



**HAL**  
open science

# Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels

Jessica Bonhoure

► **To cite this version:**

Jessica Bonhoure. Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL082N . tel-01752855

**HAL Id: tel-01752855**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752855>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



Ecole Doctorale RP2E  
Ressources, Produits, Procédés et Environnement

---

Thèse  
présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine**  
en Géosciences

par  
Jessica BONHOURE

**Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les  
oxydes d'uranium naturels**

Soutenance publique le 13 Novembre 2007

Membres du jury :

Président	Maurice PAGEL, Professeur, Université de Paris Sud
Rapporteurs	François GAUTHIER LAFAYE, Directeur de Recherche CNRS Maurice PAGEL, Professeur, Université de Paris Sud
Directeur de thèse	Michel CUNEY, Directeur de Recherche CNRS, UMR G2R-CREGU, Nancy
Examineurs	Laurent RICHARD, Maître de conférence, Université Henri Poincaré de Nancy I Luminita GRANCEA, Ingénieur AREVA Danièle ROUDIL, Ingénieur CEA





---

# REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été mené dans le cadre d'une collaboration entre AREVA, financeur de cette thèse, et la société CREGU-G2R de Nancy où j'ai réalisé ce projet. En cela je remercie Michel Cathelineau pour son accueil dans ce laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Michel Cuney, mon directeur de thèse, qui a toujours répondu à mes interrogations, même du fin fond de la Mongolie ou du nord du Saskatchewan, en passant par la Namibie et le Brésil (merci internet !). Un grand merci également à Danièle Roudil du CEA (Marcoule), Raphaël Pik du CRPG (CNRS Nancy) et François Gauthier-Lafaye (CNRS Strasbourg) pour m'avoir associé à leurs travaux sur la diffusion de l'hélium dans les oxydes d'uranium, ce qui m'a permis d'élargir mon domaine de connaissance.

Merci à Etienne Deloule pour sa disponibilité et son aide concernant le programme de traitement des données de la microsonde ionique.

Je remercie chaleureusement Philippe Kister pour m'avoir initié à l'analyse des terres rares dans les oxydes d'uranium, ainsi que pour ses travaux sur les gisements discordants de l'Athabasca.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont assisté lors de mes différentes sessions d'analyses :

Michel Champenois, Denis Mangin et Claire Rollion-Bard pour leur aide à la microsonde ionique du CRPG,

Johann Ravaux à la microsonde électronique,

Alain Kohler au MEB,

ainsi que Wahib Saikaly pour son travail et les agréables journées passées sur le MET du CP2M à l'université P. Cézanne de Marseille.

Un grand merci également à Marc Brouand, notre « maître des échantillons », pour son aide précieuse au cours de ces trois années (bonne continuation à Paris !). A Jacques Leroy pour sa collaboration sur les gisements du Limousin.

Je n'oublie pas non plus Laurent Richard, qui a réussi à m'ouvrir les portes du monde mystérieux de la thermodynamique (avec toutes ces équations ! ...).

Spaciba (спасибо) à Slava Golubev de l'IGEM (Moscou, Russie) pour sa collaboration et son expérience concernant les oxydes d'uranium, ainsi qu'à Yuri Polekhovsky (et pour les chocolats !...). Spaciba également à Alexei Aleshin et Sasha Shurilov pour leur contribution aux travaux sur les gisements de Russie.

J'ai grand plaisir à remercier toutes les personnes qui m'ont entouré et aidé de diverses manières tout au long de mes trois années de thèse :

Patrick Lagrange (que j'ai souvent dérangé à d'autres moments que le mardi à 11h ...), Roland Mairet (le « zorro » des pc et des imprimantes), M. Schuhmacher (dit « Pierre »), Christine Léonard, Laurence Moine.

Je remercie chaleureusement toutG2R pour avoir su rendre l'ambiance du labo particulièrement agréable, notamment Sandrine, notre petit soleil (et j'en ai eu besoin !), qui arrive à parler plus que moi !, Ahlam (ma « copine de thèse »), Olivier C, Olivier B, Isa (la « Maman »), Dani, Julien, Cédric et tous les acteurs de bonne humeur du G2R : Cécile, Marie-Christine, Christian, Régine, Marcel, Olivier VDH, Dudu.

Sans oublier ceux qui ont quitté le nid : Erwan « le Vi-Comte » et Rémy.

Grazie à Seb qui a su rester patient (surtout à la fin ... je sais, 300 km c'est loin !) et qui m'a soutenu tout au long de ma thèse.

A mes parents et à ma sœur pour leur soutien depuis la Méditerranée ;o) , et tout particulièrement à toi papa pour avoir rempli la maison de « cailloux » et m'avoir fait baigner dedans depuis ma naissance ...

---

# TABLE DES MATIERES

---

## INTRODUCTION GENERALE

<b>1. Cadre général du projet .....</b>	<b>15</b>
<b>2. Substitutions dans les oxydes d'uranium .....</b>	<b>16</b>
2.1. Structure des uraninites .....	16
2.2. La composition des oxydes d'uranium .....	20
2.2.1. Les éléments de terres rares .....	20
2.2.2. Les autres éléments de substitution .....	22
2.3. L'altération oxydante des oxydes d'uranium .....	24
<b>3. Les éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium .....</b>	<b>25</b>
3.1. Historique .....	25
3.2. Paramètres contrôlant les substitutions des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium .....	25
3.2.1. Processus affectant la structure des oxydes d'uranium et contrôle cristallographique .....	26
3.2.2. Température de minéralisation et mobilité des éléments de terres rares...	27
3.2.3. Rôle de la chimie des fluides minéralisateurs .....	28
3.3. L'effet tétrade .....	29
3.3.1. Origine de l'effet tétrade .....	29
3.3.2. Quantification du degré de l'effet tétrade .....	31
3.3.3. Les causes de l'effet tétrade .....	32
<b>4. Objectifs .....</b>	<b>35</b>
4.1. Méthode d'analyse in situ des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium .....	35
4.2. Caractérisation des types de gisements par les éléments de terres rares ....	35
4.3. Thermodynamique .....	35

## PARTIE 1. CONDITIONS ANALYTIQUES

Introduction .....	39
--------------------	----

### Chapitre 1. MEB et microsonde électronique

---

1.1. MEB .....	41
1.2. Microsonde électronique .....	41
1.3. Calcul d'âges chimiques .....	42

### Chapitre 2. Microsonde ionique

---

#### Methodology for REE analyses of uranium oxides by ion microprobe

1. INTRODUCTION .....	47
2. REE ANALYSES METHODOLOGY .....	48
2.1. BSE methodology .....	48
2.2. SIMS methodology .....	48
3. CALIBRATION .....	52
3.1. Mistamisk uraninite geological setting .....	52
3.2. Uraninite chemistry .....	54
3.3. REE analytical results .....	55
4. APPLICATIONS TO NATURAL URANIUM DEPOSITS .....	57
4.1. REE signatures of uranium oxides from the Shea Creek and McArthur River deposits (Canada) .....	57
4.1.1 Geological setting .....	57
4.1.2. U-Pb isotopic ages .....	57
4.1.3. REE analytical results .....	64
4.2. REE signatures of uranium oxides from the Pen Ar Ran deposit (Vendée, France) .....	65
4.2.1. Geological setting .....	65
4.2.2. REE analytical Results .....	65
5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS .....	66
References .....	68

### **Chapitre 3. Calcul d'âges isotopiques**

---

<b>3.1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>71</b>
3.1.1.	Principe général .....	71
3.1.2.	Difficultés de datation des oxydes d'uranium .....	73
<b>3.2.</b>	<b>Méthode de calcul .....</b>	<b>75</b>
<b>3.3.</b>	<b>Programme de traitement des données utilisé .....</b>	<b>76</b>
3.3.1.	Déconvolution des signaux .....	77
3.3.2.	Quantification .....	77

### **Chapitre 4. Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution (MET) sur des oxydes d'uranium naturels**

---

4.1.	Présentation de la technique .....	79
4.2.	Utilisation pour l'étude des oxydes d'uranium .....	79

## **PARTIE 2. GEOCHIMIE DES OXYDES D'URANIUM NATURELS DES PRINCIPAUX TYPES DE GISEMENTS DU MONDE**

Introduction .....	85
--------------------	----

### **Chapitre 1. Les gisements de type discordance** **87**

---

**Rare Earth Elements systematics in uranium oxides from Proterozoic unconformity-type uranium deposits.**

1.	INTRODUCTION .....	89
2.	GEOLOGICAL BACKGROUND .....	91
3.	ANALYTICAL METHODS .....	94
4.	RESULTS .....	95
4.1.	MINERAL – CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE URANIUM OXIDES AND U-PB AGES .....	95
a)	McArthur River deposit .....	96
b)	Shea Creek deposit .....	97
c)	The Cigar Lake deposit .....	99
d)	The Sue deposit .....	100
e)	The Nabarlek deposit .....	101

f)	The L deposit from the Otish basin .....	102
g)	The Karku deposit .....	103
4.2.	REE COMPOSITION OF THE URANIUM OXIDES .....	104
5.	DISCUSSION .....	108
6.	CONCLUSIONS .....	111
Annexe 1 .....		113
Annexe 2 .....		115
References .....		119

## **Chapitre 2. Les gisements de type volcanique**

---

<b>2.1.</b>	<b>Le gisement de Streltsovkoje (Russie) .....</b>	<b>123</b>
2.1.1.	Géologie .....	123
2.1.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	124
2.1.3.	Géochimie des éléments de terres rares .....	129
2.1.4.	Datation isotopique U-Pb .....	132
2.1.5.	Signatures terres rares des pechblendes et des roches encaissantes dans le gisement de Strelstovkoje .....	132

### **REE patterns of pitchblend and post-ore mineralization in the Streltsovsky uranium field (Russia): scientific and applied aspects. .... 133**

INTRODUCTION .....		133
SAMPLES AND METHODS OF INVESTIGATION .....		134
RESULTS AND DISCUSSIONS .....		134
REFERENCES .....		137

### **2.2. Le gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France) ..... 139**

#### **In situ REE analyses and isotopic U-Pb dating of uranium oxides from the Pen Ar Ran deposit (Vendée, France).**

INTRODUCTION .....		141
I.	GEOLOGICAL ENVIRONMENT .....	141
	Regional Geology .....	141
	The Guérande granite .....	142
	The "Porphyroid" Unit .....	143
	The Pen Ar Ran uranium deposit .....	144
II.	METHODOLOGY .....	145
III.	RESULTS .....	146
1.	Mineral succession in the Pen Ar Ran deposit .....	146
2.	Major element composition of the uranium oxides .....	148
3.	Nanometer scale lead distribution .....	152
	TEM experimental .....	152
	Results .....	153
4.	Rare Earth Elements .....	154
	The uranium oxides .....	154
	The granites and enclosing rocks .....	157
IV.	DISCUSSION .....	158
	Variation of major element composition of the uranium oxides .....	158
	Rare Earth Pattern signature .....	159

	Ages of the Pen Ar Ran area .....	160
CONCLUSIONS .....		160
References .....		162
<b>2.3.</b>	<b>Le gisement de Dornot (Mongolie) .....</b>	<b>165</b>
2.3.1.	Géologie .....	165
2.3.2.	Analyses des roches totales .....	167
2.3.3.	Géochimie des éléments majeurs .....	169
2.3.4.	Datation isotopique U-Pb .....	173
2.3.5.	Géochimie des éléments de terres rares .....	174
<b>2.4.</b>	<b>Le gisement de Mardaingol (Mongolie).....</b>	<b>177</b>
2.4.1.	Géologie .....	177
2.4.2.	Géochimie des éléments de terres rares .....	177
<b>2.5.</b>	<b>Le gisement de Chauli (Ouzbékistan) .....</b>	<b>179</b>
2.5.1.	Géologie .....	179
2.5.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	180
2.5.3.	Géochimie des éléments de terres rares .....	181
<b>2.6.</b>	<b>Le gisement de Gurvan Bulag (Gobi-Altay, Mongolie) .....</b>	<b>183</b>
2.6.1.	Géologie .....	183
2.6.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	185
2.6.3.	Datation isotopique U-Pb .....	186
2.6.4.	Géochimie des éléments de terres rares .....	187
<b>2.7.</b>	<b>Conclusion sur les gisements de type volcanique .....</b>	<b>189</b>

### **Chapitre 3. Les autres types de gisements**

---

<b>3.1.</b>	<b>Les gisements de type veine .....</b>	<b>191</b>
3.1.1.	Le gisement de Sarkijärvi .....	191
3.1.1.1.	Géologie .....	191
3.1.1.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	192
3.1.1.3.	Datation isotopique U-Pb .....	194
3.1.1.4.	Géochimie des éléments de terres rares .....	195
<b>3.2.</b>	<b>Les gisements de type filonien .....</b>	<b>197</b>
3.2.1.	Les gisements du Limousin (Massif Central, France) .....	197
3.2.1.1.	Géologie .....	197
3.2.1.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	201
3.2.1.3.	Datation isotopique U-Pb .....	205
3.2.1.4.	Géochimie des éléments de terres rares .....	205
3.2.2.	Le gisement de Schlema (Erzgebirge, Allemagne) .....	207
3.2.2.1.	Géologie .....	207
3.2.2.2.	Géochimie des éléments de terres rares .....	208
3.2.3.	Conclusion sur les gisements de type filonien .....	211

<b>3.3.</b>	<b>Les gisements liés au métasomatisme .....</b>	<b>213</b>
3.3.1.	Le gisement de Zheltorechensk .....	213
3.3.1.1.	Géologie .....	213
3.3.1.2.	Pétrographie des oxydes d'uranium .....	216
3.3.1.3.	Géochimie des éléments majeurs .....	216
3.3.1.4.	Datation isotopique U-Pb .....	217
3.3.1.5.	Géochimie des éléments de terres rares .....	218
3.3.2.	Le gisement de Kawanga (Zambie) .....	221
3.3.2.1.	Géologie .....	221
3.3.2.2.	Géochimie des éléments de terres rares .....	223
3.3.3.	Les gisements d'uranothorinite du Tranomaro (Madagascar) .....	225
3.3.3.1.	Géologie .....	225
3.3.3.2.	Géochimie des éléments de terres rares .....	226
3.3.4.	Le gisement de Korenoye (Russie) .....	229
3.3.4.1.	Géologie .....	229
3.3.4.2.	Datation isotopique U-Pb .....	231
3.3.4.3.	Géochimie des éléments de terres rares .....	232
3.3.5.	Conclusion sur les gisements liés au métasomatisme .....	233
<b>3.4.</b>	<b>Les gisements de type magmatique disséminé .....</b>	<b>235</b>
3.4.1.	Les occurrences du bassin des Monts Otish associées aux pegmatoïdes .....	235
3.4.1.1.	Géologie .....	235
3.4.1.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	236
3.4.1.3.	Datation isotopique U-Pb .....	238
3.4.1.4.	Géochimie des éléments de terres rares .....	239
3.4.2.	Le gisement de Rössing .....	241
3.4.2.1.	Géologie .....	241
3.4.2.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	242
3.4.2.3.	Géochimie des éléments de terres rares .....	245
3.4.3.	Conclusion sur les gisements de type magmatique disséminé .....	246
<b>3.5.</b>	<b>Les gisements liés à un complexe bréchique : type Olympic Dam ....</b>	<b>247</b>
3.5.1.	Le gisement de Prominent Hill .....	247
3.5.1.1.	Géologie .....	247
3.5.1.2.	Géochimie des éléments majeurs .....	248
3.5.1.3.	Datation isotopique U-Pb .....	249
3.5.1.4.	Géochimie des éléments de terres rares .....	250



## PARTIE 3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DE L'INCORPORATION DES ELEMENTS DE TERRES RARES DANS LES OXYDES D'URANIUM

<b>1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>255</b>
<b>2.</b>	<b>Relations thermodynamiques</b>	
<hr/>		
2.1.	Solutions solides .....	256
2.2.	Calcul des propriétés thermodynamiques des minéraux et espèces aqueuses en fonction de la température et de la pression .....	260
<b>3.</b>	<b>Propriétés thermodynamiques</b>	
<hr/>		
3.1.	Uranium .....	262
3.1.1.	Uraninite .....	262
3.1.2.	Espèces aqueuses de l'uranium .....	263
3.2.	Terres rares .....	265
3.2.1.	Sesquioxydes de terres rares .....	265
3.2.1.1.	Enthalpies de formation .....	265
3.2.1.2.	Entropies .....	267
3.2.1.3.	Energies de Gibbs .....	267
3.2.1.4.	Volumes .....	269
3.2.1.5.	Capacités calorifiques .....	270
3.2.2.	Espèces aqueuses des terres rares .....	272
<b>4.</b>	<b>Constantes d'équilibre de réactions</b>	
<hr/>		
4.1.	Réactions de dissolution de $\text{UO}_2$ et $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .....	277
4.2.	Réactions de dissociation des complexes des terres rares .....	278
<b>5.</b>	<b>Calcul de spéciation en fonction du pH</b>	
<hr/>		
		282
<b>6.</b>	<b>Calcul de l'état de saturation de fluides vis-à-vis de sesquioxydes de terres rares</b>	
<hr/>		
		285

**7. Calcul de l'état de saturation de fluides vis-à-vis de solutions solides idéales**

.....	289
Références .....	292

**PARTIE 4. DIFFUSION DE L'HELIUM DANS LES OXYDES  
D'URANIUM**

<b>Radiogenic helium diffusion in natural uranium oxides .....</b>	<b>299</b>
1. INTRODUCTION .....	301
2. LE GISEMENT DE PEN AR RAN .....	303
3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	304
3.1. Dispositif d'analyse de désorption d'hélium .....	304
3.2. Traitement des données de relâchement d'hélium .....	305
3.3. Expérimentation MET.....	306
3.4. Echantillons étudiés .....	306
4. RESULTATS .....	307
4.1. Mesures de relâchement d'hélium .....	307
4.2. Localisation de l'hélium (analyses MET) .....	311
4.2.1. Echantillon non recuit .....	311
4.2.2. Echantillon recuit à 1000°C .....	312
4.2.3. Echantillon recuit à 1300°C .....	314
4.3. Extrapolations aux cas des combustibles usés .....	316
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	318
Références .....	320
 <b>Synthèse et Conclusion .....</b>	 <b>323</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>341</b>
<b>Liste des figures, des tableaux et des photos .....</b>	<b>353</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>363</b>
1. Table des échantillons étudiés .....	365
2. Tables des Résultats d'analyse des éléments de terres rares .....	369
3. Tables des Résultats d'analyse des éléments majeurs .....	377

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---



# INTRODUCTION GENERALE

## 1. Cadre général du projet

Dans le contexte actuel des politiques énergétiques, la prospection des ressources naturelles telles que le pétrole, le charbon, le gaz et l'uranium, représente plus que jamais un enjeu capital. Cette tendance est d'autant plus marquée pour l'uranium, avec le développement du nucléaire comme alternative à la combustion des matières carbonées. Les gisements d'uranium sont présents sur tous les continents, et dans des structures géologiques variées. Ils se retrouvent ainsi dans les grands bassins sédimentaires mais aussi dans les environnements volcaniques ou intrusifs.

L'origine de ces gisements est très variable. Elle est pour certains d'entre eux synchrone de la mise en place de la formation géologique, comme c'est le cas pour les gisements issus de processus syn-sédimentaires dans les bassins et les placers par l'accumulation mécanique de minéraux lourds chimiquement inertes (type conglomérats à galets de quartz pour l'uranium), ou encore pour les gisements d'uranium associés aux shales noirs ou aux phosphates par précipitation de l'uranium dissous dans le milieu marin.

D'autres types de gisements se sont par contre formés à la suite de la circulation tardive de fluides minéralisateurs (gisements « épigénétiques »). Par exemple dans les gisements de type filoniens, les zones fracturées ont permis la circulation de fluides au travers de la roche encaissante conduisant au lessivage du métal et au dépôt de la minéralisation lorsque les conditions physicochimiques le permettent.

## 2. Substitutions dans les oxydes d'uranium

### 2.1. Structure des uraninites

L'oxyde d'uranium cubique, appelé « uraninite » sous sa forme automorphe et « pechblende » sous sa forme botryoïdale est la principale phase minérale de l'uranium sur la Terre. Sa structure cubique est du même type que celle de la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) présentée sur la figure 1, mais elle est très défectueuse et non stoechiométrique, du fait : de l'oxydation plus ou moins importante de l'uranium quadrivalent en uranium hexavalent, de nombreuses substitutions cationiques synchrones ou postérieures à sa croissance, de la décroissance radioactive  $\alpha$  produisant de l'hélium (Janeczek et Ewing, 1992) et des effets de recul des noyaux associés, et enfin de la production de plomb radiogénique. Ajoutons que de faibles quantités de gaz rares (Xe, Kr) se forment également par fission spontanée.

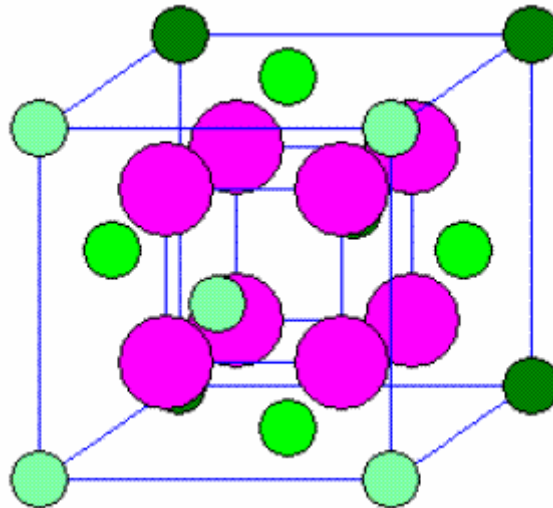


Figure 1 : Réseau cristallin de la structure  $\text{CaF}_2$  semblable à  $\text{UO}_2$ . Les oxygènes (en vert) sont disposés selon un mode cubique à faces centrées. Les ions Ca ou U (en rose) sont aux angles d'un cube à l'intérieur de celui formé par les oxygènes.

Frondel (1958), Xu *et al.*, (1981) et Cathelineau *et al.*, (1982) ont démontré au travers de leurs études que les oxydes d'uranium naturels avaient une composition chimique très variable en fonction de leurs conditions de genèse et de leurs altérations ultérieures. L'uranium est en effet transporté dans des fluides hydrothermaux principalement à l'état oxydé  $\text{U}^{6+}$  sous forme de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . Son dépôt résulte de sa réduction sous forme  $\text{U}^{4+}$  entrant dans la structure de minéraux d'uranium, principalement de type  $\text{UO}_{2+x}$ .

Selon Janeczek et Ewing (1992) le plomb d'origine radiogénique, sous la forme  $Pb^{2+}$ , a un rayon ionique beaucoup plus élevé (0.132 nm) que l'uranium, il occuperait ainsi des sites interstitiels du réseau. En effet, selon Frondel (1958), la décroissance radioactive de l'uranium en plomb influencerait l'état d'oxydation de l'oxyde d'uranium (auto-oxydation de l'oxyde d'uranium).  $U^{4+}$  se transformerait en  $Pb^{4+}$  (sans considération des éléments fils intermédiaires), qui représente une forme très oxydée du plomb et qui est particulièrement instable en présence de  $U^{4+}$ . Alors  $U^{4+}$  s'oxyderait en  $U^{6+}$  et  $Pb^{4+}$  serait réduit en  $Pb^{2+}$ . La décroissance radioactive de l'uranium perturberait ainsi la structure l'oxyde d'uranium, d'une part par le mécanisme d'auto-oxydation et d'autre part par l'accumulation de  $Pb^{2+}$  (Finch et Murakami 1999). Cette réaction s'accompagnerait d'un accroissement de la quantité d'oxygène dans  $UO_{2+x}$  afin de compenser l'augmentation de la charge positive de l'uranium. Mais Janeczek et Ewing (1992) ont montré que la présence dans l'uraninite de cations trivalents et bivalents en substitution parfois importante, fait que la quantité d'oxygène en excès nécessaire à l'équilibre des charges est en réalité moindre que si l'on considère  $U^{6+}$  seul (leur valence de 2 ou 3 au lieu de 6 réduit les besoins compensatoires en oxygène). Cependant, aucune relation n'a été mise en évidence entre l'âge des oxydes d'uranium et leur degré d'oxydation (Cathelineau et al, 1982) qui devrait apparaître si une telle réaction se produisait, malgré les oxydations secondaires de l'uranium qui se produisent lors de leurs interactions avec des fluides d'origine météorique, lors de l'exhumation des gisements, et qui sont très variables.

Quelque soient les origines de l'oxydation de  $U^{4+}$  en  $U^{6+}$ , ces phénomènes empêchent la connaissance du degré d'oxydation initial des phases uranifères lors de leur dépôt. Toutefois, l'existence de la phase  $\alpha U_3O_7$  dans la nature (George *et al.*, 1986) montre que l'oxyde d'uranium peut se déposer initialement à un degré d'oxydation supérieur à  $UO_{2.0}$ .

Le tracé du diagramme de Frost, présenté sur la figure 2, montre pour l'uranium les stabilités suivantes :

$U^{3+}$  : (rouge brun) oxydé lentement par l'eau, rapidement par l'air en  $U^{4+}$ .

$U^{4+}$  : (vert) stable, oxydé lentement par l'air en  $UO_2^{2+}$ .

$UO_2^+$  : instable, se dismute en  $U^{4+}$  et  $UO_2^{2+}$ .

$UO_2^{2+}$  : (jaune) très stable, difficile à réduire.

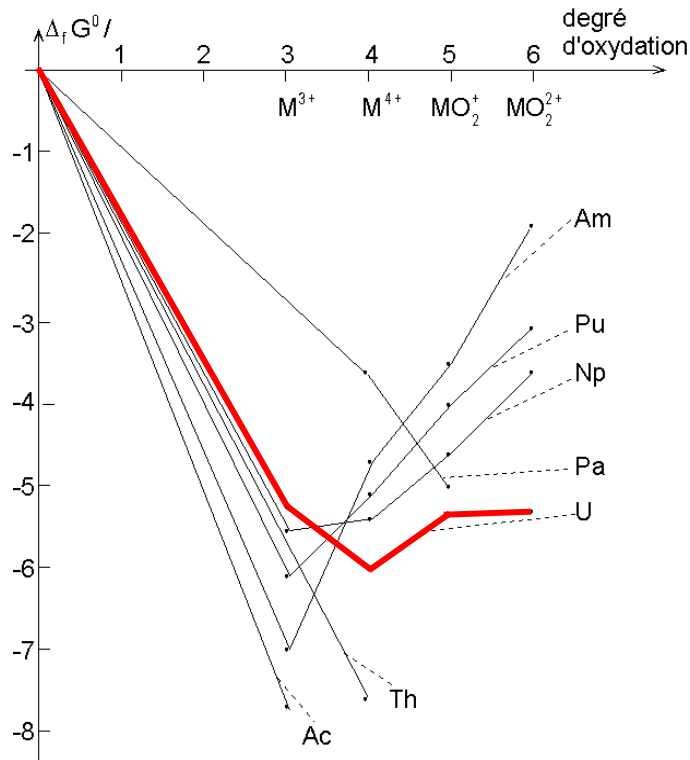


Figure 2 : Diagramme de type Frost pour les Actinides, dont l'uranium en rouge, présentant la stabilité des différents degrés d'oxydation pour les oxydes d'U.

