23	3.58	1.01	3.91	5.46
MgO	0.27	0.27	1.20	0.92	2.42	0.45	0.54
TiO ₂	0.32	0.63	0.27	0.18	0.52	0.54	0.55
P ₂ O ₅	0.1	0.27	0.05	0.07	0.25	0.18	0.06
Na ₂ O	0.24	0.04	5.77	4.75	5.41	4.77	0.08
MnO	0.14	traces	traces	traces	0.07	traces	traces
Perte au feu	13.32	0.80	1.70	2.36	3.10	1.52	3.45
Total	100.11	99.32	99.74	99.62	99.74	100.01	99.55
As	0.87	6.34	n.d.	n.d.	0.11	0.28	n.d.
Ba	894.18	101.96	525.00	1360.00	454.00	1429.00	1697.00
Be	2.17	0.86	0.95	0.94	1.09	0.98	1.22
Bi	traces	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	traces	0.96	traces	traces	traces	traces	traces
Co	2.83	4.80	5.27	4.88	13.60	17.20	16.80
Cr	34.64	71.49	9.50	25.20	69.00	66.10	11.40
Cs	5.15	0.19	0.78	0.71	0.83	3.15	6.12
Cu	4.83	27.82	8.60	10.50	38.20	24.40	5.40
Ga	16.28	7.85	20.50	17.60	22.50	22.30	24.20
Ge	1.53	1.69	0.51	0.56	0.83	0.72	0.56
Hf	5.70	46.34	0.05	2.26	3.96	4.23	5.18
In	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces
La	25.41	713.05	6.77	11.87	59.96	41.95	21.74
Ce	46.34	1243.87	11.34	24.62	115.10	88.11	38.53
Pr	4.07	146.10	1.13	2.44	11.62	9.36	3.71
Nd	12.59	515.59	3.98	9.07	43.11	35.45	12.47
Sm	2.11	73.46	0.69	1.57	6.95	5.90	2.16
Eu	0.58	4.31	0.43	0.63	1.50	2.35	0.64
Gd	1.50	49.08	0.73	1.25	4.35	3.67	1.57
Tb	0.21	5.50	0.10	0.15	0.55	0.38	0.22
Dy	0.89	22.29	0.51	0.72	2.53	1.50	1.29
Ho	0.18	2.59	0.10	0.14	0.45	0.22	0.24
Er	0.30	6.37	0.25	0.36	1.14	0.54	0.59
Tm	0.06	0.57	0.03	0.06	0.16	0.07	0.09
Yb	0.40	4.03	0.17	0.34	1.04	0.48	0.59
Lu	0.08	0.57	0.02	0.05	0.17	n.d.	0.10
Mo	0.56	0.78	0.38	n.d.	traces	0.23	n.d.
Nb	4.10	13.46	3.25	3.75	6.10	4.76	6.67
Ni	13.93	8.51	11.50	17.20	43.60	52.90	55.00
Pb	651.11	703.33	4.86	13.10	6.70	8.35	9.87
Rb	103.55	3.89	43.73	91.96	38.40	165.60	158.50
Sb	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces
Sn	0.54	0.64	1.02	0.62	1.21	1.08	0.91
Sr	139.38	169.38	404.00	516.00	493.00	504.00	228.00
Ta	0.37	3.75	0.26	0.29	0.35	0.35	0.35
Th	17.08	904.76	1.33	4.40	8.81	10.31	14.47
U	1394.43	24.47	0.28	1.12	1.66	5.04	4.10
V	456.32	121.21	18.20	26.50	64.20	87.20	72.90
W	0.15	0.26	n.d.	n.d.	0.12	0.18	0.66
Y	4.65	69.06	3.62	4.12	12.20	6.66	8.06
Zn	22.93	22.58	43.70	28.20	80.00	22.60	56.50
Zr	229.85	1400.42	2.43	85.30	173.00	183.00	217.00

Tableau R-37 : Compositions en éléments majeurs(%massique d'oxydes) et en traces (en ppm) des plutonites du socle, grès et pélites des différentes formations sédimentaires du bassin de Franceville.

Esquilles de calcite Position stratigraphique (m/tunnel)	ID0-3737	ID315-(ET)2743	ID315-(ES)2743	ID315-1800	ID0-820	ID270-1650	ID270-2569	ID225-1705	ID180-4174	ID180-6215	GO1510A	GO1560G	GO755
	37,37	14,55	14,44	9,45	8,2	0	0	-8,95	-41,74	-62,15	0	0	0
Fe	2210	6961	11986	10993	8644	10331	9921	9838	9291	7180			
Mg	1320	2313	2237	2355	1537	2156	1756	1905	2001	1673			
Mn	698	2092	1759	2736	2030	769	1521	1572	813	830			
Sr	201,77	196,44	197,06	359,18	259,88	460,46	430,09	350,28	192,91	527,22	251,48	244,60	342,49
Zn	8,70	5,79	138,61	7,41	2,42	8,72	2,07	15,19	14,80	12,95			
Y	4,36	4,97	5,62	5,93	2,95	4,47	6,61	3,18	0,92	11,12	2,53	1,38	3,21
Sn	4,43	2,67	5,15	4,10	2,44	4,43	2,02	4,34	3,56	3,61			
Cu	2,39	2,39	2,68	2,68	1,53	2,79	1,86	2,35	3,17	4,63			
Cs	0,03	0,02	0,04	0,04	n.d.	0,09	n.d.	0,01	n.d.	0,008			
La	1,47	2,17	2,46	2,11	0,99	1,37	2,13	0,67	0,41	4,68	0,40	0,26	0,91
Ce	3,05	3,67	4,22	3,80	2,26	2,72	3,69	1,33	0,87	6,42	0,68	0,51	1,41
Pr	0,38	0,39	0,49	0,38	0,33	0,28	0,43	0,16	0,07	0,87	0,09	0,07	0,16
Nd	1,48	1,64	2,13	2,33	1,32	1,73	1,85	0,65	0,76	3,30	0,44	0,32	0,75
Sm	0,24	0,42	0,48	0,37	0,44	0,39	0,46	0,26	0,16	0,80	0,10	0,07	0,17
Eu	0,05	0,13	0,10	0,16	0,11	0,09	0,14	0,06	0,05	0,20	0,03	0,02	0,05
Gd	0,35	0,41	0,80	0,34	0,27	0,48	0,64	0,24	0,05	0,88	0,15	0,09	0,23
Tb	0,11	0,12	0,13	0,12	0,09	0,11	0,15	0,06	0,02	0,20	0,03	0,02	0,04
Dy	0,84	0,55	1,04	1,01	0,53	0,52	0,82	0,38	0,13	1,44	0,21	0,11	0,27
Ho	0,17	0,23	0,23	0,24	0,10	0,13	0,28	0,13	0,03	0,33	0,05	0,03	0,07
Er	0,46	0,78	0,80	0,66	0,31	0,45	0,61	0,31	0,08	1,15	0,18	0,08	0,21
Tm	0,10	0,13	0,08	0,10	0,05	0,06	0,09	0,04	0,02	0,19	0,03	0,01	0,03
Yb	0,81	0,69	0,90	0,82	0,30	0,34	0,61	0,26	0,04	1,18	0,15	0,07	0,18
Lu	0,10	0,16	0,12	0,13	0,03	0,09	0,10	0,06	0,02	0,12	0,02	0,01	0,03
Rb	0,31	0,16	0,58	0,43	0,11	0,39	0,06	0,16	0,20	0,27	0,04	0,14	0,23
Nb	0,42	0,42	0,39	0,38	0,38	0,39	0,36	0,34	0,34	0,34			
Zr	0,14	0,09	0,06	0,11	0,05	0,22	0,09	0,11	0,08	0,10			
Sb	0,65	0,04	0,01	0,08	n.d.	0,02	0,01	0,06	0,01	0,01			
Mo	0,12	0,51	0,00	0,82	0,13	0,33	1,14	0,11	0,36	n.d.			
Ba	1,00	1,00	4,39	2,25	0,39	3,06	2,00	1,48	0,54	1,01			
Bi	0,12	0,08	0,05	0,05	0,03	0,07	0,05	0,04	0,08	0,07			
Pb	1,80	3,13	1,77	1,99	0,65	2,11	1,15	1,91	1,45	1,39	0,09	0,06	0,06
Th	0,10	0,02	0,09	0,11	0,01	0,10	0,05	0,06	0,05	0,04	0,01	0,02	0,04
U	0,02	0,15	0,02	0,01	n.d.	n.d.	2,54	0,17	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,02

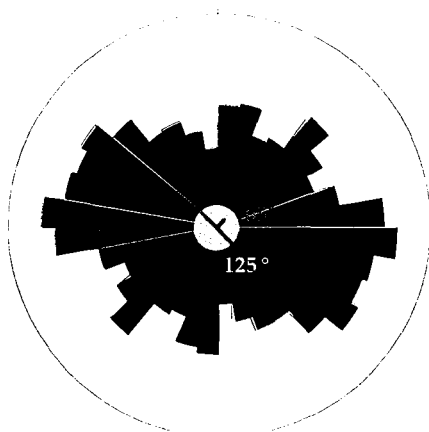
Tableau R-38 : Compositions (ppm) en éléments majeurs et en traces des calcites de fractures de Tournemire.