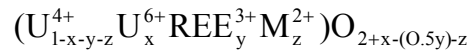
Sous sa forme cubique, la quantité d'oxygène en excès ( $x$ ) dans la structure de  $UO_{2+x}$  ne peut pas théoriquement dépasser la valeur de 0,25 selon Grandstaff (1976) ou de 0,33 selon Alberman et Anderson (1969). Lors des études expérimentales d'oxydation à des degrés supérieurs, l'oxyde d'uranium cubique devient instable et prend une structure « pseudo-cubique » ayant une stoechiométrie proche de  $U_3O_7$  ( $UO_{2,33}$ ). Par contre, des mesures systématiques du degré d'oxydation dans les oxydes d'uranium naturels (Cathelineau et Poty 1987, Janeczek et Ewing 1992, Xu *et al.* 1981, Sunder *et al.* 1988) ont montré qu'il pouvait atteindre des valeurs très élevées ( $x = 0,275$  à  $0,65$ , Janeczek et Ewing 1992) tout en gardant une structure cubique.

Cependant, bien que les études expérimentales d'Alberman et Anderson (1969) aient révélé que les oxydes d'uranium dépassant le degré d'oxydation 2,33 doivent avoir une structure orthorhombique, et non plus cubique, très peu d'occurrences naturelles de cette phase ont été décrites. Elle n'a été observée que dans deux gisements (Key Lake et Eagle Point) liés à une discordance protérozoïque dans le Bassin de l'Athabasca (Saskatchewan, Canada), et dans le gisement de Brousse-Broquiès (Aveyron, France) lié à une discordance hercynienne (George *et al.*, 1986). A partir de l'étude des assemblages minéraux et des inclusions fluides, ces derniers auteurs ont pu déterminer les conditions de dépôt de la phase  $\alpha U_3O_7$  à  $140 \pm 25^\circ C$  (conditions de la diagenèse), à partir d'une saumure riche en



NaCl et pour une  $fO_2$  d'environ  $10^{-30}$  atm. La cristallisation d'  $\alpha U_3O_7$  serait liée à une baisse de la pression partielle de  $CO_2$ , entraînée par la précipitation des carbonates provenant des complexes carbonatés à U.

Dans la formule structurale de l'uraninite suivante proposée par Janeczek et Ewing (1992), la stoechiométrie de l'oxygène dépend de la nature et des proportions des éléments incorporés:



L'occupation par la majorité de ces cations des sites structuraux de l'uraninite a été définie par des observations cristallographiques (X-ray photo-electron spectroscopy « XPS »), appuyées par des analyses chimiques globales et des analyses à la microsonde électronique pour déterminer la nature de ces cations. Les concentrations de ces éléments peuvent être supérieures à 20% poids, ce qui est notamment le cas du plomb dans les oxydes d'uranium d'âge paléoprotozoïque et archéen, et une solution solide complète existe entre le pôle uraninite et le pôle uranothorianite. Frondel (1958), Xu *et al.* (1981) et Cathelineau *et al.* (1982) montrent au travers d'études cristallographiques que les oxydes d'uranium conservent une structure cubique, même pour des degrés d'oxydation aussi élevés que 2,25. Les états d'oxydation des oxydes d'uranium peuvent être variables mais ils ne sont pas dépendant de leur âge (Cathelineau *et al.* 1982).

## 2.2. La composition des oxydes d'uranium

L'uraninite contient communément des éléments tels que Pb, Ca, Th, Y, TR ... de rayons ioniques voisins de celui de  $U^{4+}$  (Tableau 1), pouvant donc se substituer dans le réseau de l'oxyde d'uranium au moment de son dépôt.

Tableau 1 : Rayons ioniques des éléments pouvant se substituer dans le réseau de l'uraninite (Shannon, 1976).

Eléments	$U^{4+}$	$Ca^{2+}$	$Th^{4+}$	$Y^{3+}$	TR <sup>3+</sup>	$Zr^{4+}$	$Pb^{2+}$
Rayons ioniques	0,10 nm	0,112 nm	0,105 nm	0,102 nm	0,116- 0,098 nm	0,084 nm	0,132 nm

La présence de certains éléments particuliers en substitution dans les oxydes d'uranium peut renseigner sur le rôle des roches encaissantes comme source de la minéralisation, comme le zirconium qui révèle une origine volcanique de l'uranium (Forbes *et al.*, 1984), l'abondance du calcium reflétant son abondance dans les roches encaissantes, l'abondance en thorium dans les uraninites magmatiques reflétant la richesse en cet élément dans le magma, ... En effet, les éléments substitués dans les oxydes d'uranium varient en fonction de l'environnement de dépôt, et trois types d'uraninites ont été ainsi distinguées suivant leur origine (McMillan, 1978) : (1) ignées, magmatiques et métamorphiques, (2) hydrothermales (dépôts de types filonien et discordant) et (3) de basse température (dépôts de type sédimentaire). Frondel (1958) avait déjà noté que les uraninites magmatiques contiennent des teneurs plus élevées en thorium et en éléments de terres rares par rapport à celles des uraninites hydrothermales et de basse température. Ceci peut s'expliquer par exemple par la différence de comportement entre ces éléments : le thorium et les éléments de terres rares sont moins mobiles que l'uranium à basse température.

### 2.2.1. Les éléments de terres rares

Le groupe chimique des éléments de terres rares, également appelées Lanthanides, se compose des éléments suivants : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu. L'élément Yttrium (Y) y est parfois inclus car il a un rayon ionique proche de celui des éléments de terres rares. Ces éléments de terres rares ont des propriétés physico-chimiques très proches, car ils forment tous des ions de valence 3+ stables et de tailles comparables.

Les différences de comportements chimiques observées sont causées par la faible décroissance de leur rayon ionique (de 0,106 à 0,085 nm, Tableau 2) avec l'augmentation de leur numéro atomique. Ces petites différences de rayon ionique et de comportement sont à l'origine du fractionnement des éléments de terres rares les unes par rapport aux autres observé dans leurs spectres d'abondances.

Tableau 2 : Rayon ionique (en nm) des éléments de terres rares trivalentes, en coordination octaédrique avec l'oxygène (Shannon, 1976).

TR	Rayon (en nm)	TR	Rayon (en nm)	TR	Rayon (en nm)
La <sup>3+</sup>	0,116	Sm <sup>3+</sup>	0,108	Ho <sup>3+</sup>	0,101
Ce <sup>3+</sup>	0,114	Eu <sup>3+</sup>	0,107	Er <sup>3+</sup>	0,1
Pr <sup>3+</sup>	0,112	Gd <sup>3+</sup>	0,105	Tm <sup>3+</sup>	0,099
Nd <sup>3+</sup>	0,11	Tb <sup>3+</sup>	0,104	Yb <sup>3+</sup>	0,0985
Pm <sup>3+</sup>	0,109	Dy <sup>3+</sup>	0,103	Lu <sup>3+</sup>	0,0977

L'yttrium et les éléments de terres rares sont des substituants communs dans les uraninites, avec des concentrations typiques allant de quelques dizaines de ppm au pourcent poids de sesquioxydes (TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Des concentrations de 10-15 % poids TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été rapportées dans des uraninites pegmatitiques (Berman 1957, Frondel 1958), mais de telles valeurs révèlent plutôt la présence de micro inclusions minérales telles que de monazite. En effet, des analyses plus récentes par microsonde électronique ont déterminé que ces concentrations ne dépassaient pas 2-4 % poids dans le cas de substitutions d'éléments dans le réseau (Janeczek et Ewing 1992, Foord *et al.* 1997). Plusieurs travaux (Fryer et Taylor, 1987) ont été menés sur les abondances et le fractionnement entre les éléments de terres rares légères et les éléments de terres rares lourdes. Ils ont montré que les variations de teneurs en éléments de terres rares d'un type de gisement à un autre sont très dépendantes de l'environnement local et des conditions de dépôt. D'après les études de chimie élémentaire menées par Finch et Murakami (1999) sur diverses uraninites, les concentrations en phosphore dans le fluide minéralisateur joueraient un rôle important dans l'incorporation des éléments de terres rares dans les uraninites, du fait de son rôle complexant, alors que P (comme Al et Si) ne rentrent pas de manière significative en substitution dans la structure de l'uraninite.

Ainsi, les abondances et les fractionnements des éléments de terres rares devraient pouvoir donner des informations sur les conditions de genèse et de dépôt des oxydes d'uranium, comme cela est détaillé dans le chapitre suivant.

## 2.2.2. Les autres éléments de substitution

Les impuretés rencontrées dans l'uraninite peuvent influencer sur sa stabilité, mais elles peuvent également nous renseigner sur les conditions de sa genèse et sur la nature des fluides minéralisateurs.

Le plomb est l'élément le plus présent après l'uranium dans les oxydes d'uranium (notamment du fait du Pb radiogénique). Les plus anciens présentent des teneurs pouvant dépasser 20 % poids PbO (des valeurs de ~6 % poids ont été relevées dans les uraninites d'Oklo par Pourcelot et Gauthier-Lafaye, 1998 et Evins *et al.*, 2005, mais les zones de réacteurs nucléaires ont été très altérées ce qui a provoqué une perte importante de plomb), plus communément elles sont de 7-10 % poids (Frondel, 1958).

En effet, la relation entre l'âge au temps  $t$  et la teneur en Pb radiogénique ( $Pb^*$ ) peut être écrite :

$Pb^*_t = Pb_o + U_t (e^{\lambda t} - 1)$  où  $\lambda$  est la constante de désintégration de l'élément radioactif (Tableau 3) et  $Pb_o$  est la quantité de plomb primaire (au temps  $t=0$ ).

Tableau 3 : valeurs des constantes de désintégration  $\lambda$  pour les systèmes isotopiques radioactifs U-Pb et Th-Pb.

Isotope père	Isotope fils	Isotope stable	$\lambda$ ( $a^{-1}$ )
$^{238}U$	$^{206}Pb$	$^{204}Pb$	1.55125 E-10
$^{235}U$	$^{207}Pb$	$^{204}Pb$	9.8485 E-10
$^{232}Th$	$^{208}Pb$	$^{204}Pb$	4.9475 E-11

Notons qu'il peut y avoir du plomb commun ( $^{204}Pb$ , non radiogénique) en quantités plus ou moins importantes (Holliger et Cathelineau 1986), ce qui peut fausser le calcul d'âge si l'on ne le prend pas en compte.

Pb peut remplacer U du réseau de l'uraninite (Janeczek et Ewing 1992), mais le rayon ionique supérieur du plomb y induit une contrainte significative, Pb va donc avoir tendance à quitter la structure (Finch et Murakami 1999).

Après le Pb radiogénique, Ca et Th sont les éléments les plus importants rencontrés dans les oxydes d'uranium (Janeczek et Ewing 1992), même si le thorium n'est présent en tant qu'élément majeur que dans les uraninites alors qu'il n'est qu'à l'état de trace dans la pechblende (Cathelineau *et al.* 1982). Dans les granites peralumineux, le thorium se substitue principalement aux éléments de terres rares dans les monazites qui, du fait de leur solubilité très faible dans les magmas peralumineux de basse température, fractionnent très

précocement dans ces magmas. De ce fait, les uraninites qui cristallisent tardivement dans les magmas peralumineux, donc en équilibre avec un magma appauvri en Th, ont de faibles concentrations en thorium (quelques pourcents). Par contre, dans les magmas calcoalcalins potassiques ou peralcalins, Th et U s'enrichissent simultanément dans les liquides résiduels (comportement incompatible), et de ce fait les uraninites sont plus riches en thorium (10-15% poids  $\text{ThO}_2$ ) (Cuney et Friedrich 1987). Il existe en fait une solution solide complète entre  $\text{UO}_2$  (uraninite) et  $\text{ThO}_2$  (thorianite), comme le montrent les études expérimentales de Legret (dans Cuney et Friedrich 1987) et la composition des uranothorianites de Madagascar (Moine *et al.* 1985).

Dans les uraninites magmatiques Ca est en concentration bien plus faible (0,5 % poids CaO d'après Frondel, 1958) que dans les oxydes d'uranium hydrothermaux de plus basse température (Frondel 1958, Janeczek et Ewing 1992) avec des teneurs pouvant atteindre 5 à 6% poids de CaO. Ceci indique que  $\text{Ca}^{2+}$  serait incorporé lors de la cristallisation et pourrait compenser la présence de  $\text{U}^{6+}$  : en effet, si le rayon ionique de  $\text{Ca}^{2+}$  (0.112 nm) le rend compatible avec la structure de l'uraninite, il provoque aussi une variation de la balance des charges. Le calcium pourrait également compenser la charge en remplaçant  $\text{Pb}^{2+}$  lors de l'altération de l'uraninite (Finch et Murakami 1999).

D'autres impuretés sont observées dans les uraninites : Si, P, Al, Fe, Mg, Na et K (Berman 1957, Frondel 1958, Janeczek et Ewing 1992, Foord *et al.* 1997). Les rayons ioniques de ces éléments ne sont pas compatibles avec leur entrée sous forme de substitutions en concentrations importantes dans la structure de l'uraninite. Généralement, dans les uraninites magmatiques, ces éléments sont très peu abondants. Par contre, ils peuvent se trouver en concentrations plus élevées dans la pechblende (uraninite finement grenue de basse température) selon que l'environnement est plus ou moins riche en calcium, puisque les fluides qui transportent l'uranium vont s'équilibrer avec ce milieu. Si et P peuvent être assez abondants dans les oxydes d'uranium altérés. Le silicium peut se trouver en position interatomique, mais certaines études montrent qu'il peut exister sous forme de microcristaux inframicrométriques de coffinite, comme le montre certaines études au MET (Fayek *et al.* 1990). Selon Finch et Murakami (1999), les éléments tels que Al, Si et P ne se substituent pas dans la structure de l'uraninite, leur présence serait due à de « fausses » petites inclusions minérales localisées au niveau des joints de grains.

## 2.3. L'altération oxydante des oxydes d'uranium

L'altération oxydative de l'uraninite, décrite par Frondel (1958), correspond d'une part à l'oxydation partielle de  $U^{4+}$  en  $U^{6+}$ , sans changement de la structure de l'uraninite et d'autre part à la conversion de l'uraninite en minéraux d'uranyle lors d'une oxydation totale de  $U^{4+}$ .

L'altération des minéraux accessoires comportant  $U^{4+}$  enrichit les eaux souterraines en uranium par la déstabilisation et l'oxydation de l'ion  $U^{4+}$  en ion uranyle  $UO_2^{2+}$ . Ce dernier peut alors former des complexes stables en solution (carbonatés, phosphatés, ...). Des éléments tels que le thorium et les éléments de terres rares, communément introduits dans ces minéraux accessoires lors de leur cristallisation, vont également être incorporés sous forme de complexes, au passage du fluide.

## **3. Les éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium**

### **3.1. Historique**

L'étude systématique des éléments de terres rares dans les minéraux a été initiée par Goldschmidt et Thomassen en 1924. Dès 1926, Davis a observé que les uraninites naturelles contenaient des quantités importantes et variables d'éléments en solution solide, en particulier les éléments de terres rares, l'yttrium et le thorium. Frondel (1958) a par la suite mis en évidence le fait que l'oxydation de  $U^{4+}$  en  $U^{6+}$  se passe sans destruction de la structure cristalline, et donc que les éléments incorporés avaient de fortes chances de rester dans le réseau.

Goldschmidt et Thomassen (1924) ont notamment pu démontrer qu'il y avait des régularités dans les distributions des éléments de terres rares, matérialisées par des fractionnements entre les éléments de terres rares légères, intermédiaires et lourdes comme cela est observé dans beaucoup de minéraux (apatite, allanite, monazite, sphène, ...). Ces variations ont été étudiées en détail par Fleischer (1969) et Adams (1969), mais l'importance du rôle des facteurs cristalochimiques et de la géochimie des fluides hydrothermaux dans la distribution de ces éléments de terres rares reste encore très controversée.

### **3.2. Paramètres contrôlant les substitutions des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium**

Le fractionnement des éléments de terres rares permet de contraindre certains processus géochimiques associés à la genèse de différents types de minéralisations (sources, fractionnements, conditions T-P, conditions rédox, altération, ...). La formation de la plupart des gisements résulte en effet de la circulation de fluides qui transportent et déposent les métaux. La composition en éléments de terres rares observée dans les oxydes d'uranium peut avoir différentes origines : (i) syn-minéralisation, elle peut être l'empreinte de la circulation du fluide minéralisateur, lui-même fonction des roches sources qu'il a lessivé ; (ii) post-minéralisation, elle peut avoir été changée par l'altération des oxydes d'uranium et par la circulation de fluides tardifs.

### 3.2.1. Processus affectant la structure des oxydes d'uranium et contrôle cristallographique

Les variations complexes de la taille du réseau cristallin de l'uraninite ( $UO_{2+x}$ ) peuvent s'expliquer par (i) la présence d'impuretés (Pb, Ca, Th, Zr et TR), (ii) les différents états d'oxydation de l'uranium et (iii) les dégâts causés à la structure par le rayonnement  $\alpha$  (Janeczek et Ewing 1992). Ces variations du réseau faciliteraient l'incorporation tardive d'éléments dans l'oxyde d'uranium, ce qui peut expliquer la forme des spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium provenant de gisements ayant une histoire métamorphique et/ou ayant subi une élévation de température tardive (intrusions magmatiques), ou encore ayant subi une altération avec la circulation d'un fluide tardif.

En 1969, Fleischer et Altschuler ont montré qu'il y avait une présence non sélective de toutes les terres rares + Y dans les minéraux porteurs de ces éléments, mais avec des fractionnements variables entre les éléments de terres rares légères, les intermédiaires et les lourdes dans beaucoup de minéraux tels que l'allanite, la cécite, la monazite, l'apatite et le sphène.

Ces constatations ont été reprises par Fryer et Taylor (1987) qui ont analysé les éléments de terres rares dans les uraninites de divers gisements hydrothermaux, démontrant que les variations de la composition en éléments de terres rares des uraninites sont fonction de la structure cristalline mais également de la géochimie des fluides hydrothermaux. Cependant, leur analyse lors de cette étude reste qualitative du fait de la faible base de données alors disponible. Ils ont ainsi démontré que la somme des éléments de terres rares ( $\Sigma REE$ ) dans les oxydes d'uranium des dépôts ultra-métamorphiques est beaucoup plus importante ( $\Sigma REE > 15000$  ppm) que dans celle des dépôts de type discordance ( $\Sigma REE < 2000$  ppm).

Dans les études plus précises menées par Pagel *et al.* (1987) sur des gisements de type discordance (Rabbit Lake, Cluff OP, Claude, Jabiluka, Cluff D et JEB) du Bassin Athabasca (Canada), les spectres des éléments de terres rares sont comparables indépendamment de leur localisation géologique (dans le socle ou dans les grès), ce qui laisse supposer que dans le cas présent les échanges entre la roche mère et le fluide minéralisateur, des saumures à chlorures, ne jouent pas un rôle principal dans le contrôle de l'incorporation des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium.

Dans d'autres gisements, l'héritage des roches encaissantes est évident : les fractionnements des spectres des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium sont comparables à ceux des roches encaissantes, mais avec un enrichissement en éléments de



terres rares totales. D'autre part, la présence dans les roches mères de minéraux majeurs et accessoires ayant une affinité particulière pour certains éléments de terres rares (comme le xénotime dans certains granites qui contient des quantités importantes de terres rares lourdes, ou encore les feldspaths qui sont des pièges à Eu) induirait un manque de ces éléments de terres rares dans les dépôts, et donc un spectre différent.

Le rapport isotopique de Nd des minéraux uranifères peut être utilisé pour contraindre la source d'uranium. Fryer et Taylor (1984) l'illustrent avec une étude sur le gisement d'uranium hydrothermal de Collins Bay (Athabasca, Canada) : l'âge Sm-Nd de la première génération de pechblende coïncide avec les âges déjà publiés pour ce bassin, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de variation des teneurs en Nd, et que la combinaison des données isotopiques en Nd et Pb des minéraux uranifères peuvent servir à contraindre la source de cet uranium (évaluation de l'histoire génétique des dépôts). En effet, dans les environnements de surface, Nd est moins mobile que U ou Pb et il garde ses caractéristiques isotopiques originelles.

### **3.2.2. Température de minéralisation et mobilité des éléments de terres rares**

La pechblende est une variété d'oxyde d'uranium de basse température (<250°C) des dépôts hydrothermaux et de type discordance (Fron del, 1958 ; Nash *et al.*, 1981). Elle contient peu d'éléments de terres rares et de Th en solution solide ( $\Sigma\text{REE}<7500$  ppm), contrairement à l'uraninite cristalline des granites à pegmatites et des alaskites ( $\Sigma\text{REE}>15000$  ppm) (Fron del, 1958 ; Lang *et al.*, 1962).

Selon Michard et Albarède (1986), dans les systèmes hydrothermaux les éléments de terres rares seraient immobiles en dessous de 350°C, ce qui est en contradiction avec les conclusions de Leroy et Turpin (1987) et Braun *et al.* (1990), qui ont observé dans les latérites où la monazite est détruite qu'une part importante des éléments de terres rares des granites est lessivée durant les processus supergènes, c'est-à-dire de basse température. Cuney et Mathieu (2000) et Gaboreau *et al.* (2007) ont montré de très fortes mobilités des éléments de terres rares dans les bassins sédimentaires protérozoïques à 150-200°C en présence de saumures diagénétiques, bassins sédimentaires dans lesquels la monazite est également détruite et les éléments de terres rares légères sont transportées sur de grandes distances. Ces saumures de basse température sont responsables du lessivage des éléments de terres rares et de l'uranium, entre autres éléments, lors de la dissolution des

zircons et des monazites. L'augmentation du rapport Th/U depuis la monazite (18,6) jusqu'aux phases d'altération (88,7) serait due à l'enrichissement des saumures oxydantes en U en même temps qu'en éléments de terres rares. La rencontre de ces saumures avec une barrière réductrice carbonée a finalement provoqué la précipitation de l'uranium. Lors de cette précipitation, les éléments de terres rares vont fractionner entre la phase fluide et le minéral.

### 3.2.3. Rôle de la chimie des fluides minéralisateurs

Gaboreau *et al.* (2007) ont pu déterminer au travers de leurs études sur les minéraux APS (Aluminium phosphate-sulfate) du Bassin Athabasca que l'enrichissement de la composition en phosphate et en éléments de terres rares est contrôlé par le transport et le redépôt de ces éléments à partir de la dissolution de minéraux phosphatés (principalement la monazite). En effet, la monazite est facilement altérée par les saumures diagénétiques (Cuney et Mathieu, 2000). Les minéraux APS formés près des corps minéralisés sont enrichis en P et en éléments de terres rares mais sont appauvries en Th, en comparaison avec ceux cristallisés loin des minéralisations. Effectivement, le rapport Th/La (de 0,2 à 0,4 dans les sédiments clastiques) est  $> 0,4$  (i.e. perte de éléments de terres rares légères) dans le socle et dans les grès distaux des zones minéralisées, alors qu'il est  $< 0,2$  (i.e. accumulation des éléments de terres rares légères) près des corps minéralisés. Ceci suggère donc d'une part que le P et les éléments de terres rares ont une source commune (monazite), d'autre part que ces éléments sont plus mobiles que Th lors de l'altération, et enfin qu'on est passé d'une zone oxydante dans les grès distaux à une zone réductrice au niveau des minéralisations.

Effectivement, pour Fryer et Taylor (1987), la distribution des éléments de terres rares dans les uraninites issues de divers dépôts hydrothermaux résulterait de l'intervention de différents facteurs d'égale importance, en particulier la géochimie des fluides hydrothermaux : variations de la fugacité de l'oxygène, nature des complexes anioniques dans les fluides ...

La présence d'anomalies en europium est une caractéristique notable des spectres des éléments de terres rares : elle est due à l'existence de deux états de valence de l'euporium ( $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ ) et est donc un bon indicateur de la fugacité en oxygène (Henderson, 1984) des fluides transporteurs de l'uranium. Ces anomalies vont donner des informations sur l'origine des fluides minéralisateurs et/ou sur l'origine des éléments du dépôt. Par exemple, en cristallisant, le plagioclase s'enrichi en  $\text{Eu}^{2+}$  mais incorpore peu de Sm et Gd ( $\text{Eu}^{3+}$  a un

rayon ionique entre celui de  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  (0,095 nm), alors que celui d' $\text{Eu}^{2+}$  est beaucoup plus grand (0,117 nm) : il se substitue donc plutôt à  $\text{Ca}^{2+}$  (0,099 nm) dans les minéraux silicatés tels que les plagioclases). Ceci s'observe sur les spectres des éléments de terres rares (normalisés aux chondrites CN) par une anomalie négative en europium pour les liquides résiduels, et positive pour les anorthosites gabbroïques (accumulant les plagioclases). Une anomalie positive en Eu sur les spectres des éléments de terres rares des minéralisations signifie que le fluide minéralisateur contenait l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , avec un état d'oxydation fort ce qui indiquerait une possible circulation d'eaux météoriques (Robinson et Ohmoto, 1973).

En plus de ce comportement de l'Eu, l'abondance maximum du spectre des éléments de terres rares ainsi que son fractionnement fournissent également des informations sur la géochimie du fluide minéralisateur : par exemple le spectre des éléments de terres rares de la pechblende de Pine Creek a un maximum sur Tb et un fractionnement fort des éléments de terres rares lourdes par rapport aux légères. McLennan et Taylor (1979) ont déterminé d'après leurs études sur la mobilité des éléments de terres rares de Pine Creek, que l'uranium et les éléments de terres rares ont été transportés dans les fluides hydrothermaux sous forme de complexes carbonatés, fluides dans lesquels les éléments de terres rares lourdes sont plus solubles que les légères, ce qui avait été suggéré en 1959 par Kosterin (maximum sur Tb dans les fluides à complexes carbonatés à terres rares).

### **3.3. L'effet tétrade**

#### **3.3.1. Origine de l'effet tétrade**

Selon un rayon ionique croissant, les éléments de terres rares peuvent être classés par groupes de quatre éléments ou « tétrades » : La-Ce-Pr-Nd (première tétrade), Pm-Sm-Eu-Gd (deuxième tétrade qui est incomplète car Pm n'existe pas dans la nature), Gd-Tb-Dy-Ho (troisième tétrade), Er-Tm-Yb-Lu (quatrième tétrade).

L'effet tétrade des lanthanides a été initialement observé sur des spectres de système d'extraction liquide-liquide de éléments de terres rares (Bandurkin, 1964, Peppard *et al.*, 1969). Il a été ensuite observé sur des échantillons naturels minéralisés en environnement marin par Masuda et Ikeuchi (1979). Rappelons que le Pm étant instable, il n'existe pas dans la nature et n'est donc pas pris en compte. Les études suivantes de Masuda *et al.* (1987) ont permis de définir que les effets tétrade ne sont pas limités aux seuls

environnements marins, mais qu'ils apparaissent dans tous les milieux où il y a eu une activité hydrothermale.