Echantillons de Roche	ID0-3737	ID0-3095	ID315-2743	ID315-1800	ID270-3750	ID270-2569	ID270-1650	ID225-1705	ID225-2330	ID180-4174	ID180-6041	ID180-6215
Position stratigraphique (m/tunnel)	37,37	30,95	14,45	9,46	0	0	0	-8,96	-16,48	-41,74	-60,41	-62,15
CO ₂ total	22,71	16,85	11,18	15,32	9,15	11,37	10,64	10,87	17,89	10,75	11,50	10,94
C organique	0,50	0,77	0,95	0,79	1,05	0,95	1,06	1,07	0,80	1,22	1,36	1,45
S total	1,13	1,72	1,56	1,57	1,29	1,31	1,45	1,27	1,10	1,09	1,07	0,96
SiO ₂	33,05	39,72	48,10	41,72	50,60	48,10	48,82	47,19	37,92	47,37	46,35	48,00
Al ₂ O ₃	8,39	12,96	15,92	13,91	17,53	15,81	16,82	17,63	13,79	18,34	18,56	19,02
CaO	26,25	14,09	10,12	15,65	6,76	9,88	8,41	8,53	11,81	7,57	8,04	7,21
Fe ₂ O ₃	3,16	5,66	4,98	5,00	5,43	5,17	5,44	5,55	6,37	5,40	5,33	4,81
K ₂ O	1,97	2,73	3,36	2,82	3,41	3,10	3,26	3,21	2,44	3,06	3,02	3,11
MgO	1,68	3,78	1,69	1,68	1,83	1,71	1,79	1,90	5,26	1,91	1,86	1,79
TiO ₂	0,46	0,70	0,83	0,72	0,90	0,83	0,87	0,90	0,69	0,91	0,90	0,92
P ₂ O ₅	0,22	0,25	0,29	0,26	0,28	0,22	0,22	0,21	0,21	0,25	0,27	0,24
Na ₂ O	0,08	0,13	0,18	0,18	0,22	0,20	0,20	0,21	0,22	0,30	0,26	0,25
MnO	0,03	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,02
Perte au feu	24,48	19,40	14,23	18,02	12,77	14,51	13,82	14,40	21,02	14,60	15,13	14,39
Total	99,77	99,46	99,74	100,00	99,76	99,56	99,68	99,76	99,79	99,74	99,75	99,76
Sr	228	206	232	269	220	226	219	236	214	364	406	356
Ba	163	220	277	236	295	262	278	261	225	281	251	274
Zr	162	185	211	187	220	203	211	181	157	190	165	171
Cr	67	92	115	101	122	111	113	119	95	121	119	127
Rb	64	91	117	101	127	110	116	118	92	121	118	127
V	59	87	113	97	114	100	106	114	91	118	117	121
Zn	29,30	37,40	60,90	42,50	70,50	56,00	79,80	91,90	67,60	67,40	66,80	77,50
Ni	33,30	45,50	50,90	48,00	49,70	48,10	51,20	53,10	39,10	50,30	50,60	54,10
Y	21,20	22,80	27,90	27,40	28,90	24,40	26,60	24,10	21,90	27,00	25,80	26,70
Ga	11,40	16,60	21,70	19,40	24,20	20,40	21,90	22,40	18,70	23,60	22,90	24,90
Cu	9,29	14,70	16,00	16,50	17,00	15,60	16,80	18,30	12,70	17,50	17,70	18,90
Nb	8,24	12,30	15,25	13,54	16,72	14,66	15,72	15,80	12,85	16,19	15,15	16,36
Co	8,32	12,50	15,60	13,50	14,30	13,70	14,20	14,40	10,50	13,80	13,00	13,20
As	8,12	16,20	11,40	11,70	11,20	8,96	12,20	9,87	7,32	9,25	9,57	6,74
Cs	3,54	5,45	7,03	6,03	7,41	6,35	6,82	6,64	5,03	6,64	6,42	6,96
Hf	4,03	5,00	5,34	4,76	5,74	5,19	5,51	5,07	4,02	5,06	4,54	4,72
Sn	1,27	2,25	2,80	2,50	3,00	2,79	2,94	2,76	2,29	3,04	3,00	3,21
Be	1,37	1,84	2,02	1,59	2,22	1,70	1,84	2,36	1,99	2,40	2,33	2,15
Ge	1,00	1,41	1,92	1,85	2,16	1,81	1,96	1,85	1,41	1,98	1,86	1,99
La	33,15	34,75	42,26	41,64	42,62	40,10	42,31	39,78	34,15	42,82	40,98	43,48
Ce	72,50	73,50	90,07	88,10	89,76	81,51	86,44	78,48	69,24	85,07	81,51	84,53
Pr	7,87	7,96	9,75	9,39	10,26	8,85	9,34	8,80	7,71	9,72	9,35	9,69
Nd	30,64	31,42	38,19	36,69	39,94	33,45	35,49	33,62	28,76	37,75	35,33	37,30
Sm	5,30	5,60	7,30	7,02	7,56	6,20	6,73	5,90	5,39	6,76	6,60	6,74
Eu	1,08	1,22	1,50	1,36	1,56	1,27	1,34	1,20	1,06	1,50	1,34	1,41
Gd	4,42	4,67	5,81	5,50	6,09	5,01	5,46	4,96	4,20	5,52	5,55	5,37
Tb	0,64	0,72	0,88	0,86	0,92	0,76	0,85	0,75	0,67	0,85	0,83	0,84
Dy	3,80	4,12	5,05	4,90	5,52	4,39	4,72	4,30	3,80	4,91	4,71	4,99
Ho	0,78	0,90	1,12	1,06	1,13	0,99	1,02	0,93	0,78	1,07	0,99	0,99
Er	1,73	2,11	2,77	2,59	2,80	2,42	2,54	2,34	1,87	2,51	2,38	2,41
Tm	0,28	0,31	0,40	0,38	0,42	0,37	0,38	0,35	0,29	0,39	0,38	0,37
Yb	2,02	2,26	2,78	2,63	2,86	2,63	2,82	2,44	2,11	2,56	2,47	2,53
Lu	0,32	0,32	0,39	0,37	0,40	0,34	0,38	0,41	0,34	0,43	0,39	0,44
Sb	0,20	0,40	0,31	0,32	0,42	0,35	0,44	0,38	0,33	0,36	0,40	0,42
Bi	0,11	0,21	0,25	0,20	0,24	0,25	0,22	0,23	0,19	0,22	0,23	0,25
Cd	traces	0,13	0,10	0,17	0,10	0,07	0,06	0,10	0,07	0,04	0,03	0,07
In	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,04	0,05	0,05	0,07
Ta	0,71	1,04	1,24	1,10	1,41	1,21	1,33	1,32	1,06	1,40	1,30	1,37
W	0,67	1,03	1,37	1,12	1,47	1,23	1,33	1,39	1,07	1,42	1,45	1,42
Mo	0,41	8,51	0,59	1,77	0,65	1,30	1,72	0,82	0,46	0,52	0,56	0,66
Pb	9,90	15,20	14,80	17,60	19,90	19,20	20,50	17,70	12,40	18,00	18,50	18,40
Th	6,88	9,35	10,86	9,27	11,01	10,21	10,25	10,96	8,65	11,69	11,41	11,03
U	1,47	3,41	2,33	2,34	2,55	2,76	2,77	2,34	1,95	2,50	2,37	2,84

Tableau R-39 : Composition en éléments majeurs et en traces des argilites de Tournemire.

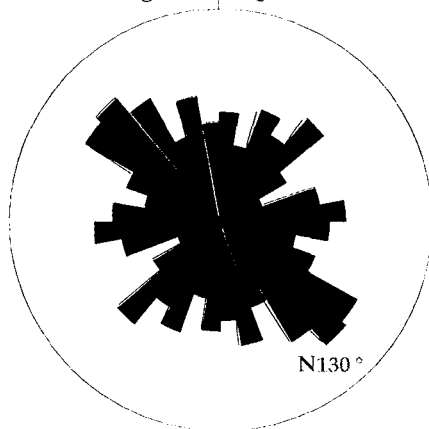
III: Analyses stéréographiques des plans d'inclusions fluides

ODB.96-1 : Total des PIF



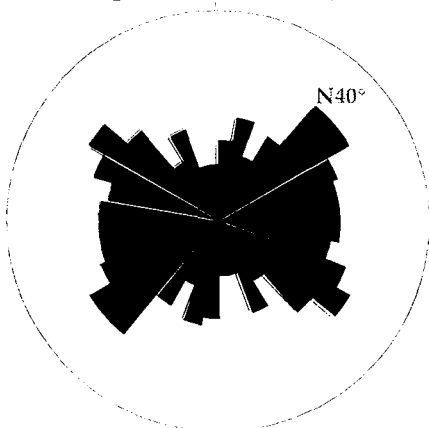
Mesures: 389 Intervalle: 10° Rayon: 15%

ODB.96-1 : PIF type 22 intragranulaire Qz1



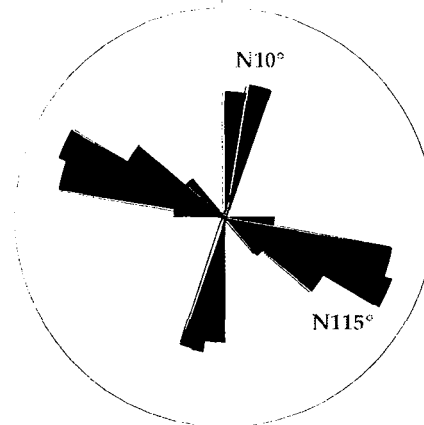
Mesures: 113 Intervalle: 10° Rayon: 20%

ODB.96-1 : PIF type 31 et 32 transgranulaire Qz1-Qz1'-Qz2



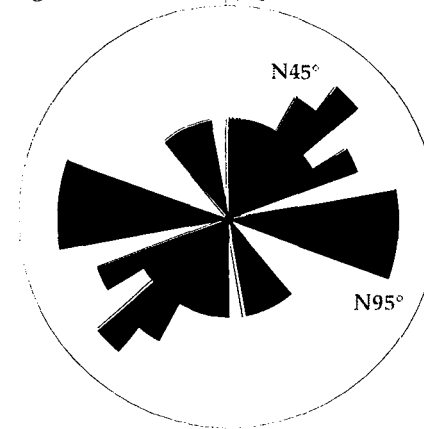
Mesures: 142 Intervalle: 10° Rayon: 20%

ODB.96-1 : PIF type 12-13-41-42-43 transveine et grès et dans le prolongement de recristallisations orientées



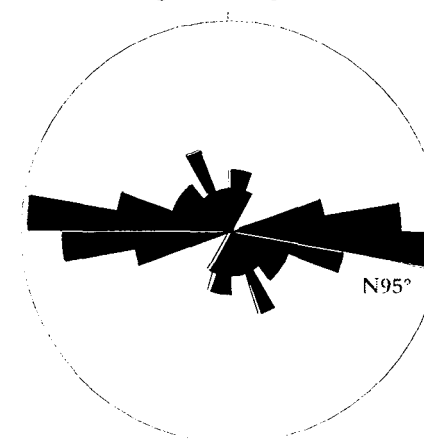
Mesures: 43 Intervalle: 10° Rayon: 40%

ODB.96-1 : PIF type 23 intragranulaire (transgranulaire discontinu) Qzd



Mesures: 23 Intervalle: 10° Rayon: 20%

ODB.96-1 : PIF type 33 transgranulaire Qzd



Mesures: 67 Intervalle: 10° Rayon: 35%

Figure R-1 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon ODB.96-1.