Les recherches ainsi menées sur des roches granitiques et sédimentaires ainsi que des eaux souterraines (Tono, Japon Central), ont permis de distinguer deux types d'effet tétrade : les types M et W (Masuda *et al.*, 1987, Takahashi *et al.*, 2002). La dénomination « M » et « W » a été attribuée à partir de la forme des spectres des éléments de terres rares correspondant à chacun des 2 types. Le type W a été observé dans les environnements marins par Masuda et Ikeuchi (1979). Masuda *et al.* (1987) suggèrent que le type M pourrait être observé dans les solides ayant été lessivés par un fluide aqueux (il a notamment été remarqué dans le leucogranite de Jiangxi, au Sud de la Chine). Ces deux types seraient donc conjugués.

D'autres expériences ont été menées à différents pH afin d'étudier le fractionnement systématiquement observé des éléments de terres rares et de l'yttrium (TR-Y) après leur interaction avec des oxyhydroxydes de Fe dans de l'eau naturelle (Bau, 1999). Les résultats obtenus suggèrent que l'interaction des eaux naturelles avec des oxyhydroxydes de Fe produit sur les spectres des éléments de terres rares normalisés aux chondrites de la solution un effet tétrade de type W associé à des anomalies positives en Y, La, Gd et Lu. Parallèlement, les précipités d'oxyhydroxydes de Fe ont des spectres des éléments de terres rares présentant un effet tétrade de type M et des anomalies moindres voire négatives des éléments précédemment cités. Ces résultats viennent corroborer les observations rapportées pour divers environnements naturels.

Comme les éléments de terres rares et l'yttrium sont très peu sensibles aux variations rédox, leur fractionnement en fonction de leur rayon ionique dans les environnements aqueux est probablement dû au fort contrôle exercé par la structure électronique de chaque élément de la série TR-Y.

De plus, les travaux d'Iwatsuki et Yoshida (1999) ont montré que la composition chimique des eaux souterraines évolue avec les interactions eaux – roches granitiques. La formation de complexes, principalement carbonatés, va ainsi permettre le transport des éléments de terres rares et de l'uranium depuis les roches granitiques jusqu'à leur zone de dépôt.

D'autre part, les rapports Y/Ho ont été utilisés de manière conjointe avec l'effet tétrade comme traceurs de la migration des éléments de terres rares durant les interactions eaux – roches dans les systèmes naturels. Y et Ho ont un comportement géochimique similaire du fait de leur rayon ionique très proche et de leur valence identique. Takahashi *et al.* (2002) montrent que dans les roches granitiques soumises à un processus de lessivage

par des eaux souterraines, un effet tétrade de type M et un rapport Y/Ho plus faible que celui des chondrites ( $C1\text{-chondrite} = 28,1$ , Anders et Grevesse, 1989) sont observés. Par contre, dans les roches sédimentaires proches de ces granites, un effet tétrade de type W et un rapport Y/Ho plus grand que celui des chondrites, complémentaires des effets précédents, est observé du fait de la fixation des éléments de terres rares contenues dans les eaux souterraines dans les sédiments. Ainsi, une minéralisation uranifère contenue dans des roches sédimentaires qui montre par analyse SIMS des oxydes d'U un effet tétrade de type W et un rapport Y/Ho élevé, indique un dépôt des éléments de terres rares à partir d'eaux souterraines ayant lessivé des roches granitiques.

Certains exemples mettent en évidence des effets de type M et W conjugués dans des échantillons de roches et d'eaux issues de systèmes clos (la différenciation entre les éléments de terres rares est alors due au fractionnement). La plupart des effets de type M apparaissent dans les échantillons les plus altérés, ce qui suppose que ce type est produit dans les roches granitiques durant les processus de lessivage.

De même, le déséquilibre dans la chaîne de désintégration de l'uranium ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) analysé par SIMS dans ces zones indique un dépôt récent de l'uranium, la mise à l'équilibre nécessitant que le dépôt ait eu lieu depuis plus d'un million d'années. Les minéraux porteurs de l'uranium se seraient formés par précipitation à partir d'eaux souterraines en conditions réductrices. Les calculs de spéciation réalisés à partir de l'analyse de la composition des eaux souterraines amènent Takahashi *et al.* (2002) à dire que les éléments de terres rares ont probablement été transportés dans les eaux souterraines sous forme de complexes carbonatés dissous.

L'effet tétrade représente donc un outil supplémentaire pour obtenir des informations géochimiques sur les fluides minéralisateurs, à partir d'échantillons naturels (e.g. Masuda et Ikeuchi, 1979 ; Kawabe *et al.*, 1991 ; Bau, 1996).

### 3.3.2. Quantification du degré de l'effet tétrade

Irber (1999) propose de calculer le degré de l'effet tétrade ( $TE_{1,3}$ ) avec la formule suivante :

$$TE_{1,3} = ((\text{Ce}/\text{Ce}^t \times \text{Pr}/\text{Pr}^t)^{0,5} \times (\text{Tb}/\text{Tb}^t \times \text{Dy}/\text{Dy}^t)^{0,5})^{0,5}$$

$$\text{avec : } \text{Ce}/\text{Ce}^t = \text{Ce}_{\text{CN}} / (\text{La}_{\text{CN}}^{2/3} \times \text{Nd}_{\text{CN}}^{1/3})$$

$$\text{Pr}/\text{Pr}^t = \text{Pr}_{\text{CN}} / (\text{La}_{\text{CN}}^{1/3} \times \text{Nd}_{\text{CN}}^{2/3})$$

$$\text{Tb/ Tb}^t = \text{Tb}_{\text{CN}} / (\text{Gd}_{\text{CN}}^{2/3} \times \text{Ho}_{\text{CN}}^{1/3})$$

$$\text{Dy/ Dy}^t = \text{Dy}_{\text{CN}} / (\text{Gd}_{\text{CN}}^{1/3} \times \text{Ho}_{\text{CN}}^{2/3})$$

L'indice « CN » signifie que l'élément est normalisé par rapport aux chondrites. Les valeurs calculées sont de 1,0 pour les spectres des éléments de terres rares sans effet tétrade (e.g. la chondrite C1, Anders et Grevesse, 1989) et sont très supérieures ( $\text{TE}_{1,3} \gg 1$ ) pour les spectres des éléments de terres rares ayant un effet tétrade marqué (Irber présente un résultat maximal de  $\text{TE}_{1,3} = 1,41$  pour des grenats provenant du granite très évolué de Leuchtenberg, en Allemagne). La quantification de l'effet tétrade utilise uniquement la première et la troisième tétrade, la seconde (Pm à Gd) ne peut être utilisée du fait à la fois de l'absence de Pm dans la nature et du comportement différent de  $\text{Eu}^{2+}$  dans les systèmes magmatiques. La quatrième tétrade (Eu à Lu) montre généralement des variations beaucoup moins marquées. Takahashi *et al.* (2002) suggèrent que le degré de l'effet tétrade est plus marqué pour la troisième tétrade dans les roches sédimentaires et granitiques.

Monecke *et al.* (2003) montrent les limites de la reconstruction des processus de transport des éléments de terres rares à partir l'interprétation de l'effet tétrade, les erreurs analytiques étant parfois trop importantes pour pouvoir valider les résultats. Ainsi selon Monecke *et al.* (2003) il n'y aurait pas de relation évidente entre le degré de l'effet tétrade et l'intensité du lessivage. En réponse, Takahashi *et al.* (2003) ont montré que plus de la moitié des mesures réalisées étaient significatives. L'amélioration des performances analytiques en ICP-MS ne devraient plus être un obstacle pour l'interprétation de telles données. De même dans les oxydes d'uranium qui concernent plus particulièrement ce travail, les teneurs en éléments de terres rares sont suffisamment élevées dans la plupart des échantillons analysés pour ne pas poser de problèmes de ce type.

### 3.3.3. Les causes de l'effet tétrade

McLennan (1994) marque une certaine réserve quant à l'influence systématique des effets tétrade des spectres des éléments de terres rares dans les environnements géologiques. Il considère en effet que ces spectres inhabituels sont mieux expliqués par certains processus géologiques (fractionnement de l'apatite dans certaines pegmatites, ...). Il remarque également que les anomalies apparentes sur les spectres normalisés aux chondrites (i.e. aux valeurs de la Terre) observées pour les uraninites disparaissent quand on normalise aux shales, c'est-à-dire par rapport aux valeurs de la croûte uniquement

(malheureusement cette comparaison de normalisation n'est pas faite par les autres auteurs).

Irber (1999) tente d'expliquer l'effet tétrade des lanthanides à partir du comportement des rapports K/Rb, Sr/Eu, Eu/Eu\*, Y/Ho and Zr/Hf dans la roche totale. Ses travaux concernent des granites peralumineux varisques très fractionnés de l'Erzgebirge (Allemagne). Les diagrammes de corrélation entre  $TE_{1,3}$  (intensité de l'effet tétrade, voir paragraphe précédent) et les rapports élémentaires cités ci-dessus montrent que l'effet tétrade se développe parallèlement aux fractionnements magmatiques dans le granite, et que l'effet tétrade le plus important est observé dans les échantillons les plus fortement différenciés.

Cependant, le fractionnement de phases minérales cristallisant à partir du magma ne semble pas être la raison de l'effet tétrade, puisque les spectres des éléments de terres rares des minéraux accessoires montrent un effet tétrade similaire à ceux de la roche hôte : ils héritent donc de la signature en éléments de terres rares du liquide silicaté. De plus, l'importance de  $TE_{1,3}$  et les rapports Y/Ho et Zr/Hf des faciès très fractionnés montrent un comportement similaire à celui des systèmes aqueux dans lesquels la complexation chimique a une grande influence. Les changements de mode de fractionnement des éléments entre le liquide silicaté et les minéraux dans les liquides granitiques très évolués ne sont donc pas les seules causes responsables de l'effet tétrade. La très forte baisse des concentrations en Eu dans les granites les plus fractionnés suggère que l'euporium trivalent fractionne entre le liquide silicaté résiduel et un fluide aqueux coexistant de haute température :  $Eu^{3+}$  serait plus facilement retenu dans le liquide silicaté, à la différence des autres éléments de terres rares.

Ainsi, la différence de comportement des éléments traces dans ces roches granitiques très fractionnées et les marques de l'altération magmatique-hydrothermale qui y sont observées suggèrent soit une transition graduelle des liquides silicatés vers des fluides de haute température lors de la cristallisation du granite, soit l'augmentation de l'importance d'un fluide aqueux exsolvé coexistant.

Finalement, la coexistence de spectres des éléments de terres rares à effet tétrade de type M et de spectres miroirs de type W (Irber, 1999) suppose que le système était ouvert pendant la cristallisation du granite, avec une circulation de fluide associée. De plus, l'existence d'anomalies négatives en Eu ajoutée à la présence d'un effet tétrade renforce l'idée d'un fractionnement en Eu significatif dans le fluide aqueux coexistant, préférentiellement au liquide silicaté résiduel.

L'existence d'un effet tétrade dans les matériaux géologiques a longtemps été sujet à débats (McLennan, 1994), et Monecke *et al.* (2003) y répondent en faisant un bilan quantitatif des effets observés et de leurs importances. Ils notent tout d'abord qu'il n'y a pas de corrélation faisable entre la taille de l'effet tétrade et l'anomalie négative en Eu ou l'intensité du fractionnement Y/Dy : ceci indiquerait que ces caractéristiques sont plus ou moins indépendantes. Les observations mettent en lumière que l'effet tétrade de type M ne peut pas être expliqué par l'enlèvement d'un type W en symétrie miroir d'un fluide hydrothermal : l'effet tétrade est soit une caractéristique d'un système de fluide magmatique avant la cristallisation du magma, soit cet effet dans toutes les roches a été hérité d'un fluide externe lors - ou après - la mise en place du magma. La taille de l'effet tétrade dans les fluides hydrothermaux décroît avec le temps et la distance par rapport aux granites minéralisés du fait de l'altération.



## 4. Objectifs

### 4.1. Méthode d'analyse in situ des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium

Le premier objectif de ce travail est de mettre au point une méthode d'analyse in situ des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium naturels à l'aide d'une microsonde ionique (CAMECA-IMS 3f du CRPG-CNRS, Nancy, France), en tenant compte des divers paramètres instrumentaux et expérimentaux pouvant intervenir.

### 4.2. Caractérisation des types de gisements par les éléments de terres rares

Des analyses in situ ont été effectuées dans le but de caractériser les différents types de gisements par leur signature en éléments de terres rares. Elles ont été réalisées sur différentes générations d'oxydes d'uranium, provenant de différents types de gisements dans le monde, afin de comparer leurs spectres des éléments de terres rares avec celles de gisements de référence. Ces observations doivent (i) aider à déterminer la/les sources de la minéralisation, et (ii) renseigner sur leur histoire génétique. Nous partons pour cela, au vu des connaissances bibliographiques, du postulat que les éléments de terres rares sont, de par leurs caractéristiques physico-chimiques et leur comportement dans l'environnement, des marqueurs efficaces de la source de la minéralisation uranifère. Cette étude devra démontrer ou infirmer cette hypothèse.

### 4.3. Thermodynamique

Dans un second temps, il convient de chercher à comprendre quels sont les paramètres physico-chimiques contrôlant l'incorporation des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium, et quels rôles ils peuvent jouer en fonction des conditions environnementales des différents types de gisements. Suivant cet objectif, différentes modélisations seront réalisées à l'aide du logiciel DISSOL (Fritz, 1975, 1981) pour réaliser des solutions solides idéales  $U_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ . Les paramètres mis en cause seront : la

température, le pH et la teneur en éléments de terres rares de la solution minéralisante, la fugacité de CO<sub>2</sub> et la fugacité d'oxygène du système.

---

# **PARTIE 1. CONDITIONS ANALYTIQUES**

---



## Introduction

Le développement de techniques d'analyses ponctuelles à haute sensibilité (microsondes ioniques, laser ICP-MS, Rutherford Backscattering Spectroscopy, Synchrotron à Fluorescence de rayon X) a permis l'étude fine des éléments de terres rares à l'échelle des phases minérales. Ces lanthanides sont particulièrement intéressantes en tant que traceurs des événements géochimiques, tels que les altérations hydrothermales (Klinkhammer 1994 ; Douville *et al.*, 1999) et les chemins de circulation des fluides conduisant à la formation de gisements métallifères (Lottermoser, 1992 ; Fayek et Kyser, 1997).

Le comportement des éléments de terres rares a été étudié au sein de divers types de minéraux tels que l'apatite, la fluorite, la monazite, le zircon, ..., mais les oxydes d'uranium ont été très peu abordés (Cherniak, 2000, 2002 ; Cherniak *et al.*, 1997, 2001 ; Koepke et Behrens, 2001 ; Nakashima et Kushiro, 2001).

### **Méthodologie :**

Les analyses des éléments présents dans les oxydes d'uranium seront réalisées (1) au microscope électronique à balayage (MEB) et (2) à la microsonde électronique pour des concentrations supérieures à quelques milliers de ppm (U, Th, Pb, Si, Ca, Fe, Al, P ...). Les teneurs en éléments de terres rares sont dans un second temps mesurées à la microsonde ionique.

Ces deux types d'analyses réalisées au travers des cristaux d'oxydes d'uranium, permettent d'observer les profils de diffusion des éléments majeurs et traces, ce qui est une aide précieuse pour déterminer les mécanismes contrôlant les substitutions, les coefficients de diffusion et l'existence potentielle de différentes générations de minéralisations.



## Chapitre 1. MEB et microsonde électronique

### 1.1. MEB

Après les études préliminaires au microscope optique, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été menées afin d'affiner la détection des zones les plus intéressantes des échantillons, c'est-à dire celles présentant la minéralisation la mieux préservée. Les images MEB sont utilisées pour distinguer les zones de bas numéro atomique moyen (LAZ) des zones de haut numéro atomique moyen (HAZ), en fonction des nuances de gris. Les contrastes de gris les plus marqués ont permis de détecter les plus faibles variations des numéros atomiques moyens des échantillons, pour mettre en évidence leur structure interne reflétant soit les figures de croissance primaire et la zonation du minéral lors de son dépôt, soit les figures d'altération résultant de la circulation d'un fluide tardif (généralement, lors de l'altération, des éléments ayant un numéro atomique moyen bas comme la silice sont introduits dans l'oxyde d'uranium). De telles zones LAZ apparaissent en gris foncé. Les zones comportant le plus d'uranium et de plomb (HAZ) sont les plus brillantes.

Les zones présentant les compositions les plus homogènes ont été sélectionnées pour être ensuite analysées chimiquement à la microsonde électronique.

### 1.2. Microsonde électronique

La composition chimique des oxydes d'uranium étudiés a été déterminée à l'aide de la microsonde électronique Cameca SX 100 de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Les mesures sont réalisées avec un courant primaire de 10 nA et une tension d'accélération de 15 kV, pour un diamètre du faisceau de 1 à 1,5  $\mu\text{m}$ . La microsonde électronique permet donc une analyse ponctuelle très précise, en fournissant les variations de compositions chimiques de l'échantillon à l'échelle micrométrique. La composition de l'échantillon est donnée en pourcent d'éléments (% oxydes, % poids ou % atomique), sans distinguer leurs différents isotopes. Les paramètres instrumentaux (nature des standards, temps de comptage, limites de détection et précisions) sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres instrumentaux de la microsonde électronique Cameca SX 100 pour l'analyse des oxydes d'uranium.

Elements	Standard	temps de comptage (s)	limite de détection (ppm)	précision (% erreur)
Ti	MnTiO <sub>3</sub>	10	600	0.05
Ca	wollastonite	10	470	0.07
U	UO <sub>2</sub>	20	1650	0.43
Th	ThO <sub>2</sub>	20	1350	0.11
Pb	PbCrO <sub>4</sub>	20	1000	0.37
Y	grenat	40	470	0.04
Si	orthose	20	220	0.03
Fe	hématite	40	570	0.05
V	V	40	560	0.05
P	CePO <sub>4</sub>	40	150	0.01
Dy	DyTiGe	40	780	0.06
Nd	NdPO <sub>4</sub>	40	590	0.05

Les résultats des analyses sont exprimés sous la forme de compositions en oxydes, pour les oxydes suivant :

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, PbO, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CaO, MoO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>.

### 1.3. Calcul d'âge chimique

Les âges chimiques sont calculés à partir des données de la microsonde électronique en considérant que les isotopes <sup>208</sup>Pb et <sup>204</sup>Pb sont présents en quantité négligeable et donc que le plomb présent est d'origine radiogénique, c'est-à-dire dû à la désintégration des isotopes de l'uranium <sup>238</sup>U et <sup>235</sup>U. Ce n'est cependant pas toujours le cas, ce qui peut entraîner une erreur de l'âge chimique par rapport à l'âge isotopique, qui lui sépare les isotopes du plomb et ne tient pas compte de ceux non radiogéniques. Il reste néanmoins que cette méthode permet d'estimer relativement bien l'âge de l'échantillon.

Les décroissances radioactives de <sup>238</sup>U et <sup>235</sup>U s'écrivent comme suit :

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} = e^{\lambda_{238}T} - 1 \quad (1.1)$$



$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} = e^{\lambda_{235}T} - 1 \quad (1.2)$$

où  $\lambda_{238}$  et  $\lambda_{235}$  sont les constantes de désintégration de  ${}^{238}\text{U}$  et  ${}^{235}\text{U}$  respectivement ( $\lambda_{238} = 0,98485 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$  et  $\lambda_{235} = 0,155125 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$ ).

${}^{235}\text{U}$  décroît plus rapidement que  ${}^{238}\text{U}$  car sa période de demi-vie est beaucoup plus courte ( $T_{1/2}({}^{238}\text{U}) = 4,468 \text{ Ga}$  et  $T_{1/2}({}^{235}\text{U}) = 73,8 \text{ Ma}$ ).

Le rapport  ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U}$  actuel est une constante connue :  ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U} = 137,88$

D'après ce rapport et les équations 1.1 et 1.2, le rapport Pb/U peut donc s'exprimer en fonction du temps T (Bowles, 1990) :

$$\frac{\text{Pb}}{\text{U}} = 0,99276 * (e^{\lambda_{238}T} - 1) + 0,007196 * (e^{\lambda_{235}T} - 1) \quad (1.3)$$

Les âges chimiques U-Pb sont calculés en utilisant les données en pourcent poids des oxydes d'uranium et de plomb mesurés à la microsonde ionique :

$$\text{PbO} = {}^{207}\text{PbO} + {}^{206}\text{PbO} = n_{207\text{PbO}} * 223 + n_{206\text{PbO}} * 222 \quad (1.4)$$

$$\text{UO}_2 = {}^{235}\text{UO}_2 + {}^{238}\text{UO}_2 = n_{235\text{UO}_2} * 267 + n_{238\text{UO}_2} * 270 \quad (1.5)$$

où  $n_{207\text{PbO}}$ ,  $n_{206\text{PbO}}$ ,  $n_{235\text{UO}_2}$  et  $n_{238\text{UO}_2}$  sont les concentrations molaires de ces éléments, et 222, 223, 267 et 270 sont les masses molaires des  ${}^{206}\text{PbO}$ ,  ${}^{207}\text{PbO}$ ,  ${}^{235}\text{UO}_2$  et  ${}^{238}\text{UO}_2$  respectivement.

On obtient finalement en combinant les équations 1.3, 1.4 et 1.5 :

$$\frac{\text{PbO}}{\text{UO}_2} = \left( \frac{223}{270 * 137,88 + 267} \right) (e^{\lambda_{235}T} - 1) + \left( \frac{222 * 137,88}{270 * 137,88 + 267} \right) (e^{\lambda_{238}T} - 1) \quad (1.6)$$



## Chapitre 2. Microsonde ionique

Une méthodologie d'analyse des éléments de terres rares a été mise au point. Un standard d'oxyde d'uranium pour ce type d'analyse a également été développé. Les analyses in situ ont été réalisées sur une microsonde ionique CAMECA IMS-3f. Les applications et la méthodologie sont présentées sur une sélection d'oxydes d'uranium provenant de quelques-uns des plus importants types de gisements d'uranium : le gisement de type discordance du Bassin Athabasca (Saskatchewan, Canada), le plus grand gisement au monde en termes de teneurs, avec les exemples de Shea Creek et de McArthur River, un dépôt périgranitique hydrothermal de type veine : le dépôt de Pen Ar Ran (Vendée, France), et un dépôt hydrothermal lié à une caldera volcanique : Streltsovkoïe, (Transbaïkalie, Russie). Chaque type de dépôt s'est révélé avoir une signature en éléments de terres rares spécifique.

Tous les spectres des éléments de terres rares des gisements de Shea Creek et de McArthur River sont caractérisés par une courbe en forme de cloche centrée sur Tb-Dy, similaire à ceux déjà publiés pour les oxydes d'uranium des dépôts de type discordance de l'East Alligator River Uranium Field. Ces spectres des éléments de terres rares en forme de cloche peuvent donc être considérés comme étant la signature typique des dépôts d'oxydes d'uranium mésoprotérozoïques liés à une discordance. Les spectres des oxydes d'uranium du gisement d'uranium syn-métamorphe associé à une albitisation de Mistamisk a également une courbe légèrement en forme de cloche, mais moins fractionnée et centrée sur l'euporium. Les spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium de Pen Ar Ran montrent un fractionnement des éléments de terres rares légères aux éléments de terres rares lourdes avec des teneurs anormalement élevées en Sm, Eu et Gd par rapport aux autres éléments de terres rares, semblable à celui observé dans les spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium de gisements associés au volcanisme à Streltsovkoïe.



## **Methodology for Rare Earth Element Determinations of uranium oxides by ion microprobe**

**Jessica BONHOURE, Philippe KISTER, Michel CUNEY, Etienne DELOULE**

Accepté dans *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol.31, n°3.

### **1. INTRODUCTION**

Natural uranium oxides incorporate variable quantities of elements during their crystallisation, reflecting variations in their ionic radii, the physical-chemical conditions prevailing in the environment (temperature, nature of ligands in the mineralising fluids), and the composition of the rocks with which the mineralizing fluid has been in contact. Furthermore, post-depositional re-equilibration with later fluids under different P-T conditions can modify the original composition. The fractionation of REEs is particularly interesting in uranium oxides, because their ionic radii (1.16 to 0.977 Å) are close to that of U<sup>4+</sup> (1 Å) in eight-fold coordination, and most REEs are not sensitive to changes in redox conditions. Hence, they are much less mobile than radiogenic Pb, which has a much larger ionic radius (1.29 Å) than U<sup>4+</sup> in eight-fold coordination and thus REE are likely to better preserve their primary distributions. A literature survey of available data on REE distribution in uranium oxides, although very limited, tends to show that each type of uranium deposit appears to be characterised by a specific REE signature (Fryer and Taylor 1987, Pagel et al. 1987, Hidaka et al. 1992, Hidaka and Gauthier Lafaye 2000), although strong variations occur within a specific type of uranium deposit (Fayek and Kyser 1997).

The purpose of the present paper is to present a methodology for the in situ determination of the rare earth elements in uranium oxides. Some applications of the methodology are presented for uranium oxides from various types of deposits from various parts of the world and from different uranium oxide generations within a single deposit. These samples have also been carefully dated by in situ isotopic U-Pb determinations at the same scale, both types of

analysis being performed by secondary ion mass spectrometry (SIMS) on a CAMECA IMS-3f ion microprobe.

## **2. REE DETERMINATION METHODOLOGY**

The purpose of the present paper is to present a methodology for the in situ determination of the rare earth elements in uranium oxides. Some applications of the methodology are presented for uranium oxides from various types of deposits from various parts of the world and from different uranium oxide generations within a single deposit. These samples have also been carefully dated by in situ isotopic U-Pb determinations at the same scale, both types of analysis being performed by secondary ion mass spectrometry (SIMS) on a CAMECA IMS-3f ion microprobe.

### **2.1. BSE methodology**

BSE images were adjusted to give the highest contrast in order to detect the slightest variations of average atomic number in the uranium oxides, to reveal the presence of any internal structure. The revealed structure reflects either primary growth features, such as zoning of the mineral during its deposition, or more or less complex alteration features produced by postdepositional fluid circulation that generally introduces elements such as Si, Ca and Fe with lower ionic radii and atomic weight than U or Pb. Consequently, such substitutions confer to the altered zones a lower average atomic number (LAZ), which appears as darker grey domains in BSE images. In contrast, the un- or less-altered zones with the highest uranium and lead contents, and thus the highest average atomic number (HAZ), will appear brighter in BSEM images.

### **2.2. SIMS methodology**

The determination of REE abundance in natural uranium oxides by SIMS was performed for the first time using a SHRIMP (sensitive high-resolution ion microprobe) by Takahashi et al. (2002) and Horie et al. (2004). In the present work, new calculation procedures and the calibration of a new uranium oxide reference sample have been developed for the deconvolution of the raw signals obtained by low mass resolution SIMS and to quantify the

rare earth element concentrations. All REE patterns were chondrite-normalised, using the values calculated by various research teams (Figure 1) (Evensen 1978, Anders and Grevesse 1989, Sun and McDonough 1989). Their results were comparable. For our study we used the values of Anders and Grevesse (1989).