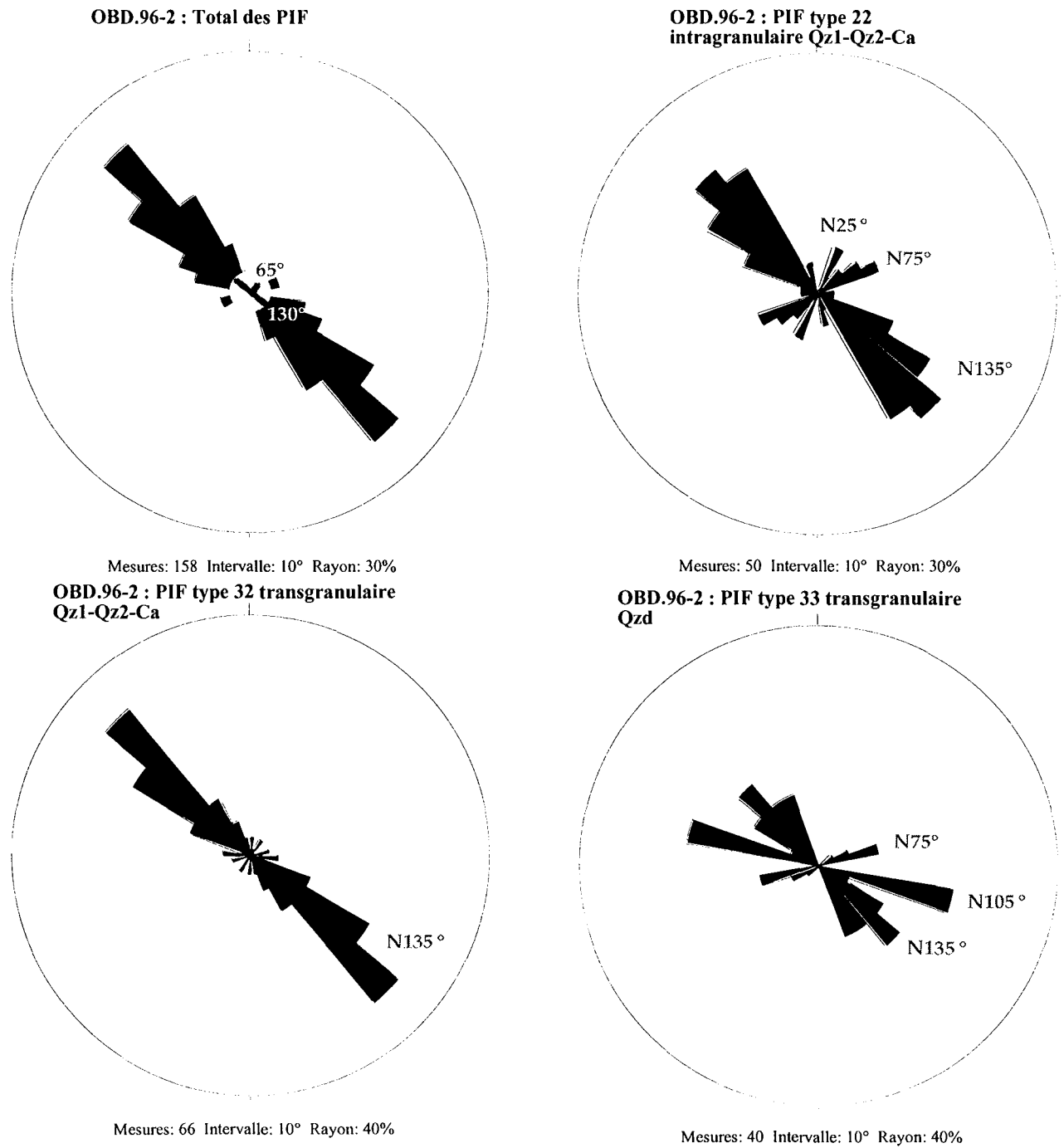
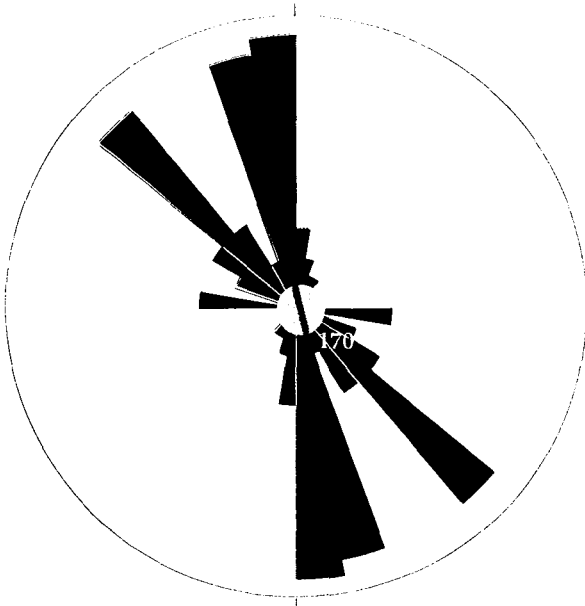


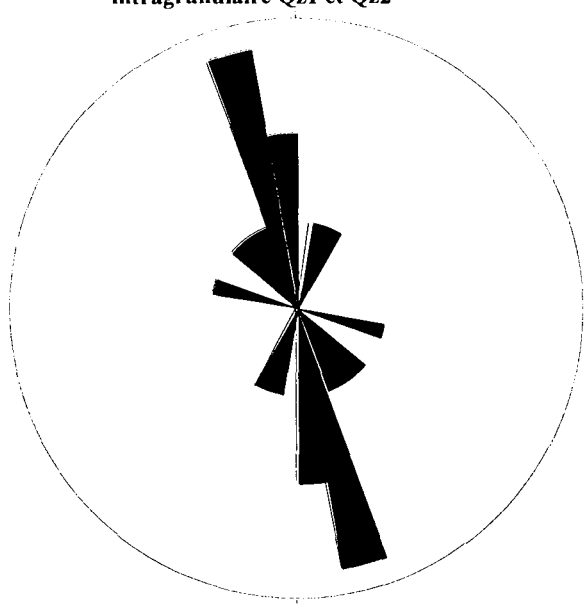
Figure R-2 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-2.

OBD.96-7b : Total des PIF



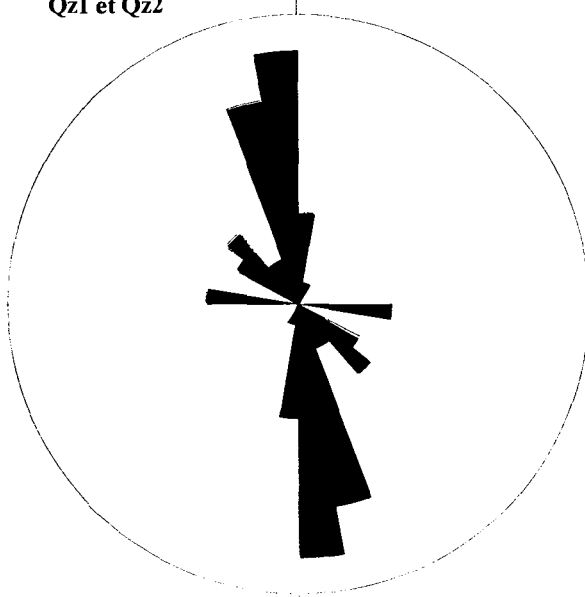
Mesures: 91 Intervalle: 10° Rayon: 20%

OBD.96-7b : PIF type 22 intragranulaire Qz1 et Qz2



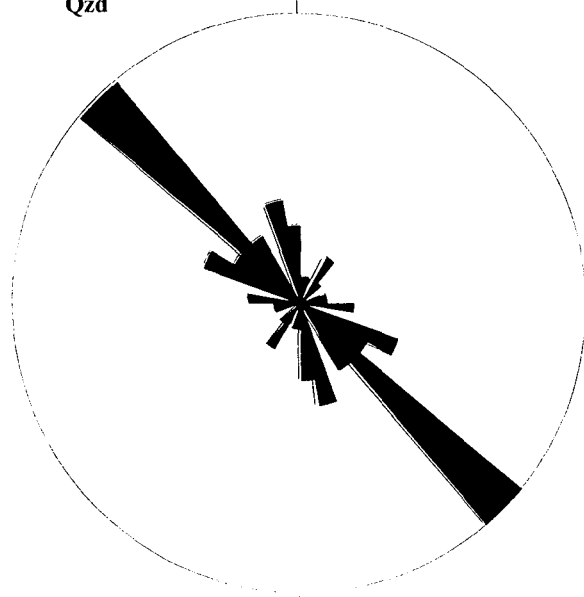
Mesures: 11 Intervalle: 10° Rayon: 30%

OBD.96-7b : PIF type 32 transgranulaire Qz1 et Qz2



Mesures: 42 Intervalle: 10° Rayon: 30%

OBD.96-7b : PIF type 34 transgranulaire Qzd



Mesures: 37 Intervalle: 10° Rayon: 30%

Figure R-3 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-7b.

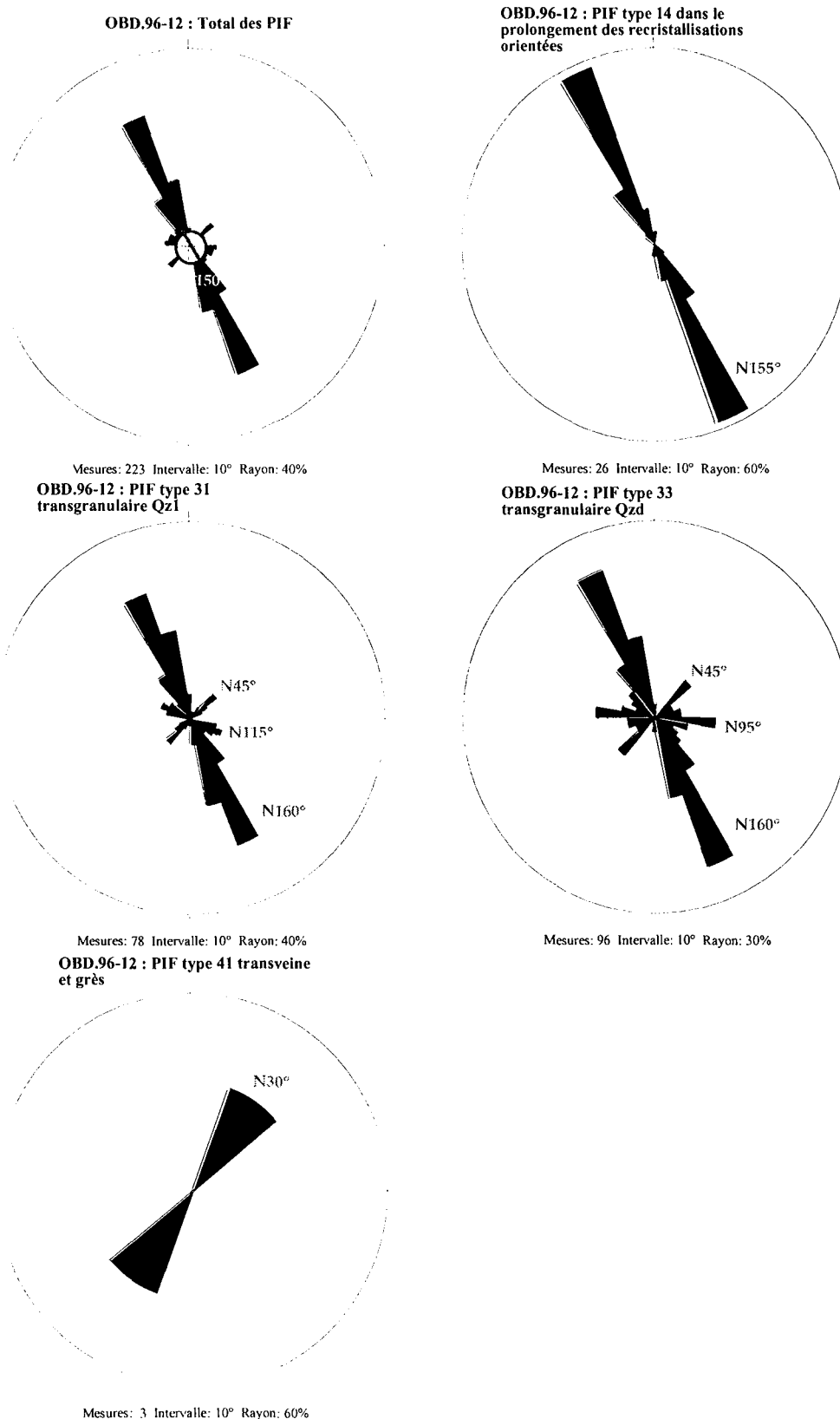


Figure R-4 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-12.