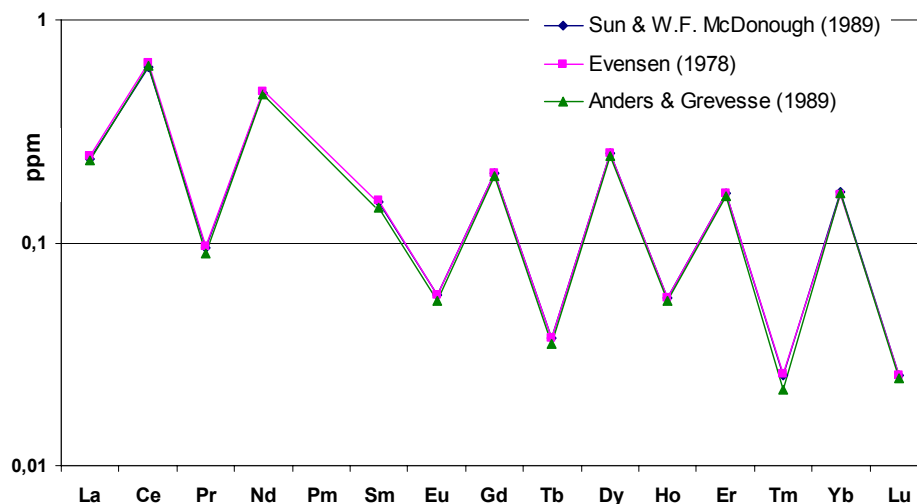


Figure 1. Concentration patterns of REE in chondrite, determined by Evensen (1978), Anders and Grevesse (1989) and Sun and McDonough (1989).

The instrumental conditions used for REE analyses in uranium oxides with the CAMECA IMS 3f ion microprobe were similar to those described in Fahey et al. (1987) and Hinton (1990). Uranium oxide samples were prepared as gold-coated thin sections or sections of some millimetres in thickness. A 10 kV O<sup>-</sup> primary beam of 10 nA current was focused to a spot of 30  $\mu\text{m}$  in diameter. Secondary ions were accelerated to 4500 eV. The intensity of REE isotopes was measured at a mass resolution of 300, under conditions of energy filtering (80 eV) to reduce the contribution of LREE oxide isobaric interferences on the HREE masses (Fahey et al. 1987). The energy window was 40 eV. The magnet was cyclically peak-stepped through thirtyone masses between mass 89 ( $89\text{Y}^+$ ) and mass 251 ( $235\text{UO}^+$ ), including the background, mass 235 ( $235\text{U}^+$ ) and masses of all significant REE isotopes (Table 1). The counting time was 5 s on each peak at masses 89, 235 and 251, and 10 s on each peak at other masses. Sixteen successive measurement cycles were accumulated over a period of about two hours on each sample position, producing a counting statistical precision of better than 10% on most of the peaks. Isobaric interferences which remained between light REE oxides and heavy REE were eliminated by the deconvolution technique of Fahey et al. (1987).

The concentrations of Y and REE were then determined following a two-step procedure:

(1) **deconvolution** of the energy-filtered signals from masses 139 to 251 to separate the M<sup>+</sup> and MO<sup>+</sup> contribution, to determine the REE intensities. There are sixteen mono-atomic species (Y, La to Lu, and U) and ten oxide species (LaO to DyO and UO), involved for thirty-one measured masses (several isotopes are measured for some species). The intensities were obtained after three iterations, realised using Excel™ software and the equations of Fahey (1988):

- (i) absREEdeconvolution.xls to calculate absolute REE intensities and
- (ii) errREEdeconvolution.xls to calculate REE intensity errors.

The distribution of secondary ion intensities measured at different masses between the different mono-atomic and oxide species were calculated by inversion of the matrix of the isotopic abundance (Table 1), using the natural isotopic abundances data of Guthrie and Heath (1961). For example, the isotopes <sup>151</sup>Eu and <sup>153</sup>Eu represent 47.8% and 52.2% of total Eu respectively.

MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> ratios for each element were variable according to the sample surface electrostatic charge state, due to the different energy distributions of MO<sup>+</sup> and M<sup>+</sup> species. To take this phenomenon in account, the UO/U ratio was measured and used to calibrate every species. Thus, they were systematically determined for every analysis using the tool “Solver” in Excel™, to give rough values of MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup>. However, the calculated HREE abundances do not depend strongly on this correction, because the use of energy filtering reduces considerably the influence of the molecular ions on the atomic ions' masses (Fahey et al. 1987). However, we note that Gd is an exception, because its isotopes interfere with those of four different LREE oxides (LaO, CeO, PrO, NdO) yielding intensities with more than 100% of bias: thus the Gd results were not taken into account. Also, the masses corresponding to Yb are connected with those of GdO; the results of calculated intensities of this REE thus cannot be taken into account.





(2) conversion of elemental count rate, resulting from the first step, to  $\mu\text{g g}^{-1}$  by comparing the REE+/U+ ratios in the sample with the ratio measured in a reference sample, a uraninite from Mistamisk (Kish and Cuney 1981), for which the calibration is describe below. The drift of REE+/U+ ratio with respect to UO+/U+ during the analytical sessions was modeled by a least squares regression line, and conversion calculated according to equation 1:

$$REE/^{235}U_{sample} = \frac{(REE+/^{235}U+)_{sample}}{A.(^{235}UO+/^{235}U+)_{sample} + B} \cdot (REE/^{235}U)_{reference} \quad (1)$$

where A and B are the coefficients of the least squares regression line used to model the evolution of the REE+/U+ ratio with respect to UO+/U+ during the analytical sessions. This equation was calculated in an Excel™ calculation sheet (“REEquantification.xls”). The precision obtained on the REE compositions were calculated using the equations of Fitzsimons et al. (2000).

The  $^{235}\text{U}$  isotope was employed to measure U concentration rather than  $^{238}\text{U}$ , because its intensity was large enough to be counted during the same scan as the REE+ ions, when the  $^{238}\text{U}$  intensity would be too large. (REE/U) reference refers to the known composition of the Mistamisk reference sample. Uranium concentration at the point of each SIMS analysis, which was needed to obtain absolute REE concentrations, was determined by electron microprobe using the same conditions as described by Kister (2003).

However, this technique presents instrumental limitations: (i) precision is limited at the small scale of analysis due to the limited amount of analysed material, and (ii) complex matrix effects of the concomitant element, spectroscopic interference on HREE from oxides of LREE and instrumental fractionation occur with SIMS. A specific calibration has to be undertaken for each type of matrix using a reference sample with a composition as closely matched as possible to that of the analysed sample.

### 3. CALIBRATION

#### 3.1. Mistamisk uraninite geological setting

The reference sample was a massive uraninite taken from the Mistamisk uraninite-albite veins (Kish and Cuney 1981). The Mistamisk deposit is located in the Labrador Palaeoproterozoic trough, which extends over 800 km in northern Québec. This basin is bounded by Archaean gneisses (2.5 to 2.4 Ga) of the Rae Province to the west, by the Grenville Province (1.1 to 0.9 Ga) to the south and by Proterozoic and Archaean gneisses to the east. The western part of the trough is mainly composed of epicontinental sediments deposited on Archaean gneisses, whereas the eastern part mainly consists of basaltic and gabbroic rocks. All these rocks were metamorphosed, during the Hudson orogeny at about 1.80 Ga (Dimroth 1978).

The Mistamisk series comprise basalts and gabbros, overlying clastic (arkoses and siltstones, black shales) and chemical sedimentary rocks (stromatolitic dolomites). The volcanic rocks were thrust over the sedimentary rocks during the Hudson orogeny (Dimroth 1978).

The Mistamisk sediments were metamorphosed at low grade (300 °C, 2 kbar; Kish and Cuney 1981). Mudstones are composed of quartz, phengite, albite, small amounts of chlorite and, locally, monazite and allanite.

The Mistamisk Valley uranium showings are located in the metasediments of the western part of the trough. Two sets of uranium veins were highlighted (“K” and “B” veins, Kish and Cuney 1981). The mineralogy of the “K” and “B” veins is similar, except that “B” veins are more altered. The principal vein components are: albite, uraninite, dolomite, Mg-rich chlorite, hematite, quartz, Ni and Pb tellurides (melonite and altaite). Uraninite is heterogeneously distributed, in general concentrated in the axial part of the veins. It is often fractured and re-cemented by albite and carbonates. Locally, pitchblende veinlets are observed. Weak alteration to hexavalent uranium minerals is observed in outcropping samples.

U-Pb measurements define a discordia with an upper intercept at 1.8 Ga and a lower intercept at 0.4 Ga (Kish and Cuney 1981). The upper intercept corresponds to uraninite crystallisation, which fits well with the age of the Hudson orogeny. The other characteristics of the veins are also consistent with a synmetamorphic formation of uraninite in conjunction with albitisation (Kish and Cuney 1981). The lower intercept may correspond to a remobilisation of uraninite as pitchblende.

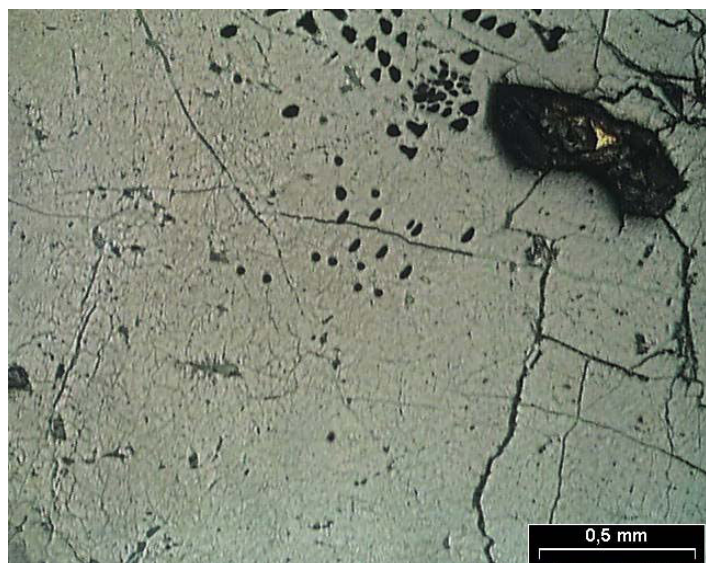


Figure 2. Optical image in reflected light microscopy of a large surface of a uraninite from the Mistamisk sample. At the top, the black spots correspond to the craters produced during ion microprobe analyses.

### 3.2. Uraninite chemistry

In reflected light, the uraninite appears as massive, variably micro-fractured crystals (Figure 2). Hexavalent uranium minerals are locally developed at the margin of the crystals. BSE images revealed variations in the concentration of secondary elements in the structure of the mineral. The lighter grey domains correspond to compositions having the highest average atomic number - highest U and Pb contents - and thus represent the best preserved parts of the uraninite crystal. The darker grey domains correspond to uraninite which has lost variable amounts of radiogenic lead and which is slightly enriched in lighter elements, mainly Si with 1.4% m/m SiO<sub>2</sub> in altered area and less than 0.1% m/m in the best preserved areas. Lighter grey domains are predominant in the sample. On average, the Mistamisk uraninite contains  $77.0 \pm 1.4\%$  m/m UO<sub>2</sub> and  $13.5 \pm 1.5\%$  m/m PbO as determined by CAMECA SX100 electron microprobe analyses (Table 2).

Table 2.

Results of average chemical determinations made along three different profiles in the Mistamisk uraninite.

profiles	SiO <sub>2</sub> ±	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±	PbO ±	UO <sub>2</sub> ±	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ±	CaO ±	FeO ±	ThO <sub>2</sub> ±	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P1	0.111 0.02	0.635 0.09	11.901 3.43	78.517 2.73	0.069 0.01	1.371 0.71	0.399 0.17	0.481 0.27	<d.l.
P2-uraninite	0.804 1.23	0.634 0.25	14.005 2.84	76.833 2.89	0.061 0.002	1.098 0.51	0.338 0.10	0.525 0.19	<d.l.
P3	0.537 0.98	0.792 0.17	14.851 1.82	76.737 2.16	0.061 0.01	1.160 0.34	0.331 0.10	0.237 0.03	<d.l.

P1: 10 determinations, P2: 28 determinations, P3: 30 determinations.

± Standard deviation.

d.l. Detection limit.

Results in % m/m.

Calcium, with about 1.2 to 1.4% m/m, seems to have been incorporated during the growth of the crystal because it is distributed relatively homogeneously in the lighter grey domains (P1 and P3 profiles) and at slightly decreased concentrations in the darker grey domains richer in silica (P2 average). Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are rather elevated ranging from 6 to 8000 µg g<sup>-1</sup>. ThO<sub>2</sub> contents vary from some hundreds to some thousands of µg g<sup>-1</sup>. FeO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents are relatively constant between 2000 and 3000 µg g<sup>-1</sup>. Aluminium content varies from less than 100 µg g<sup>-1</sup> to a few thousands of µg g<sup>-1</sup>. REE contents will be discussed below. In conclusion, apart from lead and to a lesser extent silicon, most elements show only limited variations in concentration in the selected Mistamisk uraninite sample.

### 3.3. REE analytical results

The first REE analyses of the Mistamisk by ICP-MS were published by Takahashi et al. (2002). Bulk REE and Y compositions of the Mistamisk uraninite (Table 3) have been determined independently by ICP-MS in two laboratories: IGEMRAS (Moscow) and CRPG - CNRS (Nancy) on two chips extracted from the sample.

The two analyses made in Nancy and Moscow gave comparable results, with about the same bulk REE contents. (Figure 3). The maximum difference between the two sets of results was 26% for lutetium, but for most elements the difference was close to or better than 10% (Table 3). Although the heavy REE patterns of Takahashi et al. (2002) are nearly parallel to those of the CRPG and IGEM, REE abundances were 1.1 times higher for Gd to 5 times higher for La and a gadolinium anomaly was obtained instead of the classical europium anomaly. Such discrepancies cannot only result from analyses of different parts of the crystal with variable REE contents and fractionation. Hence, the data reported by Takahashi et al. (2002) appear to be questionable and will not be considered further in the present paper. The homogeneity of the REE distribution within a uraninite sample was also tested by comparing the REE patterns obtained during different analytical sessions using the ion IMS3f microprobe (Figure 4). The observed variations were of the same order of magnitude as those obtained between the two ICP-MS analyses made at the CRPG and IGEMRAS. Note that the scatter of SIMS results can be linked to the sampling scale and a possible heterogeneity at this scale.

Table 3.  
REE composition ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) of the Mistamisk uraninite determined by ICP-MS at the CRPG-CNRS (Nancy, 2006).

analysis :	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Takahashi	1137.1	3167.5	1182.9	5194.3	1620	650	1500	450	2500	600	1291.4	200	776.3	70.08
CRPG	185	2130	435	2515	1220	260	1285	290	1885	335	865	110	565	55
IGEM	211,61	2374,3	506,73	3147,9	1451,7	238,25	1335	276,37	1788,1	331,99	795,66	93,8	446,76	40,92
% difference CRPG-IGEM	-14	-11	-16	-25	-19	8	-4	5	5	1	8	15	21	26

IGEM-RAS (Moscow 2006) are compared with the mean reported by Takahashi *et al.* (2002), see Figure 3.

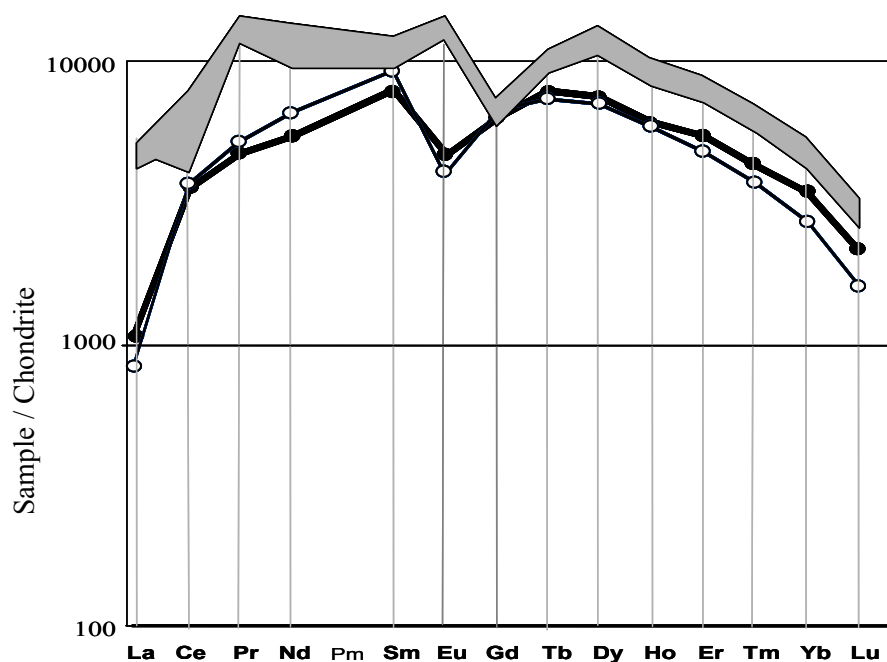


Figure 3. Rare earth element patterns in uraninite from Mistamisk, analysed by ICP-MS. The fine line (open circles) corresponds to the analyses carried out at the IGEM-RAS (Moscow, 2006), the thick line (filled circles) corresponds to those carried out at the CRPG-CNRS (Nancy, in 2006). In grey is the envelope of the results obtained by Takahashi *et al.* (2002).

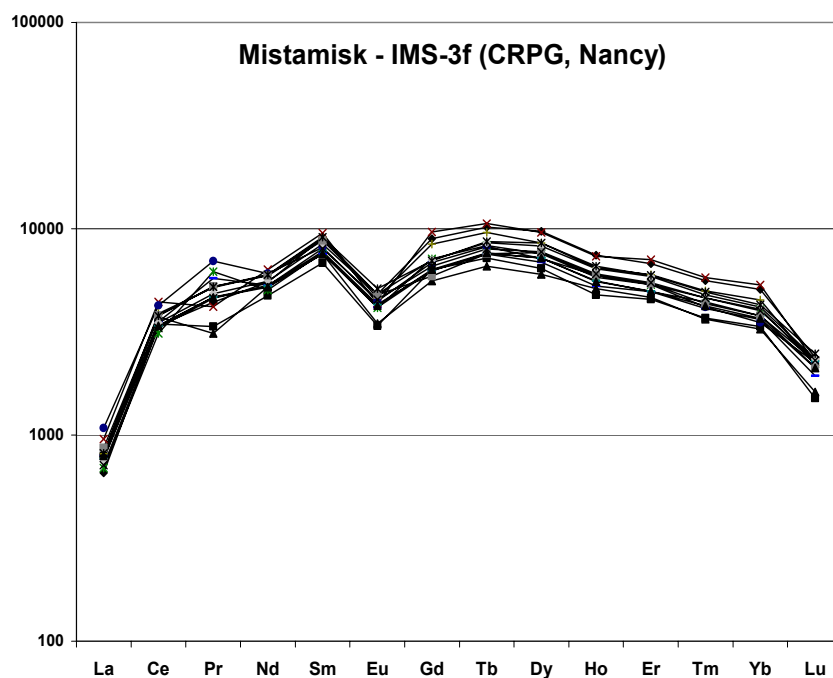


Figure 4. Rare earth element patterns normalised to chondrite from the Mistamisk uraninite measured with the Cameca IMS-3f ion microprobe at the CRPG (Nancy) during different analytical sessions.

## **4. APPLICATIONS TO NATURAL URANIUM DEPOSITS**

### **4.1. REE signatures of uranium oxides from the Shea Creek and McArthur River deposits (Canada)**

#### **4.1.1 Geological setting**

The McArthur River and the Shea Creek uranium deposits are located in eastern and western part of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada), respectively. Both are unconformity-related uranium deposits (Kister 2003). The McArthur River deposit is the world's largest highgrade uranium deposit and is poor in associated arsenides-sulfides (monometallic type). It is dominantly hosted by the Wollaston belt graphitic schist, metamorphosed during the Hudson orogeny (1.85-1.75 Ga), but also extends partly into the overlying Manitou Falls sandstone. The Shea Creek deposit has a lower U grade and tonnage and it is associated with a complex Cu-Ni-Co arsenides-sulfides paragenesis (polymetallic type). It is mainly enclosed in the Manitou Falls sandstone at the unconformity, but the deposits also extend into a graphite-bearing metasedimentary slab located between two acidic granitic gneiss blocks (Lorilleux et al. 2002). Metamorphism of the sediments and granitic emplacement and deformation are coeval and occurred during the Talston orogeny (2.0-1.9 Ga, Brouand et al. 2003). The location of the ore deposits in both occurrences is controlled by reverse faults rooted into structures in the basement. The cumulative displacement along the reverse faults reaches 80 m for the McArthur River deposit, but only 25 m for the Shea Creek deposit.

#### **4.1.2. U-Pb isotopic ages**

In the Athabasca Basin, previous U-Pb dating of uranium oxides revealed a great variety of ages: (i) the most common U-Pb ages fall within a time interval of 1330 to 1380 Ma (Cumming and Krstic 1992, Philippe et al. 1993); (ii) the most recent in situ analyses by SIMS of the uranium oxides from the McArthur River deposit revealed ages from 1460 to 1540 Ma (Fayek et al. 2002, Alexandre and Kyser 2003), more than 100 Ma older than the most common ages; (iii) numerous younger ages inferred from upper concordia intercepts are scattered between 800 and 1300 Ma, and generally attributed to remobilisation events; (iv)

rare analyses of pitchblende have been dated between 200 and 570 Ma from upper intercepts (Fayek et al. 2002, Alexandre and Kyser 2003).

Most ages were inferred from highly discordant data, displaying non-zero lower intercepts scattered between 200 and 700 Ma, without systematic links to the geological context. These data show that Athabasca Basin uranium oxides have a complex history, marked by several stages of deposition and remobilization of U and/or Pb. However, it is not possible at present to know if there were only one or several uranium deposition stages. Recent in situ U-Pb analyses using an ion microprobe (Kister 2003, Kister et al. 2007) indicate that the two uranium deposits have not recorded the same events. At least three stages of early uranium deposition or remobilisation have been identified for the McArthur River deposit, at ca. 1460 Ma, 1335 Ma and 1275 Ma, while only two have been recorded in the Shea Creek deposit, around 1340 and 1275 Ma. Conversely, in the Shea Creek deposit at least three recent remobilisation events have been found (*ca.* 400 Ma, 130 Ma and 60 Ma), while only one has been recorded in the McArthur River deposit (*ca.* 800 Ma).



Partie 1. Conditions Analytiques

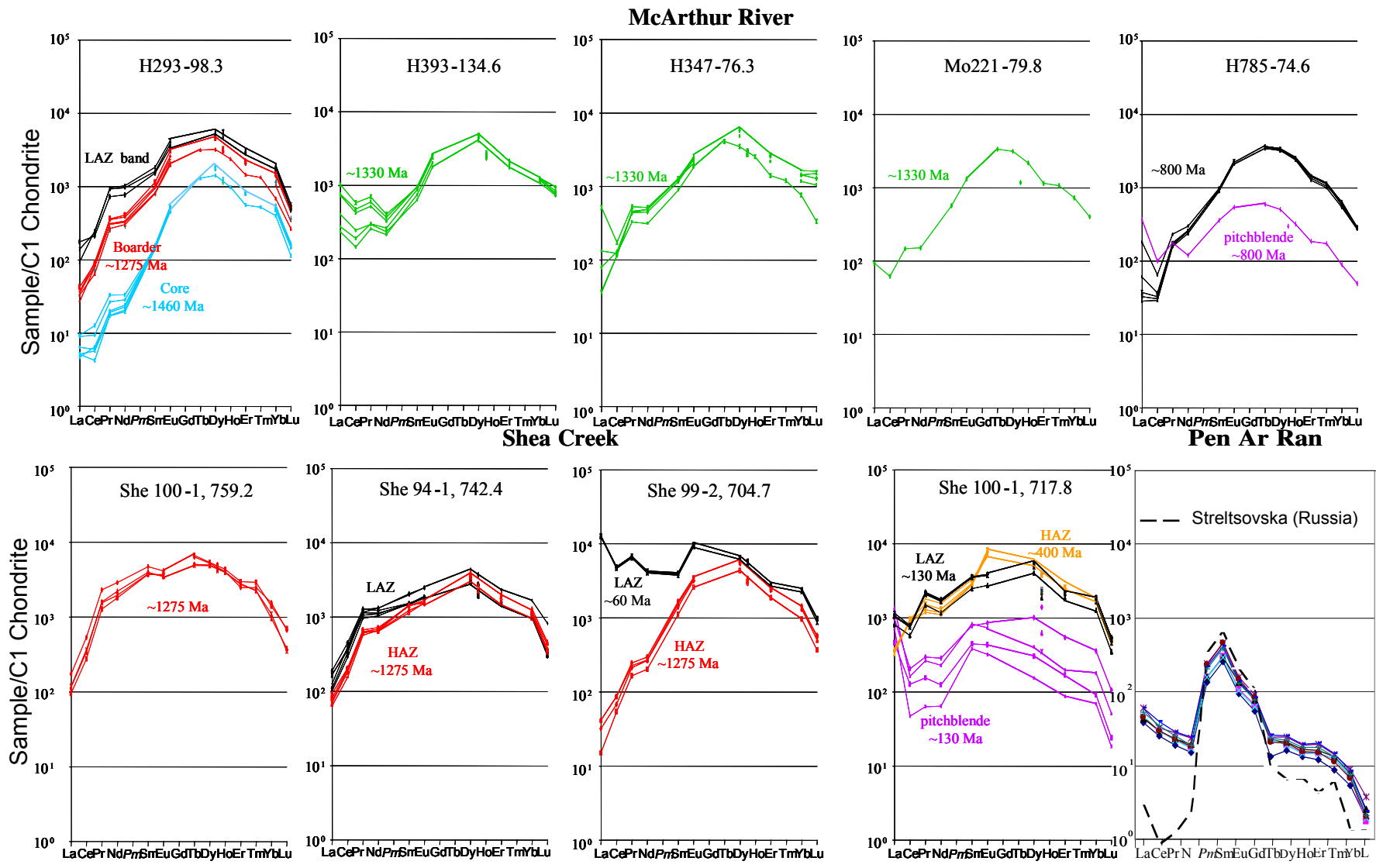


Figure 5. Chondrite normalised REE patterns of the uranium oxides from the McArthur (top), Shea Creek (four bottom left) and Pen Ar Ran (bottom right) deposits.