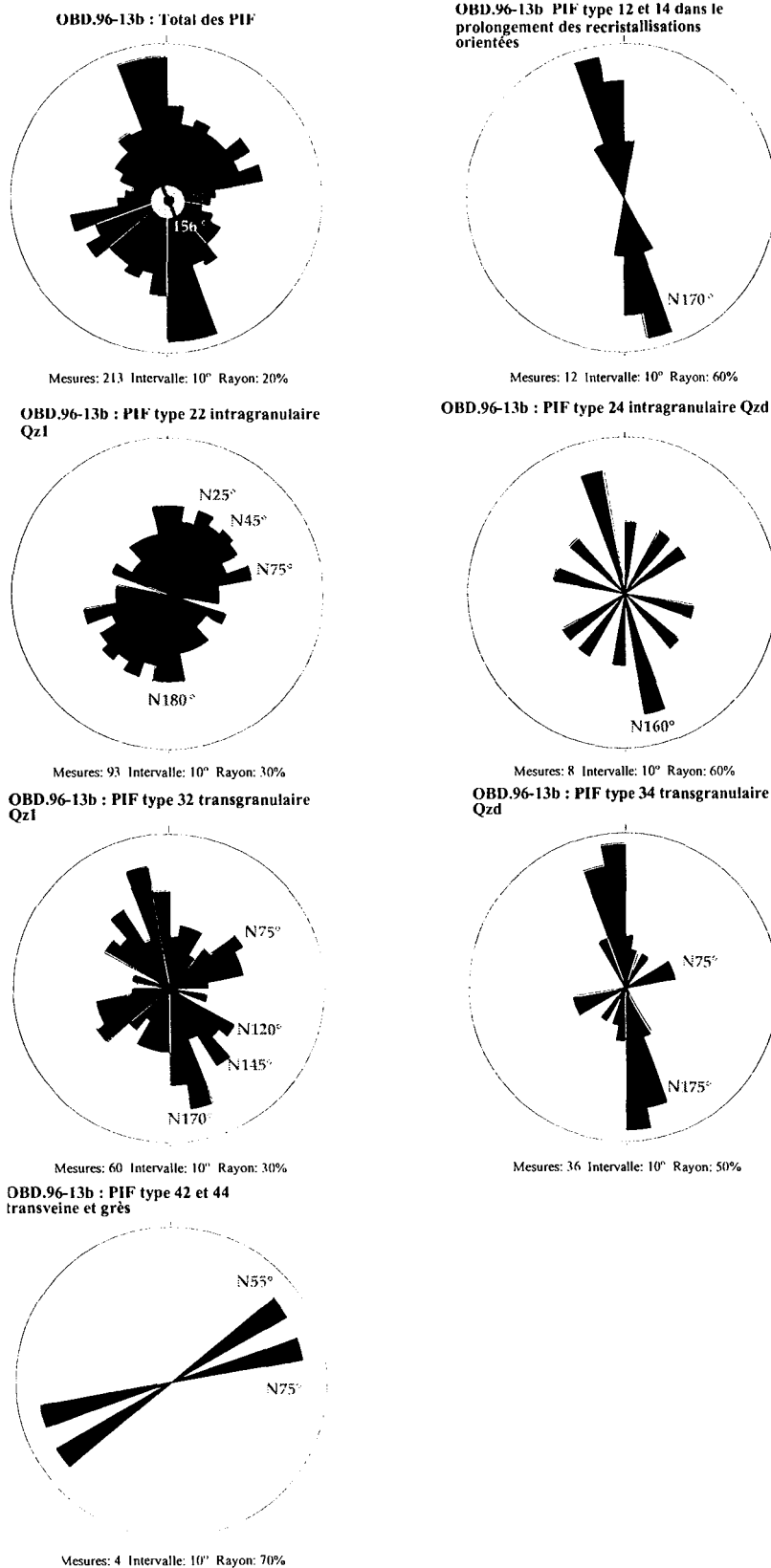


Figure R-5 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-13b.

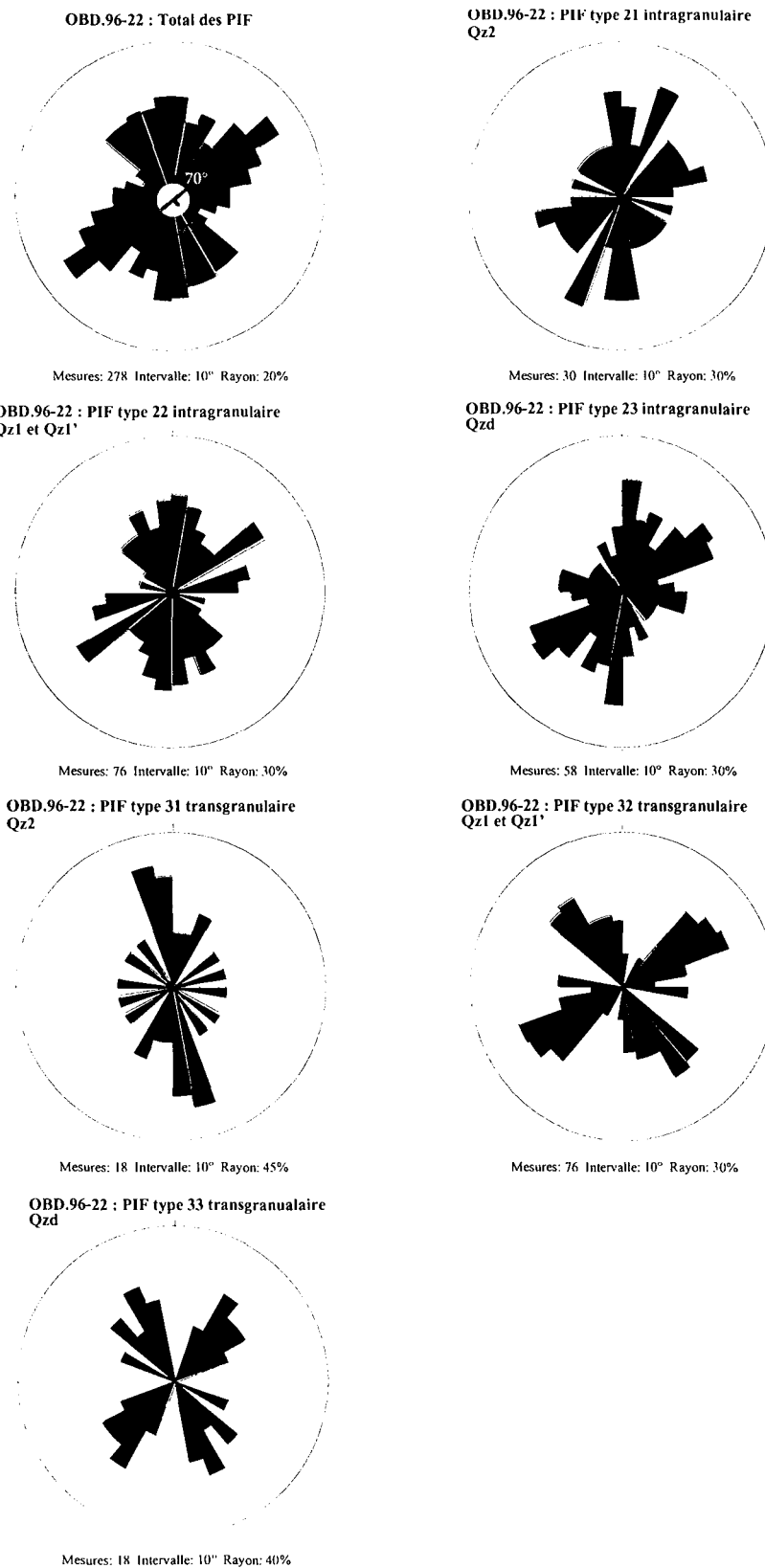


Figure R-6 : Décomposition des types de plans d'inclusions fluides étudiés dans l'échantillon OBD.96-22.

IV: Analyses microthermométriques des inclusions fluides

Les tableaux suivants présentent les résultats bruts (températures de fusion de la glace T_f en °C, températures d'homogénéisation T_h en °C, le type de minéral hôte et le type d'inclusions ainsi que la direction du PIF porteur pour les 10 échantillons étudiés : OBD.96-1c, OBD.96-2a, OBD.96-7b, OBD.96-12, OBD.96-13, MP-OK-41, FOD, MP-OK-48, BA.2-115.7 m et OBD.96-22a.