Partie 1. Conditions Analytiques

Table 4.  
SIMS determinations of REE in uranium oxides ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) from the Shea Creek deposit.

sample	location	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	
She 100-1, 759.2										
1	(b)	7795,4 ± 1300,1	40,7 ± 8,5	321,7 ± 95,4	204,9 ± 44,3	1307,0 ± 296,3	694,2 ± 175,8	230,8 ± 61,1	230,7 ± 60,9	
2	(b)	7646,2 ± 1440,0	22,4 ± 5,0	165,8 ± 51,5	113,6 ± 27,4	815,8 ± 201,5	545,4 ± 146,7	206,9 ± 58,6	242,1 ± 70,2	
3	(b)	6836,3 ± 697,0	27,2 ± 4,3	205,5 ± 55,6	142,0 ± 26,2	1002,0 ± 179,2	585,9 ± 91,7	194,5 ± 27,1	183,6 ± 25,8	
4	(b)	6527,2 ± 565,9	27,7 ± 3,2	220,9 ± 54,0	137,9 ± 17,6	887,6 ± 120,8	558,6 ± 73,3	199,9 ± 25,5	177,6 ± 18,6	
She 94-1, 742.4										
1	(a) HAZ	3857,1 ± 283,2	17,5 ± 1,5	110,0 ± 25,3	54,9 ± 5,0	295,6 ± 29,5	181,2 ± 14,2	85,3 ± 6,4	n.d. ± n.d.	
2	(a) HAZ	4171,3 ± 291,2	16,5 ± 1,3	112,4 ± 25,8	56,3 ± 5,1	310,2 ± 30,8	214,2 ± 16,5	86,1 ± 6,8	n.d. ± n.d.	
3	(a) HAZ	3867,5 ± 287,6	22,0 ± 1,9	124,1 ± 28,6	59,7 ± 5,6	325,6 ± 32,8	207,5 ± 16,4	89,3 ± 6,8	n.d. ± n.d.	
4	(a) HAZ	3492,7 ± 245,7	19,1 ± 1,6	118,7 ± 27,3	55,7 ± 5,0	291,2 ± 29,0	167,3 ± 12,9	87,3 ± 6,4	n.d. ± n.d.	
5	(a) HAZ	3952,5 ± 272,8	15,0 ± 1,2	92,8 ± 21,2	50,9 ± 4,6	300,4 ± 29,6	209,3 ± 16,0	94,1 ± 6,8	n.d. ± n.d.	
6	(a) LAZ	3785,5 ± 284,0	44,5 ± 3,6	272,3 ± 62,8	114,3 ± 10,5	554,7 ± 56,0	225,4 ± 18,0	100,1 ± 7,7	n.d. ± n.d.	
7	(a) LAZ	4179,7 ± 299,6	25,9 ± 2,0	199,1 ± 45,8	103,9 ± 9,4	596,9 ± 59,8	303,1 ± 23,7	139,5 ± 10,4	n.d. ± n.d.	
8	(a) LAZ	3773,5 ± 279,2	39,5 ± 3,3	212,9 ± 49,1	94,7 ± 8,8	498,2 ± 50,3	226,5 ± 18,1	101,7 ± 7,8	n.d. ± n.d.	
9	(a) LAZ	5769,2 ± 379,3	29,8 ± 2,5	237,5 ± 54,1	112,9 ± 9,8	598,9 ± 58,9	292,7 ± 22,2	139,6 ± 10,3	n.d. ± n.d.	
10	(a) LAZ	3977,0 ± 296,3	38,9 ± 3,2	226,0 ± 52,2	101,7 ± 9,3	512,1 ± 51,6	216,1 ± 17,1	101,3 ± 7,8	n.d. ± n.d.	
11	(a) LAZ	4303,5 ± 323,0	23,8 ± 2,1	173,3 ± 40,0	85,9 ± 7,9	472,3 ± 47,9	220,9 ± 17,6	107,5 ± 8,3	n.d. ± n.d.	
She 99-2, 704.7										
1	(a) LAZ	8941,2 ± 596,5	3017,3 ± 181,2	2880,4 ± 655,9	594,3 ± 51,2	1888,4 ± 184,9	572,4 ± 43,2	535,6 ± 37,7	n.d. ± n.d.	
2	(a) LAZ	9106,5 ± 624,9	3002,6 ± 180,9	2957,7 ± 674,3	608,1 ± 52,7	1930,8 ± 190,5	587,4 ± 44,4	551,8 ± 39,0	n.d. ± n.d.	
3	(a) LAZ	9405,4 ± 617,3	2867,1 ± 173,7	2931,3 ± 667,7	605,9 ± 52,4	1953,5 ± 191,4	602,0 ± 45,1	564,9 ± 39,8	n.d. ± n.d.	
4	(a) LAZ	8585,0 ± 586,2	2938,6 ± 181,9	2804,3 ± 639,1	572,0 ± 49,3	1820,0 ± 178,3	550,2 ± 41,6	513,1 ± 36,4	n.d. ± n.d.	
5	(a) HAZ	4692,2 ± 316,3	7,5 ± 0,6	40,9 ± 9,5	19,0 ± 1,7	120,0 ± 12,1	208,7 ± 16,0	178,8 ± 13,0	n.d. ± n.d.	
6	(a) HAZ	4551,6 ± 690,6	9,7 ± 1,5	52,6 ± 12,4	21,9 ± 2,7	134,0 ± 15,8	245,5 ± 22,8	195,3 ± 15,5	n.d. ± n.d.	
7	(a) HAZ	5359,8 ± 371,5	9,7 ± 1,2	52,4 ± 12,3	20,2 ± 2,0	122,2 ± 12,4	229,6 ± 17,9	188,6 ± 13,8	n.d. ± n.d.	
8	(a) HAZ	4876,2 ± 335,9	3,5 ± 0,5	32,6 ± 7,5	14,7 ± 1,3	91,4 ± 9,1	164,5 ± 12,7	144,5 ± 10,5	n.d. ± n.d.	
She 100-1, 717.8										
1	(a) pitchblende	2179,4 ± 355,0	232,0 ± 61,9	124,1 ± 29,6	26,4 ± 3,9	129,8 ± 19,4	115,1 ± 17,7	47,7 ± 5,4	n.d. ± n.d.	
2	(a) pitchblende	936,0 ± 74,6	108,9 ± 10,7	76,4 ± 18,1	13,7 ± 1,6	56,7 ± 6,5	65,5 ± 6,5	24,2 ± 2,2	n.d. ± n.d.	
3	(a) pitchblende	978,4 ± 78,4	322,1 ± 25,4	98,2 ± 23,2	23,5 ± 2,4	103,8 ± 11,2	122,2 ± 10,5	41,1 ± 3,4	n.d. ± n.d.	
4	(a) pitchblende	546,6 ± 43,2	170,2 ± 13,9	28,5 ± 6,7	5,6 ± 0,7	29,1 ± 3,7	56,2 ± 7,3	17,9 ± 1,7	n.d. ± n.d.	
5	(a) HAZ	6025,7 ± 478,9	76,9 ± 6,4	578,7 ± 134,1	135,8 ± 12,8	596,7 ± 61,3	428,9 ± 34,3	460,4 ± 35,5	n.d. ± n.d.	
6	(a) HAZ	5880,2 ± 457,4	84,8 ± 6,7	542,1 ± 125,5	115,3 ± 10,7	533,9 ± 54,7	413,9 ± 33,1	434,5 ± 33,4	n.d. ± n.d.	
7	(a) HAZ	6165,8 ± 484,0	84,4 ± 7,1	525,0 ± 121,9	106,1 ± 10,4	499,1 ± 52,8	407,8 ± 33,0	403,3 ± 31,5	n.d. ± n.d.	
8	(a) HAZ	6401,1 ± 511,8	90,8 ± 7,6	541,5 ± 125,8	160,8 ± 15,3	711,4 ± 73,5	485,1 ± 39,3	375,7 ± 29,5	n.d. ± n.d.	
9	(a) LAZ	3747,6 ± 312,4	252,1 ± 24,0	448,0 ± 105,9	189,4 ± 18,7	779,3 ± 82,5	513,0 ± 43,2	214,7 ± 17,5	n.d. ± n.d.	
10	(a) LAZ	3737,2 ± 312,5	244,9 ± 21,7	477,0 ± 112,6	197,4 ± 20,2	807,6 ± 86,7	533,0 ± 45,9	217,3 ± 18,3	n.d. ± n.d.	
11	(a) LAZ	3615,9 ± 322,0	242,0 ± 23,2	456,7 ± 107,5	190,9 ± 19,1	781,9 ± 83,5	524,4 ± 44,6	212,5 ± 17,7	n.d. ± n.d.	
12	(a) LAZ	2918,1 ± 245,6	191,9 ± 24,1	350,0 ± 82,2	132,7 ± 13,4	528,6 ± 57,1	366,7 ± 31,7	153,3 ± 12,7	n.d. ± n.d.	
13	(a) LAZ	3745,1 ± 325,0	248,1 ± 22,9	449,2 ± 106,2	185,2 ± 18,6	759,9 ± 81,4	516,3 ± 44,3	209,7 ± 17,6	n.d. ± n.d.	
14	(a) LAZ	3276,4 ± 278,7	271,8 ± 25,8	476,6 ± 113,2	189,2 ± 19,6	753,5 ± 81,8	525,6 ± 45,9	210,5 ± 17,6	n.d. ± n.d.	

Partie 1. Conditions Analytiques

Table 4 (continued).  
SIMS determinations of REE in uranium oxides ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) from the Shea Creek deposit.

sample	location	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREE	HREE
She 100-1, 759.2										
1	(b)	1269,39 ± 317,11	225,5 ± 57	392,959 ± 106,2	59,8 ± 18,1	252 ± 107,1	16,29 ± 5,7	6290,73	2799,3	1914,4
2	(b)	1304,7 ± 350,8	240,4 ± 65,5	471,1 ± 137,8	70,7 ± 23,6	226,9 ± 107,9	17 ± 6,6	5543,52	1870	2002,7
3	(b)	1196,41 ± 162,51	221,4 ± 30,7	439,613 ± 62,44	54,7 ± 7,23	155,5 ± 29,34	9,222 ± 1,4	4630,46	2157,1	1791,5
4	(b)	1184,07 ± 141,66	220,3 ± 24,9	434,232 ± 50,69	54,6 ± 6,17	178,4 ± 26,75	8,495 ± 1,1	4472,17	2032,6	1796,7
She 94-1, 742.4										
1	(a) HAZ	846,339 ± 66,668	n.d. ± n.d.	272,827 ± 18,39	n.d. ± n.d.	175,2 ± 13,05	8,959 ± 0,6	3895,8	744,51	1294,4
2	(a) HAZ	976,465 ± 75,695	n.d. ± n.d.	326,845 ± 21,63	n.d. ± n.d.	209 ± 15,29	11,08 ± 0,7	4268,15	795,73	1512,3
3	(a) HAZ	833,479 ± 66,968	n.d. ± n.d.	280,479 ± 22,77	n.d. ± n.d.	184,6 ± 13,95	8,768 ± 0,6	4395,46	828,23	1298,6
4	(a) HAZ	762,495 ± 59,475	n.d. ± n.d.	244,055 ± 16,34	n.d. ± n.d.	159,1 ± 11,73	8,248 ± 0,5	3429,57	739,25	1165,6
5	(a) HAZ	896,522 ± 69,29	n.d. ± n.d.	285,725 ± 18,82	n.d. ± n.d.	190,5 ± 13,8	10,21 ± 0,7	3955,92	762,64	1372,7
6	(a) LAZ	704,375 ± 57,001	n.d. ± n.d.	234,427 ± 16,44	n.d. ± n.d.	160,2 ± 12,22	7,31 ± 0,5	4354,77	1311,3	1099
7	(a) LAZ	752,048 ± 59,375	n.d. ± n.d.	244,989 ± 16,71	n.d. ± n.d.	182,3 ± 13,55	8,667 ± 0,6	4899,96	1368,5	1179,4
8	(a) LAZ	718,351 ± 57,582	n.d. ± n.d.	237,505 ± 16,44	n.d. ± n.d.	159,5 ± 12,11	7,543 ± 0,5	4109,51	1173,6	1115,4
9	(a) LAZ	1059,5 ± 79,99	n.d. ± n.d.	371,105 ± 23,8	n.d. ± n.d.	270,2 ± 19,41	20,03 ± 1,4	4623,12	1411,4	1700,8
10	(a) LAZ	716,364 ± 57,369	n.d. ± n.d.	238,576 ± 16,49	n.d. ± n.d.	163,6 ± 12,3	7,49 ± 0,5	4131,56	1196,2	1118,6
11	(a) LAZ	753,846 ± 60,818	n.d. ± n.d.	253,752 ± 17,81	n.d. ± n.d.	171 ± 13,03	7,575 ± 0,5	4420,39	1083,6	1178,6
She 99-2, 704.7										
1	(a) LAZ	1480,02 ± 122,23	n.d. ± n.d.	391,469 ± 25,29	n.d. ± n.d.	377 ± 26,65	23,73 ± 1,5	16322,5	9488,5	2248,5
2	(a) LAZ	1587,68 ± 121,02	n.d. ± n.d.	452,338 ± 29,71	n.d. ± n.d.	389,6 ± 28,03	23,8 ± 1,6	17018	9638,4	2429,6
3	(a) LAZ	1626,63 ± 122,71	n.d. ± n.d.	446,07 ± 28,16	n.d. ± n.d.	406,1 ± 28,71	24,25 ± 1,5	16856,5	9524,7	2478,8
4	(a) LAZ	1459,3 ± 110,96	n.d. ± n.d.	399,806 ± 25,97	n.d. ± n.d.	368,1 ± 26,32	21,21 ± 1,4	16510,4	9198,2	2227,2
5	(a) HAZ	1317,16 ± 99,412	n.d. ± n.d.	376,764 ± 23,91	n.d. ± n.d.	213,6 ± 15,21	14,1 ± 0,9	5122,01	574,85	1907,5
6	(a) HAZ	1377,99 ± 108,48	n.d. ± n.d.	397,404 ± 28,19	n.d. ± n.d.	234,5 ± 21,13	13,6 ± 1,4	6202,8	659,04	2009,9
7	(a) HAZ	1377,23 ± 106,41	n.d. ± n.d.	384,984 ± 25,1	n.d. ± n.d.	215,5 ± 15,67	12,23 ± 0,8	5850,99	622,72	1977,7
8	(a) HAZ	1054,09 ± 81,661	n.d. ± n.d.	296,493 ± 19,37	n.d. ± n.d.	156,6 ± 11,4	8,967 ± 0,6	4316,28	451,2	1507,2
She 100-1, 717.8										
1	(a) pitchblende	244,548 ± 24,215	n.d. ± n.d.	85,9288 ± 8,885	n.d. ± n.d.	58,07 ± 6,583	2,574 ± 0,4	2756,39	674,96	388,55
2	(a) pitchblende	73,5394 ± 6,7014	n.d. ± n.d.	26,811 ± 2,246	n.d. ± n.d.	14,84 ± 1,358	0,583 ± 0,1	1302,31	345,42	115,19
3	(a) pitchblende	99,6584 ± 8,4117	n.d. ± n.d.	31,6015 ± 2,543	n.d. ± n.d.	29,28 ± 2,356	1,247 ± 0,1	2124,07	711,01	160,54
4	(a) pitchblende	37,4375 ± 3,5359	n.d. ± n.d.	13,8307 ± 1,336	n.d. ± n.d.	11,25 ± 1,119	0,446 ± 0,1	924,87	307,59	62,514
5	(a) HAZ	1318,35 ± 108,32	n.d. ± n.d.	414,165 ± 29,52	n.d. ± n.d.	280,9 ± 21,67	11,81 ± 0,8	10952,2	2277,4	2013,4
6	(a) HAZ	1294,72 ± 105,85	n.d. ± n.d.	398,814 ± 28,22	n.d. ± n.d.	276,5 ± 21,25	11,79 ± 0,8	10384,9	2124,5	1970,1
7	(a) HAZ	1291,28 ± 107,03	n.d. ± n.d.	406,776 ± 29,41	n.d. ± n.d.	260,1 ± 20,23	10,66 ± 0,7	11039	2025,6	1958,1
8	(a) HAZ	1508,8 ± 125,8	n.d. ± n.d.	492,982 ± 35,89	n.d. ± n.d.	305,3 ± 23,96	12,16 ± 0,8	11778,9	2365,5	2307,1
9	(a) LAZ	1332,6 ± 114,9	n.d. ± n.d.	343,153 ± 26,41	n.d. ± n.d.	304,9 ± 24,8	13,25 ± 0,9	13274,7	2396,5	1980,6
10	(a) LAZ	1345,91 ± 117,69	n.d. ± n.d.	355,559 ± 28,38	n.d. ± n.d.	306,5 ± 25,5	13,27 ± 1	13957,7	2477,2	2008
11	(a) LAZ	1316,69 ± 115,12	n.d. ± n.d.	350,223 ± 27,64	n.d. ± n.d.	298 ± 24,75	12,65 ± 0,9	14465,2	2408,4	1964,9
12	(a) LAZ	980,005 ± 85,392	n.d. ± n.d.	289,664 ± 23,22	n.d. ± n.d.	206,2 ± 17,75	8,544 ± 0,7	9993,9	1723,2	1475,8
13	(a) LAZ	1286,03 ± 113,65	n.d. ± n.d.	336,948 ± 26,9	n.d. ± n.d.	301 ± 25,11	12,27 ± 0,9	15508,8	2368,3	1923,9
14	(a) LAZ	1176,82 ± 105,3	n.d. ± n.d.	308,229 ± 24,74	n.d. ± n.d.	267,2 ± 22,06	11,13 ± 0,8	14876	2427,1	1752,2

HAZ = high average atomic number zones and LAZ = low average atomic number zones according to SEM observations.

All uncertainties are 95% confidence limits. Gd could not be analytically determined. n.d. no data.

Partie 1. Conditions Analytiques

Table 5.  
SIMS determinations of REE in uranium oxides ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) from the McArthur River deposit.

sample	location	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb
H293-98.3									
1 (a)	core	1837,35 ± 173,96	2,1 ± 0,3	5,7 ± 1,3	2,4 ± 0,3	12,9 ± 1,5	21,5 ± 2,3	27,9 ± 2,4	n.d. ± n.d.
2 (a)	core	2010,79 ± 159,29	2,2 ± 0,2	7,6 ± 1,8	3,0 ± 0,4	15,1 ± 1,7	22,0 ± 2,0	29,6 ± 2,5	n.d. ± n.d.
3 (a)	core	1874,53 ± 161,82	1,1 ± 0,1	3,9 ± 0,9	1,7 ± 0,2	10,3 ± 1,1	23,1 ± 2,0	29,9 ± 2,4	n.d. ± n.d.
4 (a)	core	1813,4 ± 144,63	1,2 ± 0,2	3,5 ± 0,8	1,5 ± 0,2	8,9 ± 1,0	20,8 ± 1,9	25,7 ± 2,1	n.d. ± n.d.
5 (a)	core	1820,68 ± 170,52	1,5 ± 0,2	3,6 ± 0,9	1,8 ± 0,2	11,0 ± 1,3	23,4 ± 2,1	29,1 ± 2,5	n.d. ± n.d.
1' (b)	core	1796,77 ± 182,04	1,2 ± 0,2	2,6 ± 0,7	1,6 ± 0,2	9,3 ± 1,4	22,8 ± 3,5	25,6 ± 3,9	47,3 ± 6,0
6 (a)	border	5207,35 ± 436,6	7,8 ± 1,1	42,9 ± 10,1	22,9 ± 2,5	130,8 ± 14,5	118,4 ± 10,8	113,3 ± 9,4	n.d. ± n.d.
7 (a)	border	5059,49 ± 401,65	8,4 ± 0,8	49,8 ± 11,6	27,3 ± 2,6	148,0 ± 15,2	121,7 ± 9,9	120,1 ± 9,3	n.d. ± n.d.
8 (a)	border	5322,84 ± 431,29	6,3 ± 0,6	48,6 ± 11,3	27,8 ± 2,7	154,0 ± 15,9	140,0 ± 11,5	131,9 ± 10,4	n.d. ± n.d.
9 (a)	border	5179,81 ± 360,34	8,7 ± 0,7	56,0 ± 12,9	31,6 ± 2,9	174,3 ± 17,5	147,2 ± 11,4	145,4 ± 10,7	n.d. ± n.d.
10 (a)	border	5063,42 ± 367,78	10,0 ± 1,0	53,3 ± 12,2	32,5 ± 3,1	185,8 ± 18,7	169,3 ± 13,3	173,5 ± 12,9	n.d. ± n.d.
2' (b)	border	4867,26 ± 483,63	7,8 ± 1,0	38,7 ± 9,7	23,8 ± 3,3	136,9 ± 20,1	118,7 ± 17,7	110,9 ± 16,3	114,7 ± 14,4
11 (a)	LAZ	8523,55 ± 658,16	33,0 ± 2,9	143,0 ± 33,1	85,3 ± 8,2	469,1 ± 48,1	271,8 ± 21,8	237,4 ± 18,4	n.d. ± n.d.
12 (a)	LAZ	8729,8 ± 698,58	22,1 ± 2,0	150,4 ± 35,0	82,5 ± 8,0	440,0 ± 45,6	238,2 ± 19,5	214,9 ± 17,0	n.d. ± n.d.
13 (a)	LAZ	7374,48 ± 587,8	41,6 ± 3,8	128,4 ± 29,9	65,1 ± 6,3	348,6 ± 36,6	226,0 ± 18,6	190,9 ± 15,2	n.d. ± n.d.
H393-134.6									
1 (a)		3625,53 ± 1375,4	55,1308 ± 7,395	87,7926 ± 23,593	22,93 ± 2,643	96,775 ± 11,921	108,9 ± 9,851	112,5 ± 9,92	n.d. ± n.d.
2 (a)		4239,96 ± 355,37	177,2 ± 22,4	282,4 ± 69,3	52,6 ± 6,1	167,5 ± 22,2	141,0 ± 11,9	134,1 ± 11,0	n.d. ± n.d.
3 (a)		4096,12 ± 365,15	170,5 ± 13,8	254,8 ± 59,5	45,8 ± 4,8	149,7 ± 16,5	139,0 ± 12,0	146,7 ± 12,4	n.d. ± n.d.
4 (a)		4399,33 ± 403,58	63,6 ± 5,7	114,1 ± 26,6	26,4 ± 2,8	117,4 ± 12,8	127,2 ± 11,0	133,4 ± 11,0	n.d. ± n.d.
5 (a)		4105,27 ± 340,41	237,9 ± 22,3	352,8 ± 82,2	62,3 ± 6,3	182,8 ± 20,4	137,2 ± 12,3	134,7 ± 11,1	n.d. ± n.d.
6 (a)		3907,1 ± 344,23	93,6 ± 9,7	147,8 ± 34,9	26,0 ± 3,1	105,4 ± 13,2	93,3 ± 9,5	98,0 ± 9,0	n.d. ± n.d.
H347-76.3									
1 (a)		4819,44 ± 525,02	18,6 ± 1,9	76,9 ± 18,7	38,9 ± 4,9	201,9 ± 23,4	173,6 ± 16,6	130,3 ± 12,9	n.d. ± n.d.
2 (a)		4201,44 ± 469,92	30,8 ± 5,4	74,7 ± 18,5	29,3 ± 3,2	141,8 ± 16,0	132,1 ± 13,1	101,7 ± 10,4	n.d. ± n.d.
3 (a)		4746,75 ± 613,01	8,5 ± 1,3	68,8 ± 16,9	40,7 ± 5,1	218,9 ± 27,3	187,4 ± 19,7	142,0 ± 15,9	n.d. ± n.d.
4 (a)		4651,51 ± 1183,6	8,9 ± 2,2	68,7 ± 20,6	38,8 ± 10,5	223,4 ± 40,8	184,0 ± 30,7	136,8 ± 26,2	n.d. ± n.d.
1' (b)		4791,19 ± 632,59	121,5 ± 21,9	103,8 ± 28,4	46,7 ± 8,5	234,6 ± 44,2	187,3 ± 37,6	117,1 ± 23,6	148,4 ± 27,4
Mo221-79.8									
1 (b)		1818,2 ± 277,18	21,7 ± 4,1	37,2 ± 10,5	13,2 ± 2,6	67,8 ± 13,8	83,0 ± 18,8	73,9 ± 17,4	122,4 ± 27,3
H785-74.6									
1 (b)		6756,85 ± 658,42	42,4 ± 6,5	39,2 ± 9,8	20,6 ± 2,8	134,8 ± 19,8	143,3 ± 21,4	128,0 ± 18,9	123,9 ± 15,3
2 (b)		6683,35 ± 638,67	14,3 ± 1,9	22,3 ± 5,6	15,6 ± 2,1	117,0 ± 17,0	137,0 ± 20,1	123,2 ± 17,8	128,7 ± 15,5
3 (b)		6822,82 ± 697,05	6,8 ± 1,1	17,5 ± 4,5	14,0 ± 2,1	106,6 ± 16,9	130,1 ± 21,1	119,3 ± 19,4	124,6 ± 18,5
4 (b)		6882,49 ± 680,01	7,7 ± 1,0	18,3 ± 4,6	14,6 ± 2,0	115,4 ± 17,1	141,0 ± 21,5	128,8 ± 19,5	132,0 ± 16,8
5 (b)		6988,27 ± 697,29	8,8 ± 1,5	19,5 ± 8,3	15,1 ± 2,1	116,0 ± 43,1	141,0 ± 21,8	128,0 ± 19,6	134,0 ± 17,3
6 (b)	pitchblende	463,262 ± 55,952	85,7 ± 13,1	60,4 ± 16,1	15,7 ± 2,6	54,0 ± 9,5	52,3 ± 10,1	30,0 ± 5,7	21,7 ± 3,7

Partie 1. Conditions Analytiques

Table 5 (continued).