OBD.96-1c			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-2,8	88,3	<- N15	Q2
-2,8	127,9	<- N15	Q2
-3,2	136,0	<- N15	Q2
-4,1	139,0	<- N15	Q2
-60,2	117,5	<- N15	Q2
-56,8	112,5	<- N15	Q2
-60,3	115,4	<- N15	Q2
-59,7	113,5	<- N15	Q2
-2,7	125,6	<- N15	Q2
-3,9	124,5	<- N15	Q2
-3,9	128,8	<- N15	Q2
-2,9	125,3	<- N15	Q2
-3,3	122,0	<- N15	Q2
-2,9	128,5	<- N15	Q2
-2,3	126,8	<- N15	Q2
-58,8	119,8	<- N45	Q2
-58,3	121,2	<- N45	Q2
-3,3	128,3	<- N45	Q2
-4,6	135,7	<- N45	Q2
-3,3	135,1	<- N45	Q2
-3,3	137,1	<- N45	Q2
-3,2	122,0	<- N45	Q2
-3,7	136,3	<- N45	Q2
-3,0	121,0	<- N45	Q2
-1,7	124,7	<- N45	Q2
-2,2	149,5	<- N45	Q2
-3,0	127,8	<- N45	Q2
-1,7	124,4	<- N45	Q2
-3,0	126,0	<- N45	Q2
-1,6	129,1	<- N45	Q2
-2,8	127,2	<- N45	Q2
-2,4	128,7	<- N45	Q2
-3,2	122,5	<- N45	Q2
-3,0	136,2	<- N45	Q2
-2,9	120,5	<- N45	Q2
-2,3	119,5	<- N45	Q2
-30,6	129,5	<- N95	Q1
-29,1	124	<- N95	Q1
-28,9	131	<- N95	Q1
-29,6	126	<- N95	Q1
-32,4	134	<- N95	Q1
-30	136	<- N95	Q1
-29,1	129	<- N95	Q1
-28,9	124	<- N95	Q1
-29,7	128	<- N95	Q1
-29,3	126	<- N95	Q1
-31,1	130	<- N95	Q1
-30,2	129	<- N95	Q1
-28,5	136,5	<- N95	Q1
-29,8	125	<- N95	Q1
-28,6	130	<- N95	Q1
-28,9	118	<- N95	Q1
-27,2	134,0	<- N95	Q1
-29,9	131,0	<- N95	Q1
-30,0	133,0	<- N95	Q1
-32,0	111,0	<- N95	Q1
-30,2	136,0	<- N95	Q1
-29,0	132,0	<- N95	Q1
-31,7	138,0	<- N95	Q1
-29,4	127,0	<- N95	Q1
-30,2	131,0	<- N95	Q1
-29,6	130,0	<- N95	Q1
-3,5	164,0	<- N95	Qd
-4,0	176,0	<- N95	Qd
-2,5	170,0	<- N95	Qd
-2,6	166,0	<- N95	Qd
-3,2	176,0	<- N95	Qd
-3,1	193,0	<- N95	Qd
-2,4	160,0	<- N95	Qd
-2,8	170,0	<- N95	Qd
-2,9	170,0	<- N95	Qd
-2,4	179,0	<- N95	Qd
-3,0	170,0	<- N95	Qd
-3,3	166,0	<- N115	Q1
-2,7	158,0	<- N115	Q1
-3,1	165,0	<- N115	Q1
-3,9	163,0	<- N115	Q1
-2,9	155,0	<- N115	Q1
-3,1	149,0	<- N115	Q1
-3,4	148	<- N125	Q1
-4,2	142	<- N125	Q1
-2,4	150	<- N125	Q1
-1,2	162	<- N125	Q1
-2,8	150,5	<- N125	Q2
-1,8	130,6	<- N125	Q2
-2,1	129,5	<- N125	Q2
-3,2	150,9	<- N125	Q2
-4,0	147,1	<- N125	Q2
-3,7	142,5	<- N125	Q2
-2,1	130,3	<- N125	Q2
-2,4	135,4	<- N125	Q2
-3,1	146,5	<- N125	Q2
-3,0	133,5	<- N125	Q2
-3,3	135,5	<- N125	Q2
-2,5	131,4	<- N125	Q2
-2,0	131,7	<- N125	Q2
-2,2	136,5	<- N125	Q2
-1,1	120,0	<- N125	Q2
-1,6	148,4	<- N125	Q2
-2,1	142,6	<- N125	Q2
-1,8	132,0	<- N125	Q2
-2,5	137,1	<- N125	Q2
-2,9	133,1	<- N125	Q2
-3,8	144,9	<- N125	Q2
-3,6	136,5	<- N125	Q2
-59,5	97,2	IF1	Q2
-61,2	101,4	IF1	Q2
-53,5	103,3	IF1	Q2
-49,0	104,6	IF1	Q2
-58,6	110,2	IF1	Q2
-57,3	112,6	IF1	Q2
-57,5	116,0	IF1	Q2
-58,7	109,1	IF1	Q2
-2,2	107,2	IF1	Q2
-2,9	105,8	IF1	Q2
-1,4	104,4	IF1	Q2
-2,3	121,9	IF1	Q2
-2,0	106,1	IF1	Q2
-2,0	109,6	IF1	Q2
-1,6	102,8	IF1	Q2
-0,8	103,0	IF1	Q2
-1,4	109,2	IF1	Q2
-1,7	104,4	IF1	Q2
-31,7	104,4	IF1	Q2
-3,3	154,7	IF1	Q2
-1,7	151,5	IF1	Q2
-2,5	160,8	IF1	Q2
-3,1	136,6	IF1	Q2
-46,5	106,4	IF1	Q2
-47,1	108,5	IF1	Q2
-47,7	107,1	IF1	Q2
-57,6	108,3	IF1	Q2
-2,5	137,2	IF1	Q2
-2,9	127,0	IF1	Q2
-9,9	166,1	IF1	Q2
-9,0	161,3	IF1	Q2
IFs	Thg		
101,0	93,5	IF1s	Q2
122,0	129,0	IF1s	Q2
113	dec.	IF1s	Q2
117	105	IF1s	Q2
150	97	IF1s	Q2
115	100	IF1s	Q2
112	144	IF1s	Q2
126,9	104,4	IF1s	Q2

Tableau R-40 : Caractéristiques microthermométriques et géométriques des inclusions fluides et des minéraux porteurs.

OFD.96-2a			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-22	119	<-N5-15	Q1
-23,4	119,3	<-N5-15	Q1
-26	122,5	<-N5-15	Q1
-26,1	118,5	<-N5-15	Q1
-25,1	122,5	<-N5-15	Q1
-28,7	118,5	<-N5-15	Q1
-22,7	105,5	<-N5-15	Q1
-27,9	113,4	<-N5-15	Q1
-26,4	82,9	<-N5-15	Q1
-30,2	85,3	<-N5-15	Q1
-30,1	106,2	<-N5-15	Q1
-42	80,4	<-N5-15	Q1
-32	61	<-N5-15	Q1
-26,9	82,2	<-N5-15	Q1
-8,2	168,3	<-N25	Q2
-8,9	178,1	<-N25	Q2
-10,2	193,8	<-N25	Q2
-9,2	137,6	<-N25	Q2
-9,1	136,6	<-N25	Q2
-9,1	149,4	<-N25	Q2
-9,1	137	<-N25	Q2
-9,1	147,1	<-N25	Q2
-26,6	107,4	<-N30	Q1
-28,9	117,3	<-N30	Q1
-25,0	120,3	<-N30	Q1
-27,5	128,8	<-N30	Q1
-28,4	128,4	<-N30	Q1
-27,0	83,6	<-N30	Q1
-23,1	92	<-N45	Q1
-24,3	92,1	<-N45	Q1
-32,4	100,4	<-N45	Q1
-32,2	117,2	<-N45	Q1
-31,2	127,8	<-N45	Q1
-32,3	120,7	<-N45	Q1
-42,8	114,8	<-N45	Q1
-43,4	111,5	<-N45	Q1
-29,4	118,8	<-N45	Q1
-3	166	<-IF1	Ca
-4,6	136	<-IF1	Ca
-0,2	104,3	<-IF1	Ca
-3,2	134,6	<-IF1	Ca
-1	152,9	<-IF1	Ca
-28,8	70,1	<-N105	Q1
-34,8	108,7	<-N105	Q1
-28,8	108,6	<-N105	Q1
-28,3	118,8	<-N105	Q1
-28,2	136,9	<-N115	Q1
-1,5	170	<-N120	Q1
-1,1	165	<-N120	Q1
-1,7	179,5	<-N120	Q1
-1,6	155,1	<-N120	Q1
-4	156,9	<-N135	Q1

-0,4	135,4	<-IF1	Ca
-0,2	106,6	<-IF1	Ca
-0,1	135,7	<-IF1	Ca
-0,4	108,7	<-IF1	Ca
-0,3	114	<-IF1	Ca
-1,3	109,2	<-IF1	Ca
-1,2	110,8	<-IF1	Ca
-1,1	116,9	<-IF1	Ca
-3,8	167	<-IF1	Ca

-29,8	124,3	<-N150-170	Q2
-1,6	217	<-N150-170	Q2

-27,8	113,3	<-IF1	Q1
-28,6	116,0	<-IF1	Q1
-30,1	117,9	<-IF1	Q1
-34	116,7	<-IF1	Q1
-26,5	116,0	<-IF1	Q1

OBD.96-7b			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-2,5	153,5	<-N50	Qd
-2,5	154,0	<-N50	Qd
-2,7	154,0	<-N50	Qd
-2,5	153,0	<-N50	Qd
-2,7	148,0	<-N50	Qd
-2,9	237,0	<-N30	Qd
-3,0	153,0	<-N30	Qd

-3,0	172,0	<-N150	Qd
-2,7	166,0	<-N150	Qd
-3,0	163,0	<-N150	Qd
-2,8	152,0	<-N150	Qd
-3,2	176,0	<-N150	Qd
-3,0	152,0	<-N150	Qd
-3,0	159,0	<-N150	Qd

-2,1	229	<-N120	Q1'
-2	199	<-N120	Q1'
-1,4	207	<-N120	Q1'
-2,4	180	<-N120	Q1'
-2	229	<-N120	Q1'
-2,4	171	<-N120	Q1'
-2,5	194	<-N120	Q1'
-2,3	164	<-N120	Q1'
-2,5	144	<-N120	Q1'
-2,2	196,5	<-N120	Q1'
-2,2	204	<-N120	Q1'
-2,3	174	<-N120	Q1'
-2	246	<-N120	Q1'
-2,3	182	<-N120	Q1'
-2,3	172,0	<-N120	Q1'
-2,4	215	<-N120	Q1'
-2,4	260,0	<-N140	Q1'
-2,2	180,0	<-N140	Q1'
-2,8	206,0	<-N140	Q1'

-3	280	<-IF1	Q3
-2,8	286	<-IF1	Q3
-2,8	297	<-IF1	Q3

Tableau R-41 : Caractéristiques microthermométriques et géométriques des inclusions fluides et des minéraux porteurs.

OBD.96-12			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-3,7		<-N140	Qd
-2,9		<-N140	Qd
-3,1		<-N140	Qd
-3,6		<-N140	Qd
-3,4		<-N140	Qd
-3,5		<-N140	Qd
-3,0	130,0	<-N140	Qd
-1,4	125,5	<-N140	Qd
-2,8	125,0	<-N140	Qd
-2,6	115,0	<-N140	Qd
-2,9	145,0	<-N150	Q1
-3,1	134,0	<-N150	Q1
-0,6	125,5	<-N150	Q1
-3,2	155,0	<-N150	Q1
-2,4	115,0	<-N150	Q1
-2,7	106,0	<-N150	Q1

OBD.96-13			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-2,2	190	<-N140	Qd
-1,6	258	<-N140	Qd
-2,1	175	<-N140	Qd
-2,0	230	<-N140	Qd
-1,9	190	<-N140	Qd
-2,3	225	<-N160	Qd
-2,1	265	<-N160	Qd
-1,7	230	<-N160	Qd
-1,9	209	<-N160	Qd
-2,0	215	<-N0	Qd
-1,6	230	<-N140	Q1'
-1,9	190	<-N140	Q1'
-1,7	190	<-N140	Q1'
-2,2	290	<-N140	Q1'

MP-OK-41			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-5,7	124,8	<-IF1 (A)	Q1
-4,9	119,0	<-IF1	Q1
-5,9	127,0	<-IF1	Q1
-5,1	127,5	<-IF1	Q1
-4,8	123,3	<-IF1	Q1
-5,5	136,2	<-IF1	Q1
-5,8	148,1	<-IF1	Q1

FOD			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-4,6	dec.	<-IF1	Q3
-7,8	372,0	<-IF1 (B)	Q3
-7,8	dec.	<-IF1	Q3
-3,3	386	<-IF1 (C)	Q3
-3,6	416	<-IF1 (A)	Q3

MP-OK-48			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-2,7	272,4	<-IF1 (A)	Q3
-3,0	294,9	<-IF1	Q3
-4,9	278,2	<-IF1	Q3
n.v.	222	<-IF1	Q3
n.v.	319	<-IF1	Q3
n.v.	302	<-IF1	Q3
n.v.	358,9	<-IF1	Q3
n.v.	235,2	<-IF1	Q3

BA.2-115,7			
Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-25,0	135,4	<-IF1 (A)	Ca
-27,4	114,7	<-IF1	Ca
-29,0	dec.	<-IF1	Ca

Tableau R-42 : Caractéristiques microthermométriques et géométriques des inclusions fluides et des minéraux porteurs.

OBD.96-22a

Tfg (°C)	Th (°C)	IF1/PIF direction	Minéral hôte
-2,2	173,2	<-N5-15	Q1'
-3,0	202,5	<-N5-15	Q1'
-2,9	191,6	<-N5-15	Q1'
-2,0	196,7	<-N5-15	Q1'

-1,8	160,2	<-N30-40	Q2
-2,7	158,6	<-N30-40	Q2
-2,6	163,4	<-N30-40	Q2
-33,5	122,0	<-N30-40	Q2
-32,2	135,0	<-N30-40	Q2
-18,6	138,8	<-N30-40	Q2
-19,7	92,3	<-N30-40	Q2
-19,1	126,3	<-N30-40	Q2
-19,5	124,0	<-N30-40	Q2
-23,2	124,6	<-N30-40	Q2
-16,6	146,4	<-N30-40	Q2
-18,3	137,0	<-N30-40	Q2
-21,3	142,6	<-N30-40	Q2
-17,1	90,4	<-N30-40	Q2

-1,5	129,1	<-N50-60	Q1
-2,3	133,6	<-N50-60	Q1
-2,2	117,2	<-N50-60	Q1
-1,6	141,7	<-N50-60	Q1
-3,1	127,2	<-N50-60	Q1
-0,2	134,3	<-N50-60	Q1
-1,5	125,1	<-N50-60	Q1
-1,4	126,1	<-N50-60	Q1
-0,9	129,8	<-N50-60	Q1
-1,2	126	<-N50-60	Q1
-1,6	122,2	<-N50-60	Q1
-1,8	122,3	<-N50-60	Q1
-1,5	119,9	<-N50-60	Q1
-0,9	111,5	<-N50-60	Q1
-1,9	106,7	<-N50-60	Q1
-0,2	90,7	<-N50-60	Q1
-1,2	110,7	<-N50-60	Q1
-1,8	137,7	<-N50-60	Q1
-1	108,5	<-N50-60	Q1
-1,6	129,6	<-N50-60	Q1
-2,3	140,2	<-N50-60	Q1

-2,2	143,5	<-N50-60	Q1'
-0,3	144,6	<-N50-60	Q1'
-3,4	193,8	<-N50-60	Q1'
-3,2	176	<-N50-60	Q1'
-1,4	124,1	<-N50-60	Q1'
-2,4	136	<-N50-60	Q1'
-3,1	151,2	<-N50-60	Q1'
-3,2	166	<-N50-60	Q1'
-1,6	160	<-N50-60	Q1'
-2,6	186,9	<-N50-60	Q1'
-3,6	162,7	<-N50-60	Q1'
-1,6	157,2	<-N50-60	Q1'

-35,3	108,6	<-N120	Q2
-34,7	106,3	<-N120	Q2
-34,3	99,1	<-N120	Q2
-35,0	98,6	<-N120	Q2
-31,0	153,5	<-N120	Q2
-34,1	108,6	<-N120	Q2
-34,6	113,5	<-N120	Q2
-34,5	148,5	<-N120	Q2
-34,1	143,6	<-N120	Q2
-35,8	161,3	<-N140	Q2
-32,3	124,4	<-N140	Q2
-34,9	135,7	<-N140	Q2
-35,2	136,5	<-N140	Q2
-35,6	137,4	<-N140	Q2
-34,2	155,0	<-N140	Q2
-35,3	137,2	<-N140	Q2
-35,4	125,7	<-N140	Q2

-2,5	211,4	<-N130	Q1'
-3,9	185,4	<-N130	Q1'
-2,7	180,9	<-N130	Q1'
-3,9	189,2	<-N130	Q1'
-3,7	176,9	<-N130	Q1'
-1,7	191,5	<-N130	Q1'
-1,1	144,6	<-N130	Q1'
-0,9	125,8	<-N130	Q1'
-0,5	150,4	<-N130	Q1'
-3,8	202,8	<-N130	Q1'

-0,8	135,1	<-N150	Q1
-2,6	134,8	<-N150	Q1
-2,6	147,0	<-N150	Q1
-2,4	113,8	<-N150	Q1
-0,8	119,2	<-N150	Q1
-0,5	123,7	<-N150	Q1
-0,6	154,6	<-N150	Q1
-0,1	112,6	<-N150	Q1
-0,6	126,0	<-N150	Q1
-3,8	151,4	<-N150	Q1
-1,4	154,6	<-N150	Q1
-1,6	168,8	<-N150	Q1

-0,2	149,5	<-N150	Q1'
-0,2	142,3	<-N150	Q1'
-1,9	132,2	<-N150	Q1'
0,0	145,2	<-N150	Q1'
-0,4	123,4	<-N150	Q1'
-0,7	137,7	<-N150	Q1'
-0,9	111,7	<-N150	Q1'
-0,5	126,0	<-N150	Q1'
-0,2	150,9	<-N150	Q1'
-1,5	152,6	<-N150	Q1'
-1,2	111,3	<-N150	Q1'
-1,3	166,8	<-N150	Q1'
-1,2	116,9	<-N150	Q1'
-1,7	183,0	<-N150	Q1'
-1,0	280,9	<-N150	Q1'
-1,7	195,2	<-N150	Q1'
-1,0	208,5	<-N150	Q1'
-1,0	268,9	<-N150	Q1'
-1,4	272,0	<-N150	Q1'
-1,0	200,2	<-N150	Q1'

Tableau R-43 : Caractéristiques microthermométriques et géométriques des inclusions fluides et des minéraux porteurs.

-18	150,7	<-N150	Q2
-18,8	152,2	<-N150	Q2
-18,5	138,1	<-N150	Q2
-1,4	160	<-N150	Q2
-1,6	161,6	<-N150	Q2
-1,6	161,9	<-N150	Q2
-1,4	162,8	<-N150	Q2
-2	167,6	<-N150	Q2
-1,5	159,8	<-N150	Q2
-2,2	187,2	<-N150	Q2
-1,8	148,6	<-N150	Q2
-3,2	155,7	<-N150	Q2
-1,3	148,3	<-N150	Q2
-2,9	156,1	<-N150	Q2
-1,4	158,2	<-N150	Q2
-1,5	157,8	<-N150	Q2
-1,8	155,8	<-N150	Q2
-2,4	157,9	<-N150	Q2
-1,8	147,8	<-N150	Q2
-14,6	146,4	<-N150	Q2
-32,3	127,4	<-N150	Q2
-19,5	126,3	<-N150	Q2
-2,9	145,8	<-N150	Q2
-1,4	100,8	<-N150	Q2
-35,8	161,3	<-N150	Q2
-32,3	124,4	<-N150	Q2
-34,9	135,7	<-N150	Q2
-35,2	136,5	<-N150	Q2
-35,6	137,4	<-N150	Q2
-34,2	155	<-N150	Q2
-35,3	137,2	<-N150	Q2
-35,4	125,7	<-N150	Q2
-33,6	108,1	<-N150	Q2
-33,8	110	<-N150	Q2
-33	123,6	<-N150	Q2
-33,5	135,1	<-N150	Q2
-33,8	106,6	<-N150	Q2
-33	98,7	<-N150	Q2
-31,4	119,4	<-N150	Q2

-0,7	150,0	<-N160-170	Q1
-0,8	124,0	<-N160-170	Q1
-1,9	138,4	<-N160-170	Q1

-2,8	182,2	<-N160-170	Q1'
-2,5	219,6	<-N160-170	Q1'
-2,5	220,7	<-N160-170	Q1'
-2,4	244,0	<-N160-170	Q1'
-2,6	230,8	<-N160-170	Q1'
-2,8	196,5	<-N160-170	Q1'
-1,9	218,4	<-N160-170	Q1'
-2,8	205,2	<-N160-170	Q1'
-3,2	200,0	<-N160-170	Q1'

-24,0	124,2	<-N165-170	Q2
-23,9	125,6	<-N165-170	Q2
-17,3	157,2	<-N165-170	Q2
-24,0	169,1	<-N165-170	Q2
-17,0	147,7	<-N165-170	Q2
-2,2	184,6	<-N165-170	Q2
-2,4	187,0	<-N165-170	Q2
-18,2	159,2	<-N165-170	Q2
-20,2	169,6	<-N165-170	Q2
-19,3	155,4	<-N165-170	Q2
-21,1	170,0	<-N165-170	Q2
-17,5	153,6	<-N165-170	Q2
-17,8	126,4	<-N165-170	Q2
-18,9	125,2	<-N165-170	Q2
-18,7	147,7	<-N165-170	Q2
-19,9	141,9	<-N165-170	Q2
-19,0	119,6	<-N165-170	Q2
-18,0	142,1	<-N165-170	Q2

Tableau R-44: Caractéristiques microthermométriques et géométriques des inclusions fluides et des minéraux porteurs.