SIMS determinations of REE in uranium oxides ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) from the McArthur River deposit.

sample	location	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREE	HREE
H293-98.3										
1	(a) core	416,0 ± 36,5	n.d. ± n.d.	125,8 ± 9,7	n.d. ± n.d.	78,1 ± 6,5	3,6 ± 0,3	1590,4	72,5	619,8
2	(a) core	427,8 ± 35,8	n.d. ± n.d.	124,7 ± 9,1	n.d. ± n.d.	77,7 ± 6,1	3,6 ± 0,3	1503,2	79,5	630,3
3	(a) core	467,7 ± 39,4	n.d. ± n.d.	136,5 ± 10,1	n.d. ± n.d.	87,4 ± 7,0	4,1 ± 0,3	1663,5	70,0	691,6
4	(a) core	444,6 ± 37,0	n.d. ± n.d.	128,7 ± 9,4	n.d. ± n.d.	78,4 ± 6,3	3,7 ± 0,3	1475,0	61,6	651,7
5	(a) core	465,0 ± 40,3	n.d. ± n.d.	135,3 ± 11,0	n.d. ± n.d.	90,2 ± 7,4	3,8 ± 0,3	1715,2	70,4	690,4
1'	(b) core	345,7 ± 48,8	54,5 ± 7,5	89,3 ± 12,7	12,7 ± 1,8	65,5 ± 12,2	2,8 ± 0,4	672,2	63,0	500,5
6	(a) border	1156,6 ± 96,6	n.d. ± n.d.	335,1 ± 24,6	n.d. ± n.d.	188,9 ± 15,0	8,9 ± 0,7	5299,8	436,1	1680,6
7	(a) border	1052,7 ± 86,3	n.d. ± n.d.	313,3 ± 22,4	n.d. ± n.d.	169,3 ± 13,1	8,2 ± 0,6	4823,0	475,3	1535,3
8	(a) border	1163,0 ± 95,9	n.d. ± n.d.	352,5 ± 25,3	n.d. ± n.d.	227,4 ± 17,6	11,0 ± 0,8	5590,9	508,7	1742,9
9	(a) border	1176,1 ± 90,6	n.d. ± n.d.	365,4 ± 23,7	n.d. ± n.d.	226,9 ± 16,5	13,0 ± 0,8	4457,5	563,1	1768,4
10	(a) border	1118,9 ± 88,5	n.d. ± n.d.	344,6 ± 23,3	n.d. ± n.d.	245,2 ± 18,3	12,8 ± 0,9	5067,0	624,4	1708,7
2'	(b) border	780,5 ± 107,8	133,2 ± 18,2	230,6 ± 32,1	32,4 ± 4,6	112,2 ± 21,0	6,5 ± 1,0	1995,0	436,8	1123,3
11	(a) LAZ	1403,3 ± 115,2	n.d. ± n.d.	513,7 ± 36,5	n.d. ± n.d.	322,0 ± 24,9	14,1 ± 0,9	7804,9	1239,5	2239,0
12	(a) LAZ	1299,3 ± 108,9	n.d. ± n.d.	493,7 ± 36,0	n.d. ± n.d.	299,5 ± 23,5	12,4 ± 0,8	7853,7	1148,2	2092,6
13	(a) LAZ	1234,5 ± 103,8	n.d. ± n.d.	453,0 ± 33,3	n.d. ± n.d.	284,8 ± 22,7	11,8 ± 0,8	7899,9	1000,6	1972,4
H393-134.6										
1	(a)	1061,9 ± 97,7	n.d. ± n.d.	293,1 ± 25,1	n.d. ± n.d.	196,2 ± 19,6	23,5 ± 2,3	2940,5	484,1	1551,1
2	(a)	1161,0 ± 99,8	n.d. ± n.d.	327,2 ± 25,4	n.d. ± n.d.	198,1 ± 17,4	20,3 ± 1,7	3894,4	954,7	1686,3
3	(a)	1138,4 ± 101,9	n.d. ± n.d.	327,9 ± 26,7	n.d. ± n.d.	204,9 ± 19,3	23,4 ± 2,3	3742,1	906,6	1671,3
4	(a)	1203,5 ± 103,0	n.d. ± n.d.	342,4 ± 26,5	n.d. ± n.d.	191,7 ± 16,7	18,9 ± 1,6	3529,9	582,0	1737,6
5	(a)	1129,2 ± 95,1	n.d. ± n.d.	319,1 ± 24,8	n.d. ± n.d.	192,1 ± 16,3	18,5 ± 1,6	4154,6	1107,7	1640,4
6	(a)	964,6 ± 84,7	n.d. ± n.d.	272,7 ± 22,8	n.d. ± n.d.	175,2 ± 16,3	17,5 ± 1,7	2883,1	564,2	1412,5
H347-76.3										
1	(a)	1392,9 ± 146,6	n.d. ± n.d.	416,8 ± 42,2	n.d. ± n.d.	233,9 ± 28,8	31,2 ± 4,0	3708,6	640,2	2043,6
2	(a)	1169,1 ± 123,8	n.d. ± n.d.	347,4 ± 35,3	n.d. ± n.d.	192,0 ± 23,6	25,3 ± 3,3	3040,6	510,3	1708,5
3	(a)	1413,0 ± 170,5	n.d. ± n.d.	412,9 ± 50,3	n.d. ± n.d.	235,4 ± 36,1	36,4 ± 6,1	3665,1	666,4	2061,3
4	(a)	1499,9 ± 229,8	n.d. ± n.d.	442,3 ± 65,3	n.d. ± n.d.	266,4 ± 40,2	39,5 ± 6,8	3911,4	660,6	2208,5
1'	(b)	852,0 ± 161,1	140,7 ± 26,5	223,0 ± 44,1	28,9 ± 6,0	124,3 ± 35,0	8,1 ± 1,9	2843,9	811,0	1199,3
Mo221-79.8										
1	(b)	763,3 ± 168,4	120,0 ± 26,6	181,7 ± 42,7	25,7 ± 6,5	129,0 ± 24,5	9,8 ± 2,8	1949,6	296,9	1074,0
H785-74.6										
1	(b)	792,7 ± 109,9	132,8 ± 17,9	200,9 ± 28,0	24,4 ± 3,4	87,6 ± 16,0	6,7 ± 1,0	2083,3	508,2	1081,2
2	(b)	814,0 ± 110,5	139,4 ± 18,2	225,1 ± 30,6	26,9 ± 3,6	94,6 ± 16,8	6,8 ± 1,0	2067,4	429,5	1133,7
3	(b)	784,9 ± 119,1	135,4 ± 20,6	214,0 ± 33,1	25,3 ± 4,1	104,7 ± 21,3	6,9 ± 1,2	1995,2	394,2	1103,6
4	(b)	832,6 ± 118,1	142,2 ± 19,5	230,6 ± 33,0	28,0 ± 3,9	95,5 ± 18,0	7,1 ± 1,1	2112,2	425,9	1158,7
5	(b)	839,4 ± 120,4	145,2 ± 20,1	233,0 ± 33,7	28,3 ± 4,0	101,9 ± 19,4	7,2 ± 1,1	2143,2	428,4	1174,3
6	(b) pitchblende	122,7 ± 21,7	18,0 ± 3,2	29,7 ± 5,5	4,2 ± 0,8	14,6 ± 3,7	1,2 ± 0,2	618,0	298,1	167,0

HAZ correspond to zones of high average atomic number, appearing in light grey on BSE images. LAZ correspond to zones of low average atomic number, appearing in dark grey on BSE images.

All uncertainties are 95% confidence limits. Tb, Ho and Tm were only determined during a later analytical session (April 2004). Gd could not be analytically determined.

HREE Dy + Tb + Yb. LREE La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu.

### 4.1.3. REE analytical results

REE patterns from the Shea Creek (Figure 5, Table 4) and McArthur River (Figure 5, Table 5) deposits were determined for the different generations of uranium oxides and different degrees of hydrothermal alteration of the minerals. In both deposits, REE patterns mainly feature bell-shaped curves centred on Tb or Dy, which agree with the available REE data published on other unconformity-type deposits, such as Nabarlek, Australia (Maas and McCulloch 1990), Collins Bay, Canada (Fryer and Taylor 1987), Cluff D, Canada (Pagel et al. 1987), and McArthur River (Fayek and Kyser 1997).

However, a more detailed analysis of the REE patterns obtained during the present work, by analysing very carefully selected areas and using a matrix-matched reference material, revealed some significant differences:

- (i) REE absolute abundance and fractionation patterns were reproducible within a single generation of non- to weakly-altered uranium oxide (Figure 5),
- (ii) REE absolute abundance and intermediate and heavy REE fractionation patterns were similar for the less altered zones from different samples. Such zones gave the same U-Pb ages as the Shea Creek samples dated at ca. 1275 Ma (SHE 100-1/7-59.2, SHE 94-1- 742.4, SHE 99-2-704.7) and the three McArthur samples dated at ca. 1330 Ma (H393-143.6, H347- 76.3, MO221.79.8),
- (iii) REE absolute abundance could vary by more than one order of magnitude from the earliest dated uranium oxide generation to a later one in the same deposit, as observed in the McArthur River deposit (sample H293-93-3, Figure 5);
- (iv) LREE contents could be elevated greatly in altered uranium oxides, as exemplified by the analyses performed on the less- and more-altered zones of the same generation of uranium oxide in the Shea Creek deposit (sample SHE 99-2, 704.7), but more moderately in others (SHE 94-1-742.4), and with preservation of the heavy REE distribution and abundance. The HREE fractionation patterns are also well preserved between the less- and more-altered zones of recrystallised uraninite generations giving young U-Pb isotopic ages of 400 Ma down to 130 Ma in sample SHE 100-1-717.8.

(v) LREEs tended to be less fractionated in the Shea Creek deposit than in the McArthur River deposit. However, considering that LREE are more mobile than HREE in uraninite, variations in LREE are not characteristic of the origin, but mainly indicate the degree of alteration of the uranium oxides.

(vi) Pitchblende deposited much later (at about 130 Ma) in sample SHE 100-1-717.8, still presented a bell-shaped pattern, but with much lower REE contents, possibly related to the lower temperature of deposition of this uranium oxide generation. Pitchblende showed also an abnormal enrichment in LREE, similar to the altered uraninite of older depositional age.

## **4.2. REE SIGNATURES OF URANIUM OXIDES FROM THE PEN AR RAN DEPOSIT (VENDÉE, FRANCE)**

### **4.2.1. Geological setting**

The Pen Ar Ran uranium deposit is hosted by an east-west fault that transects metamorphic formations at the northern margin of the Guérande Variscan two mica peraluminous leucogranites, which were emplaced at  $310 \pm 20$  Ma (Autran and Cogné 1980). Enclosing metamorphic formations consist of felsic gneisses, named “porphyroids” that are presumed to be of arkosic or acidic volcanic (ignimbritic) origin. Uranium deposition was controlled by the brittle fracturing of the porphyroids in the vicinity of the contact with graphitic schist (Cathelineau 1982). Uranium mineralisation occurs as veins essentially composed of massive pitchblende. The uranium oxides are very homogenous and give nearly concordant U-Pb isotopic age at  $320 \pm 9$  Ma (Holliger 1992) determined from in situ analyses by SIMS.

### **4.2.2. REE analytical Results**

REE patterns from the Pen Ar Ran uranium oxide are reproducible as would be predicted based on the homogeneity of the sample in both optical microscopy and BSEM images. Only small variations in their REE abundances were seen, retaining the same overall shape as chondrite-normalised plots (Figure 5). The REE patterns are strongly fractionated from the LREE to the HREE, but the REE of the second tetrad (Sm, Eu and Gd) define a strong

positive anomaly (Table 6). Compared to all patterns available from the literature and from unpublished data from our laboratory, the REE distribution obtained for the Pen Ar Ran deposit is similar to the pitchblende pattern from one of the deposits of the largest uranium districts in the world related to volcanics - the Streltsovkoeye caldera (Transbaikalia, Russia; Aleshin 2007) (Figure 5). Such a pattern differs strongly from the REE patterns of uranium oxides from intragranitic vein-type deposits such as from the Kruth and Beaverlodge veins (Pagel et al. 1987), which are characterised by a regular fractionation from the LREE to HREE without any particular anomaly, except sometimes the classical europium anomaly.

Table 6.

SIMS determinations ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) of REE from the Pen Ar Ran uranium oxide.

sample	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb
PAR								
1.1	121,72 ± 0,08	57,26 ± 0,06	23,73 ± 0,12	4,78 ± 0,06	14,78 ± 0,08	52,52 ± 0,15	13,94 ± 0,07	0,77 ± 0,23
1	147,73 ± 0,08	66,82 ± 0,06	27,19 ± 0,12	5,53 ± 0,06	17,26 ± 0,06	61,06 ± 0,06	15,55 ± 0,06	1,39 ± 0,08
3	134,70 ± 0,13	64,45 ± 0,14	27,61 ± 0,15	5,74 ± 0,11	18,84 ± 0,12	59,89 ± 0,16	19,75 ± 0,07	1,32 ± 0,09
4	143,04 ± 0,08	68,88 ± 0,07	27,79 ± 0,12	5,53 ± 0,06	16,66 ± 0,07	60,28 ± 0,06	15,03 ± 0,06	1,33 ± 0,08
5	175,69 ± 0,09	89,16 ± 0,07	30,19 ± 0,16	7,00 ± 0,06	23,02 ± 0,08	92,89 ± 0,07	22,97 ± 0,07	1,44 ± 0,10
6	136,20 ± 0,07	66,62 ± 0,06	27,93 ± 0,12	5,70 ± 0,06	17,87 ± 0,06	92,00 ± 0,06	21,54 ± 0,06	1,22 ± 0,08
7	159,48 ± 0,08	79,11 ± 0,07	32,87 ± 0,12	6,35 ± 0,06	18,41 ± 0,14	78,84 ± 0,06	18,86 ± 0,06	1,40 ± 0,09
8	176,37 ± 0,08	89,21 ± 0,07	37,08 ± 0,12	7,30 ± 0,07	23,55 ± 0,07	85,05 ± 0,07	20,18 ± 0,07	1,54 ± 0,16

sample	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREE	HREE
PAR									
1.1	5,30 ± 0,08	1,35 ± 0,07	2,97 ± 0,06	0,40 ± 0,09	11,54 ± 0,26	0,06 ± 0,06	189,42	167,03	17,61
1	6,27 ± 0,08	1,53 ± 0,07	3,60 ± 0,07	0,56 ± 0,07	17,02 ± 0,31	0,06 ± 0,07	223,84	193,41	24,68
3	6,91 ± 0,09	1,72 ± 0,11	3,95 ± 0,08	0,61 ± 0,12	6,00 ± 0,23	0,08 ± 0,10	216,87	196,28	14,23
4	6,32 ± 0,07	1,50 ± 0,10	3,56 ± 0,07	0,57 ± 0,07	6,70 ± 0,28	0,06 ± 0,08	214,21	194,16	14,35
5	8,11 ± 0,08	1,97 ± 0,07	4,79 ± 0,08	0,65 ± 0,09	8,18 ± 0,19	0,12 ± 0,09	290,48	265,22	17,73
6	6,73 ± 0,07	1,58 ± 0,07	3,71 ± 0,07	0,52 ± 0,08	12,97 ± 0,28	0,06 ± 0,07	258,46	231,66	20,92
7	7,51 ± 0,07	1,84 ± 0,07	4,31 ± 0,07	0,61 ± 0,11	13,82 ± 0,29	0,07 ± 0,08	263,99	234,43	22,72
8	8,42 ± 0,08	1,99 ± 0,06	4,94 ± 0,06	0,66 ± 0,07	11,47 ± 0,39	0,08 ± 0,07	291,47	262,38	21,43

Quoted uncertainties are the standard deviation.

## 5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

A methodology was set up for *in situ* determinations of REE concentrations in uranium oxides using secondary ion mass spectrometry (SIMS) on a CAMECA IMS-3f instrument. A uraninite reference material was calibrated for REE determinations. A series of analytical results from several types of deposits obtained using this approach are summarised here, demonstrating the utility of this technique for metallogenic studies of uranium deposits.

SIMS analyses of uranium oxides from unconformity-related uranium deposits showed that they are generally characterised by bell-shaped REE patterns centred on Tb or Dy, but total REE abundances could vary over more than one order of magnitude according to the generation of uranium oxide. The youngest generations tended to have the highest REE abundances, except for the late and lower temperature deposition of botryoidal pitchblende, which had very low REE contents. Although, alteration of the uranium oxides leads to a very



strong increase in LREE contents along with silicon and calcium, they generally preserve their intermediate and heavy REE signatures. Therefore, even if the sample is altered, the primary signature of the specific uranium deposit is preserved. REE patterns with high LREE content presented as typical of sandstone-hosted, unconformity-related deposits (Fayek and Kyser 1997) correspond, in fact, to altered uranium oxides. The bell shape of the REE patterns centred on Tb or Dy - elements having the closest ionic radii to tetravalent uranium in eightfold coordination (Shannon 1976) - suggest a strong crystal-chemical control of the partitioning of the REE into the uranium oxide structure from the uranium ore forming fluid for unconformity-related deposits, rather than an effect of the nature of REE complexing in the fluid, or of the REE signature of the source lithologies. The conditions controlling increasing REE partitioning into the uranium oxides from the earliest to the latest uraninite generations are unknown. The uranium oxide from Mistamisk, selected for the reference material belongs to a syn-metamorphic albitisation-related uranium deposit, which also has a bell-shaped pattern but characterised by a smoother fractionation and a centring of the bell on Eu.

The uranium oxide from the Pen Ar Ran deposit (Vendée, France), with its strong enrichment in REE of the second tetrad, presented a very different pattern compared to already published patterns from graniterelated vein type deposits. The uranium oxides from the largest volcanic-related uranium deposit district in the world (Streltsovkoje, Russia) have the same pattern as the pattern of the uranium oxides from the Pen Ar Ran deposit. Such an analogy supports the model that (i) the so called “porphyroids” enclosing the Pen Ar Ran uranium deposit correspond to acidic ignimbrites metamorphosed during the Variscan orogeny, (ii) they probably represent the source of the uranium for the deposit rather than the nearby Guérande two mica peraluminous leucogranite, (iii) the REE patterns of the uranium oxides from volcanic-related deposits seem to be characterised by a strong REE enrichment of the second tetrad. However, more systematic determinations on a series of other volcanic-related uranium deposits (work in progress) are necessary to confirm these first conclusions. It is also not presently known for this type of deposit which mechanism is controlling the fractionation of the REE between the ore forming fluid and the uranium oxides.

*Acknowledgments*—We thank M. Champenois and D.Mangin for the technical help with ion microprobe analyses and Slava Golubev from IGEM for the REE analysis of the Mistamisk uraninite and scientific discussions. We thank also the reviewers of this article.

REFERENCES

- Aleshin A. (2007)  
Metallogenesis of the Strelsovkoje uranium deposits (Transbaikalia, Russia). PhD thesis, Henri Poincaré –Nancy I University. 247pp.
- Alexandre P. and Kyser T.K. (2003)  
Geochronology of the Paleoproterozoic basement-hosted unconformity-type uranium deposits in Northern Saskatchewan, Canada. Cuney, M., ed. Uranium Geochemistry, International Conference Proceeding, Nancy, 37-40.
- Anders E. and Grevesse N. (1989)  
Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 57, 197-214.
- Autran A. and Cogné J. (1980)  
La zone interne de l'orogénèse varisque dans l'Ouest de la France et sa place dans le développement de la chaîne hercynienne. *Collection Géologique De l'Europe*, C5, 25<sup>ème</sup> C.G.I. Paris.
- Brouand M., Cuney M., Deloule E. (2003)  
Eastern extension of the Taltson orogenic belt and eastern provenance of Athabasca sandstone: IMS 1270 ion microprobe U/Pb dating of zircon from concealed basement plutonic rocks and from overlying sandstone (northeastern Saskatchewan, Canada). *Uranium Geochemistry 2003*.
- Brouand M. and Cuney M. (2004)  
IMS 3F ion microprobe U/Pb isotopic dating of uranium oxides from the Alho and Luthi uranium showings (Finland). COGEMA internal report, 22pp.
- Cathelineau M. (1982)  
Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. *Mémoires*, 375pp.
- Cumming G.L. and Krstic D. (1992)  
The age of unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29, 1623-1639.
- Evensen N.M., Hamilton P.J and O'Nions R.K. (1978)  
Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212.
- Fahey A.J., Goswami J.N., McKeegan K.D. and Zinner E. (1987)  
<sup>26</sup>Al, <sup>244</sup>Pu, <sup>50</sup>Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51, 329-350.
- Fayek M. and Kyser T.K. (1997)  
Characterization of multiple fluid events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 35, 627-658.

Fayek M., Harrison T. M., Ewing R. C., Grove M., Coath C. D. (2002)  
O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U-Pb ages from the Cigar Lake deposit. *Chemical Geology*, 185, 205-225.

Fritzsims I.C.W., Harte B. and Clark R.M. (2000)  
SIMS stable isotope measurement: counting statistics and analytical precision. *Mineralogical Magazine*, 64, 59-83.

Fron del C. (1958)  
Systematic mineralogy of uranium and thorium. *USGS Bulletin*, 1064, 400pp.

Fryer B.J. and Taylor R.P. (1987)  
Rare-earth element distributions in uraninites: implication for ore genesis. *Chemical Geology*, 63, 101-108.

Guthrie J.W. and Heath R.L. (1961)  
Table of Atomic Masses. Sandia Corporation Monograph, SCR-245, 16<sup>th</sup> edition.

Hidaka H. and Gauthier-Lafaye F. (2000)  
Redistribution of fissiogenic and non-fissiogenic REE, Th and U in and around natural fission reactors at Oklo and Bangombé, Gabon. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 64, 2093-2108.

Hidaka H., Holliger P., Shimizu H. and Masuda A. (1992)  
Lanthanide tetrad effect observed in the Oklo and ordinary uraninites and its implication for their forming processes. *Geochemical Journal*, 26, 337-346.

Hinton R. W. (1990)  
Ion microprobe trace-element analysis of silicates: Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology*, 83, Issues 1-2, 11-25

Holliger Ph. (1992)  
SIMS isotope analysis of U and Pb in uranium oxides: Geological and nuclear applications. *SIMS VIII*, ed. J. Wiley & sons, 719-721.

Horie K., Hidaka H. and Gauthier-Lafaye F. (2004)  
Isotopic evidence for trapped fissiogenic REE and nucleogenic Pu in apatite and Pb evolution at the Oklo natural reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 115-125.

Kish L. and Cuney M. (1981)  
Uraninite-albite veins from Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec. *Mineralogical Magazine*, 44, 471-483.

Kister P. (2003)  
Mobilité des éléments géochimiques dans un bassin sédimentaire classique, du Protérozoïque à nos jours : le bassin Athabasca (Saskatchewan, Canada). Unpublish PhD Thesis, INPL Nancy, 27-38.

Kister Ph., Golubev V, Cuney M., Deloule E. and Reyx J. (2007)  
Multiple episodes of uranium deposition and/or remobilization in the Shea Creek district, Western Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada). *Mineralium Deposita*, submitted.

Krauskopf K.B. (1986)  
Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chemical Geology*, 55, 323-336.

Langmuir D. (1978)  
Uranium solution-minerals equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 547-569.

Lorilleux G., Jebrak M., Cuney M. and Baudemont D. (2002)  
Polyphased hydrothermal breccias associated with unconformity uranium mineralization (Northern Saskatchewan, Canada). *Journal of Structural Geology*, 24, 323-338.

Maas R. and McCulloch M.T. (1990)  
A search for fossil nuclear reactors in the Alligator River Uranium Field, Australia: constraints from Sm, Gd, and Nd isotopic studies. *Chemical Geology*, 88, 301-315.

Pagel M., Pinte G. and Rotach-Toulhoat N. (1987)  
The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monograph Series on Mineral Deposits*, Volume 27, Berlin-Stuttgart, Gebruder Borntraeger, 81-85.

Philippe S., Lancelot J.R., Clauer N. and Pacquet A. (1993)  
Formation and evolution of the Cigar Lake uranium deposit basement on U-Pb and K-Ar isotopes systematics. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30, 720-730.

Shannon R.D. (1976)  
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32, 751-767.

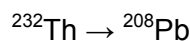
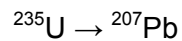
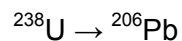
Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y. and Shimizu H. (2002)  
W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology*, 184, 311-335.

## Chapitre 3. Calcul d'âges isotopiques

### 3.1. Introduction

#### 3.1.1. Principe général

Il existe naturellement quatre isotopes du plomb:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ , dont seul le  $^{204}\text{Pb}$  n'est pas radiogénique (appelé « plomb commun »). Lors de leurs nombreuses désintégrations radioactives, l'uranium et le thorium vont engendrer l'apparition de ces isotopes radiogéniques, selon des réactions d'équilibre précises :



Ceci a pour conséquence l'augmentation du Pb dans les minéraux porteurs de U et Th au fur et à mesure que le temps passe. Indépendante de ces réactions, la teneur en  $^{204}\text{Pb}$  à un n'importe quel moment n'est donc fonction que de sa présence initiale lors de la minéralisation et de ses pertes éventuelles liées à l'altération. En général, les quantités de plomb commun ( $^{204}\text{Pb}$ ) et de thorium  $^{232}\text{Th}$  détectées dans les minéraux uranifères sont négligeables.

Si nous divisons chacun des termes des équations de décroissances radioactives de  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  (équations 1.1 et 1.2) par la concentration en atomes de  $^{204}\text{Pb}$ , nous retrouvons les équations classiques des isochrones :

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{206}\text{Pb}_o}{^{204}\text{Pb}} + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{238}T} - 1) \quad (3.3)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{207}\text{Pb}_o}{^{204}\text{Pb}} + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{235}T} - 1) \quad (3.4)$$

Deux conditions fondamentales sont impliquées dans pratiquement toutes les utilisations géologiques des rapports d'isotopes radiogéniques.

Premièrement, le taux de décroissance radioactive est indépendant de toutes les influences externes, comme la température, la pression, etc. Deuxièmement, deux isotopes du même

élément sont chimiquement identiques, donc les processus chimiques ne peuvent pas changer, ou fractionner, le rapport de deux isotopes du même élément. Aucune de ces conditions n'est parfaitement respectée dans les systèmes naturels, néanmoins, les conséquences des violations de ces conditions restent négligeables.

Pour les systèmes riches en uranium et pauvres en plomb primaire ( $Pb_0$ ), les données U-Pb sont traitées à l'aide du diagramme Concordia (diagramme  $^{206}Pb^*/^{238}U$  en fonction  $^{207}Pb^*/^{235}U$ ; Wetherill, 1956).  $^{206}Pb^*$  et  $^{207}Pb^*$  correspondent respectivement aux isotopes radiogéniques. La courbe Concordia est le lieu de tous les points pour lesquels un temps  $t$  unique est solution des deux systèmes isotopiques (lieu des points dont les âges indiqués par les deux méthodes sont concordants).

L'équation de la courbe Concordia est ainsi définie en (3.5).

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U} = e \left( \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{235}} \ln \left( \frac{^{207}Pb^*}{^{235}U} + 1 \right) \right) - 1 \quad (3.5)$$

Pour les systèmes riches en uranium et pauvres en plomb primaire ( $Pb_0$ ), les données U-Pb sont traitées à l'aide du diagramme concordia (diagramme  $^{206}Pb^*/^{238}U$  en fonction  $^{207}Pb^*/^{235}U$ , Wetherill, 1956).  $^{206}Pb^*$  et  $^{207}Pb^*$  correspondent respectivement à  $^{206}Pb$  radiogénique ( $=^{206}Pb_{total} - ^{206}Pb_0$ ) et à  $^{207}Pb$  radiogénique ( $=^{207}Pb_{total} - ^{207}Pb_0$ ) et sont deux géochronomètres indépendants. La courbe Concordia (Fig.3) est le lieu de tous les points pour lesquels un temps  $t$  unique est solution des deux systèmes isotopiques (lieu des points dont les âges indiqués par les deux méthodes sont concordants) :

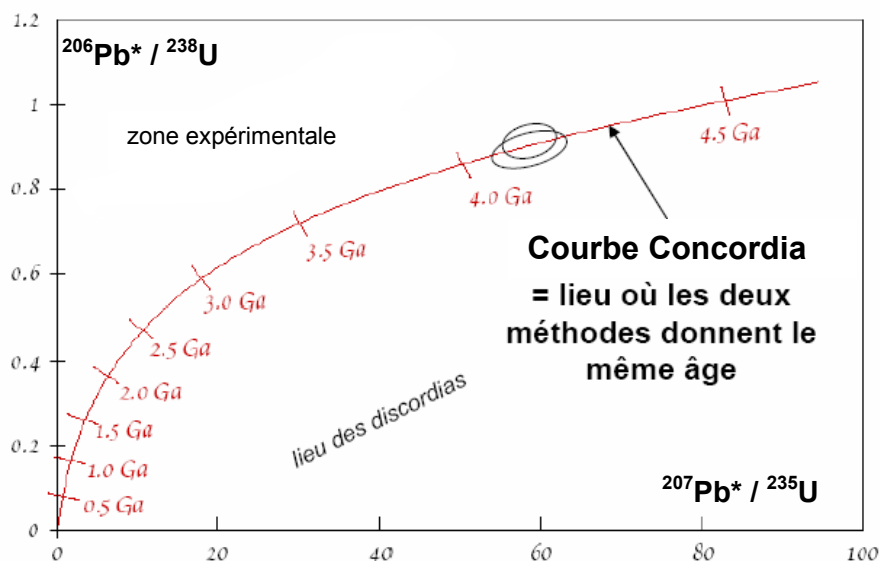
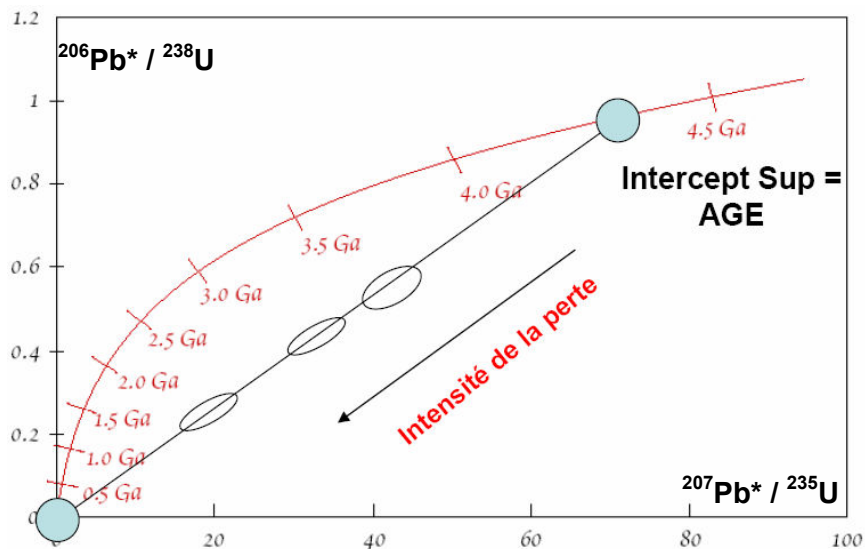


Figure 3 : Diagramme Concordia, combinaison de deux chronomètres  $^{206}Pb^*/^{238}U$  et  $^{207}Pb^*/^{235}U$ . Si les points sont concordants, ils donnent le même âge.

Cependant, des âges concordants ne sont que rarement obtenus pour les oxydes d'uranium, pour plusieurs raisons :

- 1) Le rayon ionique de  $Pb^{2+}$  étant plus grand que celui de  $U^{4+}$  (1,32 Å et 1,06 Å respectivement), il a tendance à quitter le réseau de  $UO_2$ , ce qui entraîne une baisse des rapports  $^{206}Pb^*/^{238}U$  et  $^{207}Pb^*/^{235}U$ .
- 2) Il se produit lors des chaînes de désintégration une perte de certains isotopes fils intermédiaires (Ludwig, 1979).
- 3) Plusieurs générations de minéralisations peuvent coexister sur un même échantillon, ce qui entraîne un mélange de différents âges.
- 4) Les oxydes d'uranium sont sensibles aux variations de leurs environnements : ils peuvent s'altérer et recristalliser facilement lors de la circulation de fluides tardifs ayant une composition en plomb différente. De plus, ils ne réincorporent pas le plomb radiogénique initial lors de leur recristallisation.

On observera donc le plus souvent un alignement des points sur une corde (discordia) dans le diagramme Concordia : l'intercepte supérieur correspondant à l'âge de cristallisation du système, l'intercepte inférieur caractérisant ici l'âge de la réouverture partielle du système (Fig.4).



### 3.1.2. Difficultés de datation des oxydes d'uranium

En décembre 1895, Wilhelm Conrad Roentgen découvre les rayons X, qui permettront à Henri Becquerel, en mars 1896, de découvrir un rayonnement invisible émis spontanément par l'uranium.

En 1901, Julius Elster et Hans Geitel, deux instituteurs allemands détectent une radioactivité dans l'air et, peu après ils en découvrent dans le sol : ce sera la base de la datation géologique.

Il existe actuellement deux méthodes de datation géologique : la datation relative et la datation absolue. La datation absolue a permis de caler l'échelle stratigraphique dans le temps et de dater les événements, il se base sur la désintégration radioactive de certains éléments : les roches et fossiles sont datés par leur contenu en isotopes radioactifs. La radioactivité indique aussi les conditions de vie dans le passé : température, concentration des gaz dans l'atmosphère et les océans... Ainsi, si à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle le scientifique Lord Kelvin proclamait que la Terre était vieille de 100 millions d'années, on a depuis pu prouver que son âge était beaucoup plus ancien.

Pendant les soixante dernières années, la méthode U-Pb s'est considérablement améliorée, et l'on a daté les plus vieilles roches à 4 milliards d'années. Ces mesures indiquent l'âge minimal par la solidification de la croûte terrestre mais pas l'âge de la condensation du nuage de gaz et de poussière, à l'intérieur du système solaire. En 1956, à partir de mesures U-Pb sur des météorites (qui se seraient formées en même temps que tous les autres éléments du système solaire) on détermina que la Terre primitive se serait formée il y a 4,55 milliards d'années (Patterson, 1956).

Les techniques de datations couramment utilisées aujourd'hui reposent sur la spectrométrie de masse et sur la spectrométrie de gaz. Ces techniques demandent cependant plusieurs étapes de préparation minutieuse des échantillons (séparations physiques et chimiques, dosage des éléments concernés, détermination de leur composition isotopique). De plus elles présentent certains inconvénients, notamment d'hétérogénéité de l'échantillon et de pollution apportée par le traitement chimique.

De multiples éléments entrent dans la composition complexe des minéraux d'oxydes d'uranium ( $(U_{1-x-y-z}^{4+} U_x^{6+} REE_y^{3+} M_z^{2+}) O_{2+x-(0.5y)-z}$ , Janeczek et Ewing, 1992). Leurs rayons ioniques peuvent être proches de celui de  $U^{4+}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  et les éléments de terres rares<sup>3+</sup>), plus grands ( $Pb^{2+}$ ) ou bien plus petits ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Fe^{2+}$ ), la composition de l'uraninite sera donc très dépendante des conditions environnementales telles que la composition des fluides ou les changements redox entraînant son altération voire sa dissolution. L'uraninite va alors perdre une partie variable de son plomb radiogénique au profit d'autres éléments (y compris du plomb non radiogénique). Ces variations de composition chimique et isotopique



interviennent donc à l'échelle du réseau de l'uraninite, bien inférieure à celle du faisceau de la sonde ionique. Elles vont donc influencer sur le calcul des âges : une perte en Pb par rapport à U va donner un âge plus jeune que l'âge réel, inversement un enrichissement en Pb par rapport à U va donner un âge plus ancien.

Il est donc difficile de dater exactement le dépôt primaire d'une minéralisation uranifère, compte tenu de l'ouverture du système ainsi que de circulations et de dépôts plus tardifs.

## 3.2. Méthode de calcul

La composition isotopique U-Pb des échantillons d'oxydes d'uranium a été déterminée à l'aide de la microsonde ionique Cameca IMS 3f, au laboratoire du CRPG de Nancy. Le protocole analytique pour ces mesures est celui décrit par Holliger (1988). Neuf masses atomiques différentes (bruit de fond,  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{248}\text{Th}$  et  $^{254}\text{U}$ ) sont mesurées par « peak switching », avec un temps de comptage de 4 secondes (excepté pour  $^{204}\text{Pb}$  où il est de 8 secondes) et un temps d'attente de 1 seconde. Soixantes cycles successifs sont réalisés pour chaque point d'analyse, durant environ 50 minutes. L'énergie d'offset permet d'éviter les interférences moléculaires souvent complexes et de stabiliser le champ d'ionisation relatif à U-Pb.

Les quantités de plomb commun ( $^{204}\text{Pb}$ ) et de thorium détectées étant négligeables, on a donc calculé le rapport  $^{235}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  en utilisant la valeur connue du rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  de 137,88 ainsi que la valeur mesurée du rapport  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ . Les intersections avec la courbe Concordia ont été calculées en utilisant le programme ISOPLOT de Ludwig (1999). Les incertitudes des âges sont calculées à  $1\sigma$ . Un biais en fonction de la masse se produit lors des mesures, dû à un fractionnement instrumental des masses, ce qui favorise les isotopes légers (Shimuzu et Hart, 1981). Le fractionnement des isotopes du plomb est inférieur à 1 ‰ (Deloule *et al.*, 1986). Les corrections du Pb commun reposent sur la mesure du  $^{204}\text{Pb}$ , d'après la composition isotopique de Pb calculée par Stacey et Kramers (1975) pour l'âge de l'uraninite. Pour la plupart des échantillons, les rapports élevés de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (>10000) rendent la correction négligeable.

Le standard utilisé pour ces mesures est un échantillon d'uraninite provenant du gisement uranifère de Katanga (Zambie), daté à **540 ± 4 Ma** (Cathelineau *et al.*, 1990). Le protocole analytique des analyses U-Pb provient de Holliger (1988). Les compositions isotopiques de cet échantillon sont données dans le tableau 5, et l'âge U-Pb dans la figure 5.

Tableau 5 : Compositions isotopiques de l'échantillon standard de Zambie (analyses de mai 2005).

	204Pb	206Pb	207Pb	208Pb	Th	U	ThO	UO
std0305_1	3,07E-02	1,11E+04	6,59E+02	2,17E+01	4,30E+02	1,10E+05	1,45E+03	2,51E+05
std0305_2	4,10E-02	9,54E+03	5,63E+02	1,81E+01	4,05E+02	1,08E+05	1,33E+03	2,36E+05
std0305_3	4,51E-02	9,09E+03	5,34E+02	1,80E+01	4,59E+02	1,19E+05	1,46E+03	2,52E+05
std0305_4	2,25E-02	9,28E+03	5,43E+02	1,85E+01	4,96E+02	1,24E+05	1,59E+03	2,63E+05
std0305_5	3,28E-02	9,12E+03	5,36E+02	1,77E+01	4,74E+02	1,25E+05	1,53E+03	2,65E+05
std0305_6	4,10E-02	9,12E+03	5,37E+02	1,80E+01	4,90E+02	1,24E+05	1,58E+03	2,62E+05
std0305_7	2,66E-02	8,50E+03	4,97E+02	1,56E+01	4,62E+02	1,25E+05	1,49E+03	2,65E+05

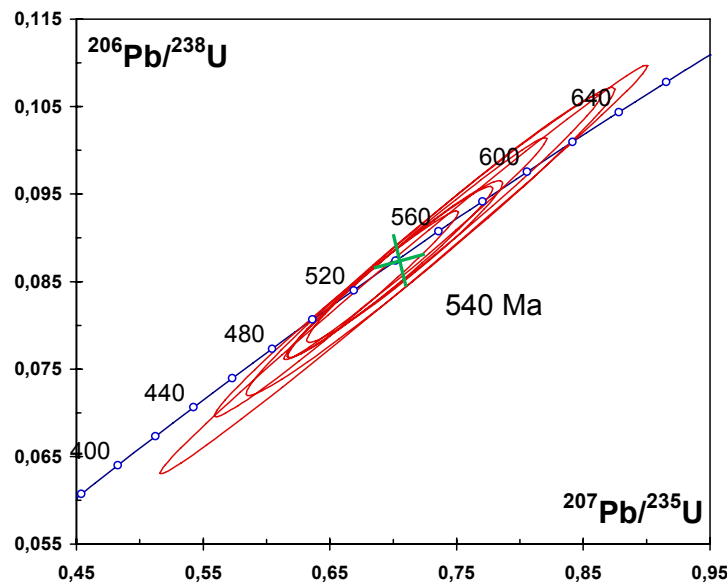


Figure 5 : Diagramme Concordia du standard utilisé (Zambie) pour les mesures isotopiques U-Pb.

### 3.3. Traitement des données.

Les concentrations réelles en Y et en éléments de terres rares sont obtenues par deux étapes de calcul, réalisées à l'aide d'un programme Excel conçu par le CRPG de Nancy :

- (1) une **déconvolution** des signaux d'énergie filtrés, c'est-à-dire la conversion des taux de comptage des masses en taux de comptage par éléments ;
- (2) une **conversion** des taux de comptage par éléments en ppm, en utilisant l'échantillon standard (uraninite du dépôt de Mistamisk) de composition connue.

### 3.3.1. Déconvolution des signaux :

Elle est réalisée sur 31 masses de 89 ( $^{89}\text{Y}^+$ ) à 251 ( $^{235}\text{UO}^+$ ) (pour des éléments  $\text{M}^+$  et  $\text{MO}^+$ ). Le procédé de déconvolution emploie les valeurs d'abondance isotopique normale de Guthrie et Heath (1961) : par exemple Eu à la masse 151 comporte 47,8 % de la quantité total d'Eu, Eu à la masse 153 en comporte 52,2 %. Puisqu'il y a plus d'équations que d'inconnues, un ajustement aux moindres carrés a été réalisé pour déterminer les intensités élémentaires. La solution est obtenue en trois itérations qui sont calculées dans deux fichiers Excel, en utilisant les équations de Fahey (1988) : « absREEdeconvolution.xls » pour le calcul des intensités absolues et « errREEdeconvolution.xls » pour le calcul des erreurs des intensités.

Du fait des interférences isobariques entre les éléments de terres rares lourdes (de Gd à Lu) et les oxydes des éléments de terres rares légères, la déconvolution doit prendre en compte les rapports ( $\text{MO}^+/\text{M}^+$ ) des éléments. Ces rapports s'avèrent variables pour les oxydes d'uranium, ils ont donc été systématiquement déterminés pour chaque analyse à l'aide de l'outil « solver » d'Excel. Les valeurs obtenues restent approximatives mais les abondances calculées en éléments de terres rares lourdes demeurent fiables car les conditions de filtrage de l'énergie réduisent drastiquement la contribution des ions moléculaires aux masses des anions atomiques (Fahey *et al.*, 1987). Ceci cependant ne s'applique pas à Gd, qui interfère avec les masses de trois espèces d'oxydes d'éléments de terres rares légères (LaO, CeO, PrO), à la différence des autres éléments de terres rares lourdes qui n'interfèrent chacune qu'avec un seul oxyde.

### 3.3.2. Quantification :

L'étape de quantification des données obtenues après le procédé de déconvolution a pour but de les convertir en ppm. Elle fut obtenue en comparant les rapports  $\text{REE}^+/\text{U}^+$  dans l'échantillon à ceux d'un échantillon standard en utilisant la formule suivante :

$$\text{REE}/^{235}\text{U}_{\text{sample}} = \frac{(\text{REE}^+ / ^{235}\text{U}^+)_{\text{sample}}}{A. (^{235}\text{UO}^+ / ^{235}\text{U}^+)_{\text{sample}} + B} \cdot (\text{REE}/^{235}\text{U})_{\text{standard}} \quad (3.6)$$

$(\text{REE}/\text{U})_{\text{standard}}$  se rapporte à la composition connue de l'échantillon standard (uraninite de Mistamisk, Kish et Cuney, 1981), déterminée indépendamment par ICP-MS au CRPG-CNRS de Nancy et à l'IGEM-RAS de Moscou (Bonhoure *et al.*, 2007, Tableau 6). A et B sont les coefficients de la droite de régression des moindres carrés employée pour modéliser la

dérive du rapport  $REE^+/U^+$  par rapport à  $UO^+/U^+$  lors des sessions analytiques. Cette équation est calculée dans le fichier Excel « REEquantification.xls ». La précision de la composition en éléments de terres rares de l'échantillon est calculée d'après les équations de Fritsimons *et al.*, (2000). La concentration en uranium du spot d'analyse SIMS, nécessaire pour obtenir la concentration absolue en éléments de terres rares, a été mesurée par microsonde électronique dans les conditions décrites dans Kister (2003). Le pic analytique de  $^{235}U$  est utilisé pour surveiller la concentration en uranium, puisque son intensité est suffisamment grande pour être comptée dans le même balayage que les ions de terres rares.

Tableau 6 : Spectres des éléments de terres rares des uraninites de Mistamisk analysées en ICP-MS au CRPG (CNRS, Nancy) et à l'IGEM RAS (Moscou).

analysis :	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
CRPG	185	2130	435	2515	1220	260	1285	290	1885	335	865	110	565	55
IGEM	211,6	2374,3	506,7	3147,9	1451,7	238,3	1335,0	276,4	1788,1	332,0	795,7	93,8	446,8	40,9
% difference CRPG-IGEM	-14	-11	-16	-25	-19	8	-4	5	5	1	8	15	21	26

# Chapitre 4. Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution (MET) sur des oxydes d'uranium naturels

## 4.1. Présentation de la technique

La **microscopie électronique à transmission** (MET ou TEM) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons, mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska.

Elle consiste à placer un échantillon de quelques dizaines de nanomètres sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit la figure de diffraction obtenue dans le plan focal de l'objectif (hologramme), soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent. Cette technique peut atteindre un grossissement de  $\times 5\,000\,000$ .

La limite de résolution dépend de la longueur d'onde des électrons, donc de leur tension d'accélération, elle serait ainsi de l'ordre de grandeur du picomètre dans un cas idéal. Mais en raison des fortes aberrations elle n'est en réalité que de quelques Ångstroms.

## 4.2. Utilisation pour l'étude des oxydes d'uranium

Le comportement à long terme des matrices de type  $\text{UO}_2$  est fortement affecté par la formation de gaz radiogéniques, et par l'auto-irradiation due à la décroissance radioactive des actinides incorporés. Démontrer que l'hélium produit dans ces matrices peut être accommodé dans le réseau ou dans des sites de piégeage sans affecter de manière irréversible leur intégrité ou que l'hélium va migrer, et ainsi accroître la pression sur la barrière de confinement environnante, est d'importance majeure pour l'étude du comportement de l'ensemble des colis de déchet. Certains travaux ont montré que des bulles d'hélium peuvent se former et dans certains cas croître de préférence à l'emplacement de micro-fractures observées dans des matériaux irradiés.

Des expériences de diffusion de l'hélium ont été réalisées au CEA à partir de l'implantation d'atomes d'hélium-3 par bombardement de pastilles d'oxyde d'uranium stoechiométrique fritté (Roudil *et al.*, 2004 ; Guilbert *et al.*, 2003 ; Guilbert *et al.*, 2004). Les résultats obtenus par cette approche tendent à montrer que la composante thermique de la diffusion de l'hélium dans les combustibles usés ne devrait pas être significative aux échelles de température et de temps d'un entreposage intermédiaire ou d'un stockage profond. La formation de bulles d'hélium se produit à forte concentration (1% at.) dès 500°C. Cependant, l'influence de la présence de lacunes dans la structure ou d'une suroxydation de UO<sub>2</sub> peut conduire à des changements de comportement et donc des modifications des valeurs des coefficients de diffusion de l'hélium.

Des récents travaux (Ronchi et Hiernault, 2004) réalisés sur différents échantillons d'UO<sub>2</sub> dopés aux actinides, de PuO<sub>2</sub> et de combustibles irradiés, montrent par l'analyse du relâchement d'hélium en fonction de la température que la diffusion se produit en deux étapes distinctes (diffusion atomique vers des pièges et relâchement par « dépiégeage » du gaz). Le type de défauts et le niveau d'endommagement de la matrice influent sur les valeurs des coefficients de diffusion. Ils peuvent être supérieurs aux valeurs obtenues par implantation, de trois ordres de grandeur environ. Enfin, des observations d'échantillons de <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> frittés montrent après un stockage sous atmosphère inerte de 45 ans, une décohésion des grains conduisant à la formation d'une poudre accompagnée par un relâchement presque total de l'hélium (Rondinella *et al.*, 2001). L'étude d'oxydes d'uranium naturels devrait permettre de déterminer les constantes de diffusion de l'hélium produit:

- (1) directement et de manière homogène au sein des cristaux d'UO<sub>2</sub>,
- (2) sur des périodes de temps beaucoup plus longues et variables (de quelques dizaines de millions à 2 000 millions d'années), et présentant donc des taux d'irradiation alpha cumulés très importants et variables,
- (3) sur des phases présentant des degrés d'oxydation variables,
- (4) de manière comparative sur des oxydes d'uranium d'âge voisin ayant également subi des réactions de fission naturelle (Oklo, 2 Ga) ou non (Labrador, 1,72 Ga).

Au démarrage de cette étude, aucune mesure de diffusion de l'hélium n'a été réalisée sur des cristaux de dioxyde d'uranium naturels ayant évolué naturellement par simple désintégration radioactive ou ayant subi une phase de fission majeure comme dans le cas des oxydes d'uranium provenant des réacteurs naturels d'Oklo au Gabon.

La formation de bulles d'hélium radiogénique est un phénomène très bien connu (e.g. : Zhang *et al.*, 1997 ; Sattonay *et al.*, 2004) dans différents types de matériaux de synthèse, irradiés ou radioactifs (aciers, oxydes d'uranium, de plutonium ...), par contre ce phénomène n'a été signalé que très exceptionnellement dans des oxydes d'uranium naturels (Stout *et al.*, 1988 ; Finch et Murakami, 1999) et sans en préciser l'importance.





---

**PARTIE 2. GEOCHIMIE DES OXYDES  
D'URANIUM NATURELS DES PRINCIPAUX TYPES  
DE GISEMENTS DU MONDE**

---



## Introduction

Cette étude a pour objectif de déterminer les âges isotopiques U-Pb et la signature en éléments de terres rares d'oxydes d'uranium sélectionnés parmi les principaux types de gisements du monde, de préférence pour lesquelles les conditions de genèse sont bien connues, en procédant à des mesures ponctuelles sur des domaines d'une taille de l'ordre de quelques dizaines de micromètres par analyse par microsonde ionique, afin d'une part d'obtenir des datations précises des différentes générations de minéralisation rencontrées sur les domaines les mieux préservés des altérations postérieures à leur gisement, et d'autre part, de pouvoir identifier les signatures en éléments de terres rares de chaque type génétique de gisement d'uranium et de déterminer les paramètres majeurs contrôlant le fractionnement des éléments de terres rares dans ces minéraux.



## Chapitre 1- Les gisements de type discordance

Des analyses des éléments de terres rares ont été réalisées par microsonde ionique sur des oxydes d'uranium provenant de divers gisements de type discordance : les gisements de Sue, de Cigar Lake, de Shea Creek et de McArthur River (Bassin Athabasca, Saskatchewan, Canada); le gisement de Nabarlek (Australie), et celui du Bassin des Monts Otish (Québec, Canada).

Ces études ont été menées d'une part afin de caractériser ce type de gisement à partir de leur signature en éléments de terres rares et pour tester si différentes générations d'oxydes d'uranium issues du même dépôt peuvent être distinguées grâce à leur composition en éléments de terres rares, d'autre part dans le but d'obtenir plus d'informations concernant les conditions de dépôt des minéralisations. Des mesures in situ de ces oxydes d'uranium ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS) sur la microsonde ionique CAMECA IMS-3f. Les éléments de terres rares sont particulièrement intéressants pour l'étude et la caractérisation des différentes générations d'oxydes d'uranium, car  $U^{4+}$  en coordination huit a un rayon ionique proche de ceux des éléments de terres rares intermédiaires. Elles sont ainsi beaucoup moins mobiles que le plomb qui a un rayon ionique bien plus grand et qui a tendance à quitter le réseau.

Tous les spectres des éléments de terres rares de ces gisements de type discordance sont caractérisés par une courbe en forme de cloche centrée sur Tb ou Dy, ils sont similaires aux spectres de la littérature déterminés pour des gisements reconnus comme étant de type discordant (comme l'East Alligator River Uranium Field). La forme en cloche des courbes des spectres peut ainsi être considérée comme représentant la signature typique des oxydes d'uranium des gisements liés à des discordances. Cependant, des variations d'intensité entre les différentes générations et en fonction de l'état d'oxydation des oxydes d'uranium sont observées. Les spectres des éléments de terres rares peuvent donc nous renseigner sur l'histoire des oxydes d'uranium qu'ils caractérisent.



## Rare Earth Element systematics in uranium oxides from Proterozoic unconformity-type uranium deposits

Jessica BONHOURE, Michel CUNEY, Philippe KISTER

Article en cours destiné à Chemical Geology

### 1. Introduction

Unconformity type uranium deposits are mainly known in relation with the late Paleoproterozoic – early Mesoproterozoic basins of Athabasca (northern Saskatchewan, Canada) and Kombolgie (Northern Territory, Australia). However, there are some important differences between the deposits of these two districts: the Australian unconformity type deposits are much less enriched in uranium, they are never located into the sandstones and Mg-rich alterations minerals (dravite and sudoïte) are much less common compared to the Canadian ones. Moreover, several other uranium deposits have been tentatively attributed to unconformity type deposits in relation with the late Paleoproterozoic Thelon (Renac *et al.*, 2002) and Baker Lake (Rainbird and Hadlari, 2000) basins of Nunavut, Canada, and the Otish Mountains (Ruhlman *et al.*, 1986), as well as with the Mesoproterozoic Pasha-Ladoga (south Karelia, Russia) (Lobaev *et al.*, 2005) and Yeneena basins (Western Australia) (Jackson and Andrew, 1990), and several others. However, these other uranium deposits do not share all the characteristics of unconformity type deposits. Hence, their belonging to the same genetic type of deposit can be questioned and has to be more tightly demonstrated.

The purpose of the present paper is to test if the geochemical signature of the uranium oxides and especially their Rare Earth Element (REE) signature can be used as a tracer of their origin. It is already known that the REE signature of hydrothermal minerals (i.e.: fluorite, tourmaline, scheelite, cassiterite ...) may reflect the characteristics of the fluids from which they have been deposited beside other types of controls (Ghaderi *et al.*, 1999; Jiang *et al.*, 2004; Roberts *et al.*, 2006). The tourmaline and cassiterite have light REE (LREE)-enriched patterns with a strong positive Eu anomaly, and several authors (Humphris *et al.*, 1978; Nystrom, 1984; Michard and Albaredo, 1986; Whitford *et al.*, 1988; Plimer *et al.*, 1991; Slack *et al.*, 1993; Slack, 1996) highlighted that Eu and LREE preferentially fractionate into hydrothermal fluids, and that HREE are largely unaffected by hydrothermal (or metamorphic) processes: metamorphic fluids have LREE-enriched patterns with variable positive Eu and negative Ce anomalies (Bau, 1991). In contrast, the scheelite (CaWO<sub>4</sub>,

tetragonal-dipyramidal crystal system) has a bell-shaped REE pattern enriched in intermediate REE and with a positive Eu anomaly: it results from a strong crystallographic effect (due to the Ca size).

Thus, these hydrothermal minerals may record and preserve primary information of trace and rare-earth element geochemistry of the ore-forming fluids (Jiang *et al.*, 1998, 2004), but it is however necessary to take into account the significant presence or not of accessory minerals (zircon, xenotime, monazite, allanite) into these hydrothermal minerals: they commonly have very high REE contents (Grauch, 1989; McLennan, 1989; Jiang *et al.*, 2000; Slack *et al.*, 2000) (Fig. 6), and they can influence hydrothermal minerals REE patterns (zircons have pronounced effects on HREE contents, in contrast xenotime have significant influence on LREE contents and Eu anomalies).