V: Analyses géochimiques des inclusions fluides

Les tableaux suivants présentent les données brutes obtenues en intensité du signal après l'analyse LA-OES et recalculées grâce aux courbes de calibrage en rapport molaire. Les valeurs indiquées des rapports cationiques dans l'en-tête de chaque tableau correspond aux valeurs moyennes et aux gammes retenues des rapports cationiques caractéristiques du groupe de fluide (F1 à F9).

F1	Na/Li de 2 à 5	3,58					
	Na/Ca <1	0,76					
	I. Na	I. Ca	I. Li	Na/Ca	Na/Li	Na/Ca (calib)	Na/Li (calib)
F1_10a1	999	4886	70	0,20		Na/Ca<1	
F1_10a2	568	1859	203	0,31			
F1_10a3	361	3299	169				
F1_10a4	1894	2940	860	0,64	2,20		1,95
F1_10a5	1782	1845	812	0,97	2,19		1,94
moyenne				0,53	2,20		1,95
ecart type				0,35	0,01		0,00
RSD %				65,30	0,25		0,25
F1_11a1	5675	7194		0,79		Na/Ca<1	
F1_11a2	186	2012					
F1_11a3	166	1180					
moyenne							
ecart type							
RSD %							
F1_31a1	1048	2301	644	0,46	1,63		1,44
F1_31a2	5985	3819	828	1,57	7,23		6,40
F1_31a3	357	3566	108				
F1_31a4	174	2428	114				
F1_31a5	614	3856	120				
F1_31a6	9419	4574	508	2,06			
F1_31a7	553	1755	76	0,32			
F1_31a8	2225	3227	435	0,69	5,11		4,53
moyenne				1,02	4,66		4,12
ecart type				0,76	2,83		2,50
RSD %				74,61	60,74		60,74
F1_3a1	391	454		0,86		Na/Ca<1	
F1_3a2	5036	4282	1008	1,18	5,00		4,42
F1_3a3	5972	3240	959	1,84	6,23		5,51
F1_3a4	35	1101					
F1_3a5	382	3269					
F1_3a6	588	3745		0,16			
F1_3a7	1433	5530		0,26			
F1_3a8	559	4519					
F1_3a9	1121	5094		0,22			
F1_31a10	9179	10694	2208	0,86	4,16		3,68
F1_31a11	325	3971	118				
F1_31a12	886	7716	296				
F1_31a13	4752	12881	1820	0,37	2,61		2,31
moyenne				0,72	4,50		3,98
ecart type				0,59	1,52		1,34
RSD %				81,74	33,76		33,76

Tableau R-45 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F1 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F1-31a10) correspond au spectre présenté pour le groupe F1.

F2	Na/Li de 1 à 3 1,41			Na/Ca de 2 à 9 6,06			
	I. Na	I. Li	I. Ca	Na/Li	Na/Ca	Na/Ca (calib)	Na/Li (calib)
F2_11a1	1670	3735	2160	0,45	0,77		0,40
F2_11a10	1342	3212	560	0,42	2,40	4,42	0,37
F2_11a11	2234	2470	377	0,90	5,93	13,96	0,80
F2_11a12	1848	1826	420	1,01	4,40	9,84	0,90
F2_11a2	1503	4327	2499	0,35	0,60		0,31
F2_11a3	1887	3568	1710	0,53	1,10		0,47
F2_11a4	3264	1129	767	2,89	4,26	9,45	2,56
F2_11a5	967	712	412	1,36	2,35	4,29	1,20
F2_11a6	544	1183	434	0,46	1,25		0,41
F2_11a7	589	947	551	0,62	1,07		0,55
F2_11a8	676	1109	704	0,61	0,96		0,54
F2_11a9	3444	3258	609	1,06	5,66	13,23	0,94
moyenne						9,20	0,79
ecart type						4,15	0,62
RSD %				douteux		45,17	79,24
F2_15a1	3105	1326	1698	2,34	1,83	2,89	2,07
F2_15a10	2071	1368	700	1,51	2,96	5,94	1,34
F2_15a2	3097	1676	1324	1,85	2,34	4,27	1,64
F2_15a3	866	363	1785	2,39	0,49		2,11
F2_15a4	2924	1326	2018	2,21	1,45	1,86	1,95
F2_15a5	975	543	2161	1,80	0,45		1,59
F2_15a6	942	694	1816	1,36	0,52		1,20
F2_15a7	2472	1196	1887	2,07	1,31	1,49	1,83
F2_15a8	697	264	1427	2,64	0,49		2,34
F2_15a9	3663	1390	1758	2,64	2,08	3,58	2,33
moyenne						3,34	1,84
ecart type						1,64	0,39
RSD %						49,26	21,38
F2_3a1	2856	1936	985	1,48	2,90	5,78	1,31
F2_3a2	3176	1753	926	1,81	3,43	7,22	1,60
F2_3a3	4476	2099	1327	2,13	3,37	7,06	1,89
F2_3a4	1486	873	2548	1,70	0,58		1,51
F2_3a5	6416	2432	3440	2,64	1,87	2,99	2,33
F2_3a6	4792	1457	1891	3,29	2,53	4,79	2,91
F2_3a7	2977	595	2697	5,00	1,10		
F2_3a8	1100	271	1480	4,06	0,74		
F2_3a9	1111	292	2235	3,80	0,50		
moyenne						5,57	1,92
ecart type						1,75	0,60
RSD %						31,43	31,20

Tableau R-46 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F2 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F2-3a5) correspond au spectre présenté pour le groupe F2.

F3	Na/Ca de 1 à 6	1,82		
	I. Na	I. Ca	Na/Ca	Na/Ca (calib)
F3_10a1	1019	2069	0,49	
F3_10a2	12737	10949	1,16	1,09
F3_10a3	5204	3121	1,67	2,45
F3_10a4	11431	12092	0,95	
F3_10a5	1430	1770	0,81	
F3_10a6	6036	5877	1,03	0,72
F3_10a7	2355	1456	1,62	2,32
moyenne				1,65
ecart type				0,87
RSD %			douteux	52,80
F3_12a1	1568	374	4,19	
F3_12a2	10372	7754	1,34	1,56
F3_12a3	11751	12223	0,96	0,54
F3_12a4	11855	12150	0,98	0,58
F3_12a5	12781	8142	1,57	2,19
F3_12a6	9342	11713	0,80	0,10
F3_12a7	1167	4128	0,28	
F3_12a8	1964	6498	0,30	
F3_12a9	11443	11871	0,96	0,55
F3_12a10	1642	3681	0,45	
F3_12a11	8538	8611	0,99	0,63
F3_12a12	6016	7821	0,77	0,02
F3_12a13	505	1550	0,33	
moyenne			Na/Ca < 1	0,77
ecart type				0,74
RSD %			douteux	95,30
F3_16a1	589	1756	0,34	
F3_16a2	4785	1502	3,19	6,56
F3_16a3	8717	3684	2,37	4,34
F3_16a4	1092	1894	0,58	
F3_16a5	3879	3694	1,05	
moyenne				5,45
ecart type				1,57
RSD %				28,75

Tableau R-47 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F3 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F3-12a2) correspond au spectre présenté pour le groupe F3.

F4	Na/Li de 1 à 4		1,34				
	Na/Ca de <1 à 9						
	I. Na	I. Li	I. Ca	Na/Li	Na/Ca	Na/Ca (calib)	Na/Li (calib)
F4_15a1	1368	440	2953	3,11	0,46		2,75
F4_15a10	926	1028	1704	0,90	0,54		0,80
F4_15a2	719	245	2443	2,93	0,29		2,60
F4_15a3	1127	466	2315	2,42	0,49		2,14
F4_15a4	825	378	1167	2,18	0,71		1,93
F4_15a5	3034	1965	1637	1,54	1,85	2,96	1,37
F4_15a6	2898	2781	1414	1,04	2,05	3,49	0,92
F4_15a7	7335	5800	1096	1,26	6,69	16,03	1,12
F4_15a8	3432	6975	347	0,49	9,89		0,44
F4_15a9	3548	5142	597	0,69	5,94	14,01	0,61
moyenne						9,12	1,47
ecart type						6,87	0,83
RSD %						75,29	56,89
F4_2a1	2020	813	2728	2,48	0,74		2,20
F4_2a2	717	453	5313	1,58	0,13		1,40
F4_2a3	828	594	5063	1,39	0,16	Na/Ca<1	1,23
F4_2a4	10711	2370	4848	4,52	2,21	3,92	4,00
F4_2a5	2512	3073	2015	0,82	1,25	1,32	0,72
F4_2a6	4691	4382	4644	1,07	1,01	0,68	0,95
F4_2a7	607	732	3842	0,83	0,16		0,73
F4_2a8	933	641	3785	1,46	0,25		1,29
F4_2a9	903	802	3867	1,13	0,23		1,00
moyenne					douteux	1,97	1,50
ecart type						1,72	1,04
RSD %						87,17	69,05

Tableau R-48 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F4 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F4-15a5) correspond au spectre présenté pour le groupe F4.

		F8	que du Na
		I. Na	
		F8_23a1	11683
		F8_23a2	12178
		F8_23a3	12384
		F8_23a4	10249
		F8_23a5	6667
		F8_23a6	11947
		F8_25a1	532
		F8_25a2	7586
		F8_25a3	8037
		F8_26a1	4141
		F8_26a2	5030
		F8_26a3	4302
F7	que du Na		
		I. Na	
F7_11A1	921		
F7_11A2	724		
F7_11A3	1093		
F7_10A1	992		

Tableau R-49 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides des groupes F7 et F8 obtenue en LA-OES. Les analyses surlignées en grisé (F7-11a3 et F8-23a3) correspondent aux spectres présentés pour les groupes F7 et F8.

F6	Na/Li de 10 à 19,5			Na/K 2,8						
	Na/Ca de 12 à 17									
	I. Na	I. Ca	I. Li	I.K	Na/Ca	Na/Li	Na/K	Na/Ca (calib)	Na/Li (calib)	Na/K (calib)
F6_foda1	6890	892	332	100	7,72	20,75	68,90	18,82	18,37	
F6_foda2	3686	690	316	81	5,34	11,66	45,51	12,38	10,32	
F6_foda3	984	260	218		3,78	4,51		8,17	3,99	
F6_foda4	3197	482	245		6,63	13,05		15,87	11,55	
F6_foda5	2144	305	207	70	7,03	10,36	30,63	16,94	9,17	
F6_foda6	3353	460	266	54	7,29	12,61	62,09	17,65	11,16	
F6_foda7	1242	239	270		5,20	4,60		11,99	4,07	
F6_foda8	4151	479	334	80	8,67	12,43	51,89	21,37	11,00	
F6_foda9	3238	453	307	35	7,15	10,55	92,51	17,26	9,33	2,79
F6_foda10	1953	246	280	60	7,94	6,98	32,55	19,40	6,17	
F6_foda11	3517	533	173	45	6,60	20,33	78,16	15,78	17,99	
F6_foda12	2363	392	123	80	6,03	19,21	29,54	14,24	17,00	
moyenne					6,61	12,25	54,64	15,82	10,84	
ecart type					1,35	5,56	22,45	3,65	4,92	
RSD %					20,43	45,36	41,09	23,08	45,36	
F6_MP-OK48a1	3980	553	448	396	7,20	8,88	10,05	17,40		Na/K < 2
F6_MP-OK48a2	3927		155			25,34			22,42	
F6_MP-OK48a3	3054	580	211		5,27	14,47		12,18		
F6_MP-OK48a4	2528	392	536		6,45	4,72		15,38		
F6_MP-OK48a5	2576	460	259		5,60	9,95		13,08	8,80	
F6_MP-OK48a6	2567	478	216		5,37	11,88		12,46	10,52	
moyenne					6,13	12,67		14,51	15,61	
ecart type					0,87	7,88		2,35	9,63	
RSD %					14,19	62,23		16,20	61,69	

Tableau R-50 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F6 obtenue en LA-OES.

F9	que du Na
	I. Na
F9_16a1	779
F9_17a1	1325
F9_19a1	3341
F9_19a2	4328
F9_20a1	1876

F9	Na/Li de 4 à 10									
	Na/Ca de 20 à 29									
	I. Na	I. Ca	I. Li	I. K	Na/Ca	Na/Li	Na/K	Na/Ca (calib)	Na/Li (calib)	Na/K (calib)
F9_MP-OK41a1	3878	426	651	46	9,10	5,96	84,30	22,55	5,27	2,25
F9_MP-OK41a2	2256	275	471		8,20	4,79		20,12	4,24	
F9_MP-OK41a3	6081	526	547		11,56	11,12		29,19	9,84	
F9_MP-OK41a4	3317	382	328		8,68	10,11		21,41	8,95	
F9_MP-OK41a5	4218	384	456		10,98	9,25		27,63	8,19	
F9_MP-OK41a6	2977	287	378		10,37	7,88		25,98	6,97	
moyenne					9,86	8,82		24,59	7,65	
ecart type					1,66	2,79		4,49	2,47	
RSD %					16,86	31,66		18,27	32,29	

Tableau R-51 : Composition cationique de la phase liquide des inclusions fluides du groupe F9 obtenue en LA-OES. L'analyse surlignée en grisé (F9-17a1) correspond au spectre présenté pour le groupe F9.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur GAUTHIER-LAHAYE François, Directeur de recherche ; EOST ; Strasbourg
Monsieur EWING Rodney, Professeur ; University of Michigan ; USA

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MATHIEU Régis

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**" Reconstitution des paléocirculations fluides et des migrations élémentaires dans
l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'OKLO (Gabon) et des argilites de
TOURNEMIRE (France) "**

en vue de l'obtention du titre de :

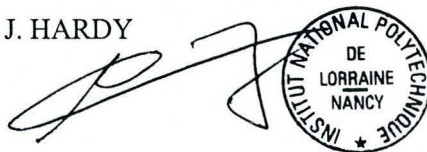
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "GEOSCIENCES"

Fait à Vandoeuvre le, 01 septembre 1999

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

Résumé : Afin de mieux caractériser les mécanismes possibles de migration des éléments dans la barrière géologique environnant un site de stockage, une étude des successions minérales dans les roches et les fractures ainsi que des paléofluides piégés sous forme d'inclusions a été réalisée dans deux sites différents :

(1) Un bassin gréseux environnant les réacteurs nucléaires naturels protérozoïques d'Oklo (Gabon).

Les plutonites archéennes typiques des TTG, ainsi que le bassin grésopélitique de Franceville sus-jacent sont affectés par une fracturation marquée par la présence de veines à quartz-daphnite-calcite-sulfures et bitumes stériles ou minéralisés. Trois stades paragenétiques ont été corrélés aux trois phases structurales régionales. Pendant la première phase extensive, une recharge météorique peu salée (1,7-6,5 pds%éq. NaCl) réchauffée dans le socle (190-210°C) et appauvrie en ^{18}O est injectée en fond du bassin, le long de grandes structures N-S. Elle est responsable des silicifications. La circulation des saumures diagenétiques oxydantes est capable de mobiliser U, Pb, Zr, Terres Rares et P par l'altération des monazites et des zircons, à l'échelle du bassin entre 2104 Ma et 1719 Ma (isochrone Pb/Pb obtenue sur des galènes incorporées dans les zircons). Ces saumures sont responsables des rapports Th/La (1,8) anormaux dans les grès silicifiés de la formation FA, supérieurs à ceux de la plupart des métasédiments archéens et proterozoïques (0,25). Elles sont chlorurées et calco-sodiques ($[\text{Cl}] > 6 \text{ m}$, de 28 pds%éq. NaCl à 30 pds%éq. CaCl_2), équilibrées avec les niveaux carbonatés et évaporitiques des grès du FA, plus froides (130°C) et riches en Ca, Li et Br. Elles sont expulsées latéralement sous l'effet de la compaction, puis vers le haut par des failles subverticales. Pendant la seconde phase extensive, l'épisode minéralisateur contrôlé par les failles N-S correspond à un mélange (155-220°C) entre ces saumures, la recharge météorique et des fluides hydrocarbonés (équivalent $\text{C}_9 - \text{C}_{10}$) dérivant de la maturation des matières organiques des pélites du FB. L'interaction des trois fluides est responsable de la minéralisation dans les grès et les calcites dont le carbone possède une origine organique ($\delta^{13}\text{C} = -10$ à -15 ‰vs.PDB). Les fluides peu à moyennement salés (3-18 pds%éq. NaCl), de températures élevées (200-550°C), liés au fonctionnement et au refroidissement des réacteurs et contenant des traces de O_2 , CH_4 et CO_2 sont responsables de silicifications locales. Pendant la dernière phase compressive, les paléocirculations fluides sont essentiellement à l'origine des cristallisations de calcites stériles ($\delta^{13}\text{C} = 0$ à -5 ‰vs.PDB).

(2) Les argilites toarciennes du site expérimental IPSN du tunnel de Tournemire (Aveyron, France).

Quatre paragenèses minérales (calcite, calcite et pyrite framboïdale, calcite et pyrite cubique, et calcite et barytine) ont cristallisé dans les fractures à partir de circulations fluides induites par l'activité tectonique pyrénéenne. La composition géochimique majeurs et traces et isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,70847-0,70852) des calcites fissurales est tamponnée par les argilites et marnes encaissantes, impliquant de faibles distances de migration des éléments. Les teneurs faibles en uranium et élevées en fer dans les fissures suggèrent des paléocirculations de fluides réducteurs. Cependant, une origine externe des remplissages carbonatés de l'accident majeur, obtenue à partir de la signature $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,70841 et 0,70858) et des anomalies positives en Eu dans les spectres de terres rares, ne peut être exclue.

Ce travail montre que la compétition entre l'agressivité chimique des fluides diagenétiques et le pouvoir tampon de la roche encaissante, le tout contrôlé par les conditions P-T, détermine ou modère l'amplitude des migrations élémentaires qui ont été importantes à Oklo ou plus modérées à Tournemire.

Mots-clefs : analogue naturel, diagenèse, remplissages fissuraux, uranium, géochimie, minéraux accessoires, inclusions fluides.

Abstract : To better characterize the mobilization and migration process in rocks, a petrological and geochemical study of fluid paleocirculation through fractures has been made in two different sites :

(1) The environment of natural nuclear reactors from Proterozoic Oklo uranium ores (Gabon).

The Archean basement typical of TTG series and the sandstones-pelites series of the Franceville basin are affected by a fracturation mainly filled by quartz-daphnite-calcite-sulfides and barren or mineralized bitumens. Three paragenetic stages has been correlated to three regional structural phases. During the first extensional phase, a low saline (1.7-6.5 wt% NaCl), heated in the basement (190-210°C) and impoverished in ^{18}O meteoric recharge is injected into the basin, along major N-S faults. It was responsible of silicification. The circulation of diagenetic brines is able to leach U, Pb, Zr, REEs and P resulting from accessory minerals alteration, at the basin-scale between 2104 Ma and 1719 Ma (Pb/Pb isochrone obtained on galena incorporated in zircons). These brines are responsible of anomalous Th/La ratios (1.8) of FA silicified sandstones higher than those (0.25) of most of Archean and Proterozoic metasediments. They are highly chlorine, calco-sodic ($[\text{Cl}] > 6 \text{ m}$, from 28 wt% NaCl to 30 wt% CaCl_2), equilibrated with carbonate and evaporitic layers of FA sandstones, with low temperatures (130°C) and rich in Ca, Li and Br. They are expelled laterally due to the compaction of FA sandstones, and upwards along subvertical fractures. During the second extensional phase, the mineralization stage, mainly controlled by N-S faults corresponds to a mixing (155-220°C) between the brines, the meteoric recharge and hydrocarbons C_9 and C_{10} -rich fluids derived from organic matter maturation in the FB pelites. The interaction of the three fluids is responsible of the mineralization in sandstones and in calcites displaying an organic carbon origin ($\delta^{13}\text{C} = -10$ to -15 ‰vs.PDB). The low to moderately saline (3-18 wt% NaCl) fluids with higher temperatures (200-550°C), containing traces of O_2 , CH_4 and CO_2 are related to the reactors functioning and cooling with local silicification events. During the last compressional phase, the fluid paleocirculations are mainly responsible of barren calcite crystallization ($\delta^{13}\text{C} = 0$ to -5 ‰vs.PDB).

(2) The Toarcian shales from experimental IPSN site in the Tournemire tunnel (Aveyron, France).

Four mineral parageneses (calcite, calcite and framboïdal pyrite, calcite and cubic pyrite, and calcite and barite) have been distinguished in fractures induced by compressional Pyrenean tectonic activities. The major- and trace-element contents, and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios (0.70847-0.70852) of the vein calcite are buffered by the surrounding shales, strongly suggesting short-distance migrations of the elements considered. Low uranium and high iron contents of the vein calcite suggest circulation of reducing fluids. However, an external origin for the carbonate fillings of the main fault, obtained with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios (0.70841 and 0.70858), and of positive Eu anomalies in the REE patterns, cannot be excluded.

This study shows that the competition between chemical aggressiveness of diagenetic fluids and buffering from surrounding rocks, with P-T conditions control determine or regulate the scale of element migration which has been important at Oklo and moderate at Tournemire.

Keywords : natural analogue, diagenesis, fissures fillings, uranium, geochemistry, accessory minerals, fluid inclusions.