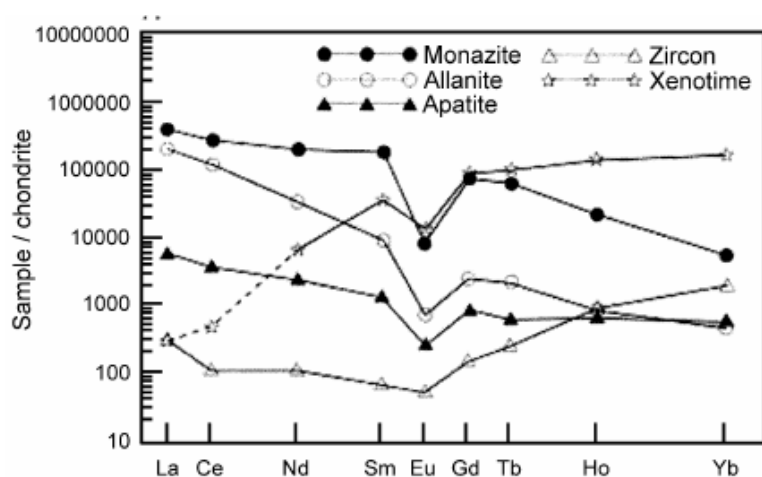


Figure 6: Chondrite-normalized REE patterns of monazite, allanite, apatite, zircon and xenotime (Slack *et al.* 2000).

More limited REE analyses have been performed on uranium oxides from different types of uranium deposits. The results tend to show that each type of deposit seems to be characterized by a specific REE signature (Fryer and Taylor 1987; Pagel *et al.* 1987; Hidaka *et al.* 1992) reflecting specific physical-chemical conditions prevailing during uranium oxide crystallization. More recent studies have shown that the two types of unconformity related uranium deposits, differentiated according to their path of fluid circulation : (i) ingress type for the deposits mainly hosted in the basement and for which the mineralizing fluids are percolating downwards into the mineralized structure from the basin into the basement (e.g.: McArthur River, Sue B, Shea Creek) and (ii) egress type for the deposits located in the sandstone and for which the fluids are percolating from the basement to the basin (e.g.: Cigar Lake) (Quirt, 1989; 2003; Fayek and Kyser, 1997), can be recognized from their uranium oxides REE patterns (Fayek and Kyser, 1997). The ingress type deposits would be characterized by low total REE contents and bell shape patterns whereas the egress type



deposits would be considerably richer in LREE, but with similar HREE fractionation to the ingress type. Therefore, the REE signature of uranium oxides represents also a potential tool to characterize the conditions of fluid circulation in the vicinity of the unconformity.

However, most of these studies have been performed as global analyses on more or less pure uranium oxides and with possible mixing of different uranium generations and even in the most recent one there is no attempt to differentiate various uranium oxide generations and to identify the effects of their alteration which is a common feature in such minerals. The study is focussed on the characterisation of the major elements and REE contents signature of the uranium oxides from the most representative deposits from the two major unconformity related mineralized districts: the Athabasca in Canada, the highest-grade, high-tonnage uranium deposits of the world and the East Alligator River Uranium district in Australia. REE analyses have been performed by in situ analysis using Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) on a CAMECA IMS-3f ion microprobe, on carefully selected domains representing a single generation of uranium oxide and the less disturbed by alteration. The homogeneity of the chemical composition of the uranium oxides have been tested at the scale of the different uranium generations within a deposit for which isotopic ages are precisely known, between different deposits from different geological settings within the same district, and between two districts. The origin of the variations in REE pattern fractionations and especially the effect of alteration will be discussed.

## **2. Geological background**

Unconformity related uranium deposits are typically associated with and occur immediately below and above an unconformable contact, separating a crystalline basement intensely altered in its upper part (regolith) from overlying siliciclastic red bed type sediments of Proterozoic age. The major uranium deposits of this type are located in to the Athabasca (Canada) and Kombolgie (Australia) basins.

The late Paleoproterozoic to early Mesoproterozoic Athabasca Basin is related to the world's richest uranium deposits. It is located to the south of Lake Athabasca in northern Saskatchewan (Fig. 7). Sedimentation begins in a series of NE-SW oriented sub-basins at ~1730 Ma over a basement made of Archean and upper Paleoproterozoic (Aphebian) metasediments and plutonic rocks. Archean rocks are mainly of tonalitic composition and form in NE-SW elongated domes, surrounded by the Aphebian metasediments. The siliciclastic sequences dominantly correspond to strongly oxidized continental fluvial sediments. The fluids associated with the formation of these deposits are low temperature

(about 150°C), oxidized, 5 to 6 molal Na-Ca-Cl diagenetic brines enriched in Ca and Mg through interaction with basement rocks (Derome *et al.*, 2005). Reduction of the uranyl complexes transported by these brines would occur either through mixing with methane-rich fluids derived from the basement or through interaction with reduced iron-bearing minerals in the basement (pyrite, Fe-bearing silicates).

Studied samples from the Athabasca basin were selected from four different unconformity-type uranium deposits: the dominantly basement hosted deposits of McArthur River and Sue C, the Shea Creek deposit which straddle the unconformity, and the entirely basin hosted deposit of Cigar Lake. Moreover, the Shea Creek deposit is rooted in a dominantly granitic basement of Taltson age (2000-1900 Ma, Brouand *et al.*, 2003) in the Western part the Athabasca, whereas the other deposits are located about 300 km to the East, in or above the Wollaston belt dominantly metasedimentary sequence of Hudsonian age (1850 -1750 Ma). Unconformity-associated U deposits are divided into two principal groups: monometallic and polymetallic (Ruzicka, 1989, 1996a; Thomas *et al.* 2000). The **McArthur River and Cigar Lake** deposits are poor in associated arsenides-sulfides (monometallic type) whereas the **Sue and Shea Creek** deposits are rich complex Cu-Ni-Co arsenides-sulfides paragenesis (polymetallic type). Those deposits also significantly differ by their grade and tonnage. The McArthur River deposit is the world's richest deposit (178,000 tons at 20 % U), the Cigar Lake deposit is also one of the largest and highest grade U deposits (131,000 t at 15 % U) while the Sue C (11,000 t at 4.5% U) and the Shea Creek (still under development, Rippert, 2000) deposit have significantly lower uranium grade and tonnage. The specific objective of the study for this district was also to determine whether the exceptionally high grade and tonnage of the McArthur River deposit compared to the Shea Creek and Sue deposits results from a greater number of deposition events through time.

Three stages of U mineralization have been identified from laser ablation ICP-MS isotopic U-Pb ages in the Cigar Lake deposit (Fayek *et al.* 2002): stage 1 at 1461 ±47 Ma, stage 2 at 1176 ±9 Ma and stage 3 at 876 ±14 Ma. The oldest ages are interpreted as the minimum ages of mineralization.

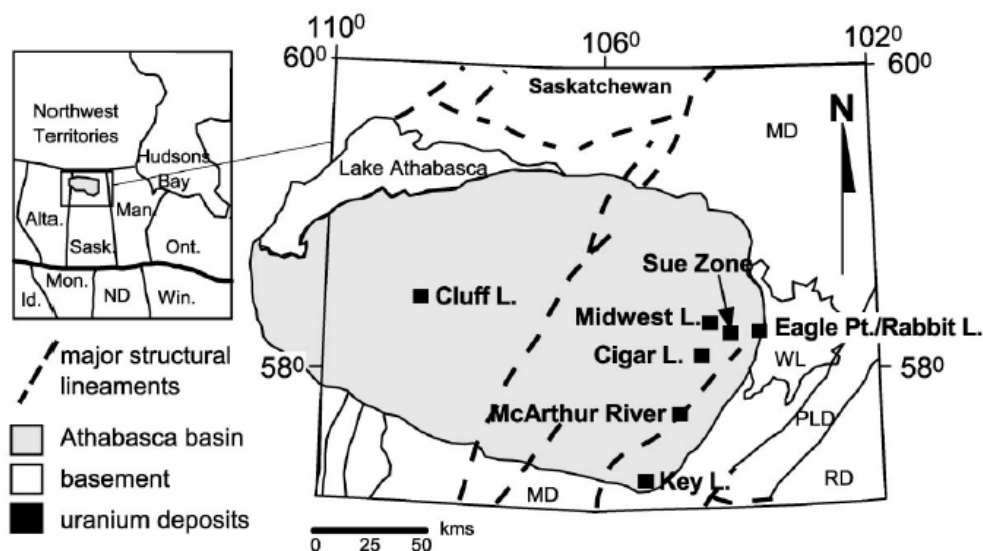


Figure 7: Map showing the extent of the Athabasca Basin, location of the uranium deposits and major lithostructural domains in the crystalline basement of Saskatchewan (modified from Hoeve and Sibbald, 1978). Abbreviations: MD = Mudjatik Domain; WD = Wollaston Domain; PLD = Peter Lake Domain; RD = Rottenstone Domain; WL = Wollaston Lake; R = River; L = lake.

In the East Alligator River Uranium field a sample from the **Nabarlek deposit** has been selected because it is the only deposit to be hosted in amphibolites and to present relatively high grade (about 2% U in average) for an Australian unconformity related deposit. It is located above the large Nabarlek high-K calcalkaline granite evidenced by geophysics. Maas (1989) reported Rb-Sr and Sm-Nd ages of  $1616 \pm 50$  Ma for the primary ore. Polito *et al.* (2004) dated by U/Pb and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dating the massive uraninite precipitation at 1640 Ma.

Two other uranium oxides from deposits attributed to the unconformity related model: from the **Karku deposit** (Pasha Ladoga basin, Russia) and from the L deposit (**Otish Mountain** basin, Canada) have been selected to test their belonging to the unconformity type model.

The **Pasha Ladoga basin**, located in southern Karelia, is a Mesoproterozoic siliciclastic intracontinental basin preserved in a trough and mainly covered by the Ladoga Lake (Lobaev *et al.*, 2005). The basement presents similar characteristics to that of the Athabasca and EARUF districts, with Archean domes rimmed by Paleoproterozoic metasediments deposited in an epicontinental setting, including graphitic schists, marbles and calcsilicates. However, the sandstone is less pure than in the Athabasca and Kombolgie basins with a strongly arkosic composition, and an alteration paragenesis consisting of iron-rich chlorite instead of Al-Mg-rich sudoite, indicating lower  $f\text{O}_2$ . In addition, carbonates are abundant, which indicates more neutral pH conditions. Basalts are interlayered with the

sandstones near the bottom of the basin. The size and grade of the mineralization are also much lower than in the Athabasca and Kombolgie basins.

The **Otish basin** in the north of the Québec province is also a Paleoproterozoic siliciclastic intracontinental basin which has been compared with the Athabasca basin (Ruhlmann *et al.*, 1986). Rich uranium mineralizations have been discovered within the basin (L showings of SERU) and also in the basement (Camie River with 6.7% U over 1 m) close to the unconformity, in association with graphitic schists, and its age is similar ( $1720 \pm 20$ Ma) to some of the ages obtained in the EARUF in Australia (Ludwig *et al.*, 1987). However, the sandstone is also less pure than in the Athabasca and Kombolgie basins, with arkosic sandstone and polymictic conglomerates, the basin is not uniformly oxidized because the bottom of the basin is greenish, the beginning of sedimentation is older (probably 1900 Ma or older), and thus the sedimentary material derives from older sources of dominantly Archean age, and intrabasinal mineralization occurs close to gabbro dykes with associated albitization (e.g.: L-type showings). The gabbros have been dated at 1730 Ma close to some of the mineralization ages as in the Oepelli dolerite in the Kombolgie basin.

The Otish Basin sample (9338) used for this study comes from sandstones which are in contact with gabbros, associated with albitisation.

### 3. Analytical methods

Most uranium ore samples are heterogeneous with several generations of uranium oxides and/or post-depositional alteration. Initially, the petrology of a series of thin sections of the samples is studied in microscopy in reflected light, in order to locate the mineral-bearing areas best preserved and possibly the zonation of various uranium oxides generations.

The uranium oxides areas located in reflected light microscopy are more precisely observed with the Hitachi S2500 Kevex Scanning Electron Microscope (SEM) in Back Scattered Electron Mode (BSEM), in order to precisely select the small areas best preserved and the various mineral phases. BSE images were adjusted to get the highest contrast in order to detect the slightest variations of average atomic number in the uranium oxides. So they reveal the internal structure, such as zoning of the mineral during its deposition, or more or less complex alteration features produced by post-depositional fluid circulation which generally introduce elements with lower ionic radii and atomic weight than U or Pb such as Si, Ca, Fe ... Consequently, such substitutions confer to the altered zones a lower average atomic number (LAZ), which appear as darker grey domains in BSE images. The un- or less-

altered zones with the highest uranium and lead contents, and thus the highest average atomic number (HAZ), will appear brighter in BSEM images (Bonhoure *et al.*, 2007).

Quantitative variations of composition of such areas selected for SIMS analysis are revealed by electron microprobe (EMP) SX100. Results are presented in percent of oxides for a list of major elements (U, Pb, Ca, Si, Fe, Al, Th, Zn, Ti, P).

The determination of REE abundance in natural uranium oxides by SIMS was performed for the first time using a SHRIMP (Sensitive High-Resolution Ion Microprobe) by Takahashi *et al.* (2002) and Horie *et al.* (2004). REE being present in trace amounts ( $<10^4$  ppm) in uranium oxides, in situ analysis by ion microprobe (SIMS) represents one of the most suitable techniques for the determination of their concentration and U and Pb isotopic compositions for age dating, with a space resolution of about 20-40  $\mu\text{m}$ . The instrumental conditions used for REE analyses in uranium oxides with the CAMECA IMS 3f ion microprobe are similar to those described in Fahey *et al.* (1987) and Hinton (1990). All REE patterns are chondrites normalized (Anders and Grevesse, 1989 ; Evensen *et al.*, 1978 ; Sun and McDonough, 1989).

## 4. Results

### 4.1. Mineral - chemical characteristics of the uranium oxides and U-Pb ages

Most of the U-Pb dating of uranium oxides in the Athabasca Basin reported in the literature are unfortunately inconclusive whether there were one or several uranium deposition stages, because they correspond to biased ages due to significant radiogenic lead loss, as evidenced by the strong discordancy of the U-Pb data and the numerous non-zero lower intercept ages ranging from 700 to 200 Ma (see below).

Most of the uranium oxides analysed for REE have been selected from a collection of samples on which ages have already been obtained (Kister, 2003 ; Golubev, unpub. data) or new dating has been performed by ion microprobe on the same areas chosen for REE analyses.

Previous geochronological U-Pb studies, mainly performed in the eastern part of the Athabasca Basin, show that the most common upper intercept ages are between 1330 and 1380 Ma (Cumming and Krstic, 1992 ; Philippe *et al.*, 1993), but the more recent in-situ analysis by ion microprobe in the Cigar Lake, Sue and McArthur River deposits (Fayek *et al.*, 2002a, 2002b ; Alexandre and Kyser, 2003) revealed ages in the range of **1460-1540 Ma**. Numerous other ages inferred from upper intercepts on Concordia plots are scattered

between **800 and 1300 Ma** but most of them were attributed to remobilization events based on petrographic criteria. Rare analyses of late uranium minerals, mainly pitchblende in fractures, have been dated between **200 and 570 Ma** also from upper intercept on Concordia plots. However, most of the above mentioned ages were inferred from discordant data displaying non-zero lower intercepts scattered between 200 and 700 Ma, without being systematically related to a specific paragenetic position.

All these data show that the uranium oxides from the Athabasca Basin have experienced a complex history marked by several stages of deposition and/or remobilization of U and/or Pb, but it is difficult to make any definitive conclusion concerning the precise timing of primary ore deposition: is it diachronous or heterochronous between the different deposits? Does one or several uranium deposition stages that have occurred?

#### **a) McArthur River deposit**

Investigations of the uranium ores from the **McArthur River** uranium deposit revealed a mineralogical heterogeneity (Golubev, personal information). The heterogeneity caused by the processes of the uranium oxides metasomatic alteration resulted in variations of their mineral phases and elemental composition. Telescoping of the metasomatic processes led to a close spatial superposition of uranium phases of different ages (Photo 1). In the **McArthur River** deposit the alteration intensity of uranium oxides is indicated by the correlative loss of Pb (decrease of U/Pb ratio) and enrichment in Ca, Si and Fe, as observed on the electron microprobe datas (Appendix 2 and Table 7).

The earliest uraninite (U<sub>gb</sub>) has a heterogeneous structure in grains (Photo 2). The U<sub>lb</sub> uraninite is more ancient than U<sub>gb</sub>, and its individual grains are less heterogeneous (Photo 3). In BSEM-images, only thin darker zones appear along the borders of individual grains. U-Pb dating of the U<sub>gb</sub>-uraninite by ion microprobe gave an age from **1325 to 1350 Ma**. The isotope data for the U<sub>lb</sub>-uraninite (the inner part of sample 9079-29) may be interpreted in the frame of the two-stage model: the discordia has an upper intercept with the Concordia at **1458 ± 12 Ma** and a lower intercept at **59 ± 90 Ma** (MSWD=2.7). The margins of this sample were dated at **1280 Ma** (sub-concordant data, Kister, Areva internal report 2004). Those two ages were interpreted as reflecting a two-stage uranium deposition.

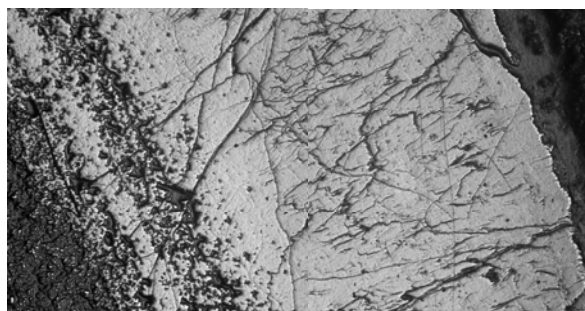


Photo 1: Reflected light microscopy images of uranium oxide ribbon of the McArthur deposit. The black triangles are SIMS analyses spots.

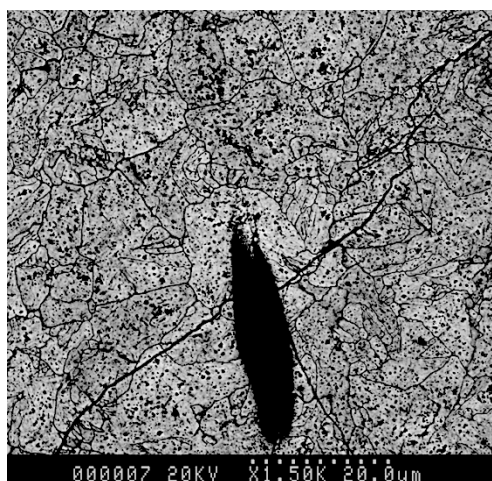


Photo 2: BSEM image of the McArthur River deposit: structural features of Ugb-uraninite

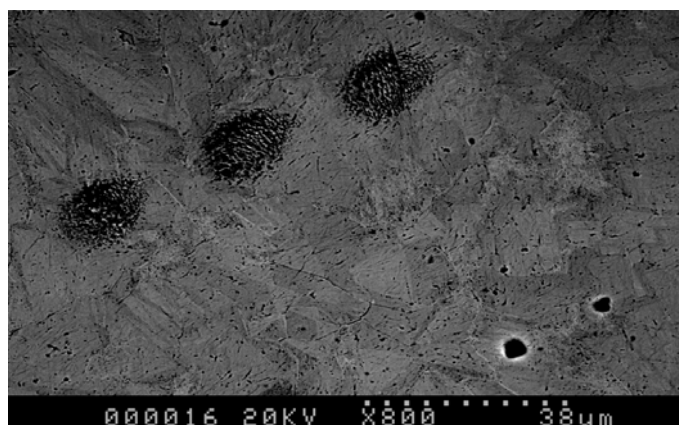


Photo 3: BSEM image of McArthur River deposit: structural features of the Ulb-uraninite

### **b) Shea Creek deposit**

On the Shea Creek deposit, epigenetic processes of the fluids may be lead to the transfer of chemical elements, from the crystalline structure of enclosing silicate matrixes into the uranium oxide structure. They will be finely dispersed, and then they will form new carbonates, sulphates, phosphates and other phases, or they will be adsorbed in fractures and imperfections of silicate phases (photos 4, 5).

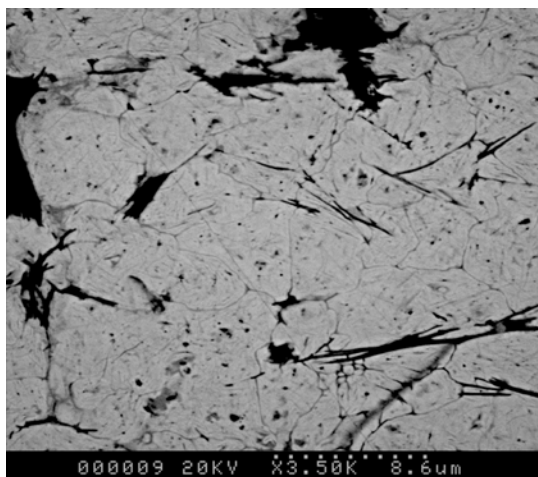


Photo 4: Shea Creek deposit: micro grain structure of Ugb-uraninite from the SHE sample.

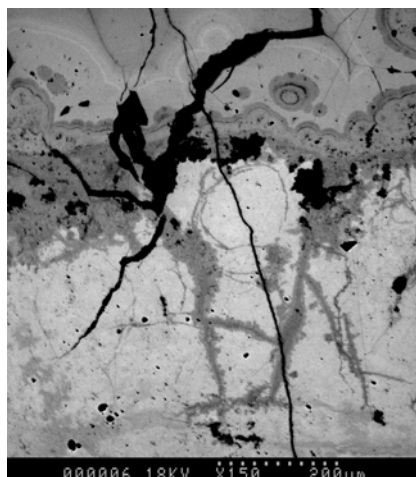


Photo 5: Shea Creek deposit: replacement of uraninite by pitchblende in the SHE sample.

The isotopic U-Pb dates of Kister *et al.* (in preparation) (Appendix 2 and Table 8) show that the McArthur River and Shea Creek deposits did not record the same uranium deposition events. They have determined three main stages of uranium deposition from 1512 to 1460 Ma, 1335 Ma, and 1275 Ma on McArthur River uranium oxides, but only two in the Shea Creek deposit at about **1335** and **1275 Ma**. The Sample SHE 100-1, 759.2 was collected from a thin (1 cm) steep vein crosscutting the foliation within the basement, well below the unconformity (45 m). These uraninites are the best preserved uranium oxides observed in this deposit, and their age is **1281 ± 6 Ma** (sub-concordant). The sample SHE 99-2, 704.7 was collected within the basement. It gives an age of **1274 ± 24 Ma** and **1259 ± 10 Ma** for the high average atomic number (noted HAZ) areas, which can be attributed to preserved portions of the primary uranium ore. The lower average atomic number areas (noted LAZ) give an age of **60 Ma** (concordant data), which was attributed to an age of recrystallisation associated to a total resetting of the U-Pb isotopic system (Kister *et al.*, internal Areva report, 2004). The sample SHE 100-1, 717.8 was collected in the massive mineralised zone at the unconformity forming the major part of the mineralization. HAZ and LAZ zones were dated at **400 Ma** (discordant data) and **130 Ma** (concordant data) respectively, both ages were attributed to events of remobilisation. Pitchblende was dated at 130 Ma, which corresponds to the age of the LAZ zone, suggesting that pitchblende crystallisation is coeval with the remobilisation of the massive ore (Kister *et al.*, internal Areva report, 2004).

The first mineralization age for the Shea Creek deposit corresponds to the second mineralization age of the McArthur River deposit: it seems that there were here two primary mineralizing events, while more east of the Athabasca basin, another earlier event has been dated to about 1500 Ma.



### c) The Cigar Lake deposit

Three stages of U mineralization on the Cigar Lake deposit have been identified in Fayek and Kyser (1997), based on textural observations in thin section and back-scattered electron (BSE) images, O isotope data and chemical compositions. They coincide with the 3 major fluid events that precipitated clay and silicate minerals throughout the entire Athabasca Basin at **1500 Ma**, **950 Ma**, and **300 Ma**.

The ore body, entirely hosted into the basin, forms an irregular lens of about 2150 m in length, 20-100 m in width, and 1-20 m in thickness (Cramer and Smellie, 1994; Cramer *et al.*, 1995), and some veins of U minerals penetrate the basement rocks (Bruneton, 1993). The uranium mineralization is included in a clay-rich matrix, mainly constituted by illite and chlorite, with minor calcite, siderite, zircon, rutile and phosphates. In addition, the mineralization is intimately associated with sulphide, arsenide, and sulph-arsenide minerals, clay and rust-colored carbonate minerals (mainly calcite). It contains elevated concentrations of Ni, Co, Mo, Zn, Mn, Fe and Cu (Cramer *et al.*, 1995 ; Janeczek and Ewing, 1995). The most common U ore minerals are massive uraninite and pitchblende, highly fractured with secondary minerals infilling fractures. The three main stages of ore formation observed are: stage 1 and 2 with uraninite and pitchblende (U1 and U2), and stage 3 with massive uraninite (U3) in fractures. All stages are variably altered to Ca-Si-rich, U-hydrate minerals or uranyl oxide hydrate and coffinite.

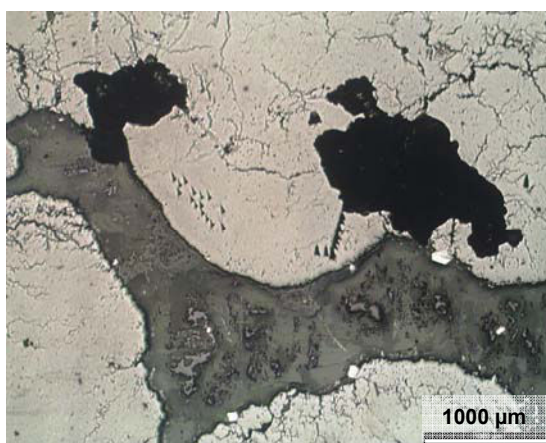


Photo 6: Reflected light microscopy images of pitchblende spherule from the Cigar Lake deposit CL sample.

Ten points of U-Pb isotopic analyses have been performed on the sample CL from the Cigar Lake deposit taken as a reference for an egress-type deposit entirely hosted in the sandstone (Photo 6). This sample is constituted by massive, cracked and relatively unaltered

uranium oxide, interrupted by fractures filled with clay and Ca-Si-rich minerals. Punctually, crystals of coffinite and small crystals of pyrite are distinguishable.

Results tend to line on a straight line (discordia) which cuts the Concordia at an upper intercept at **1509 ± 55 Ma**, and at a lower intercept at **344 ± 80 Ma**. It appears in view of these results and the observation in microscopy that this uranium oxide corresponds to the first uraniferous mineralization stage of the Cigar Lake deposit, followed by an alteration event towards 344 Ma (probably connected to the filling of cracks by the third major fluid event that precipitated clay and silicate minerals).

#### d) The Sue deposit

The observations in optical microscopy and with a Scanning Electron Microscope (SEM) in Back Scattered Electron Mode (BSEM) put in evidence the existence of two generations of uranium oxides, as illustrated by photos 7 a and b. Photo 7b reveals a first massive uraniferous mineralization, finely cracked and which appears relatively unaltered, interrupted by small veins in which late pitchblende crystallized as in photo 7a, where this pitchblende is located on edges. This second mineralization is linked to a late fluid circulation into the veins.

The selected samples present different generations of uranium oxides: a thin section with younger uranium (L3) and another with better preserved and ancient uranium oxides (L4) were chosen (photo 8 a and b).

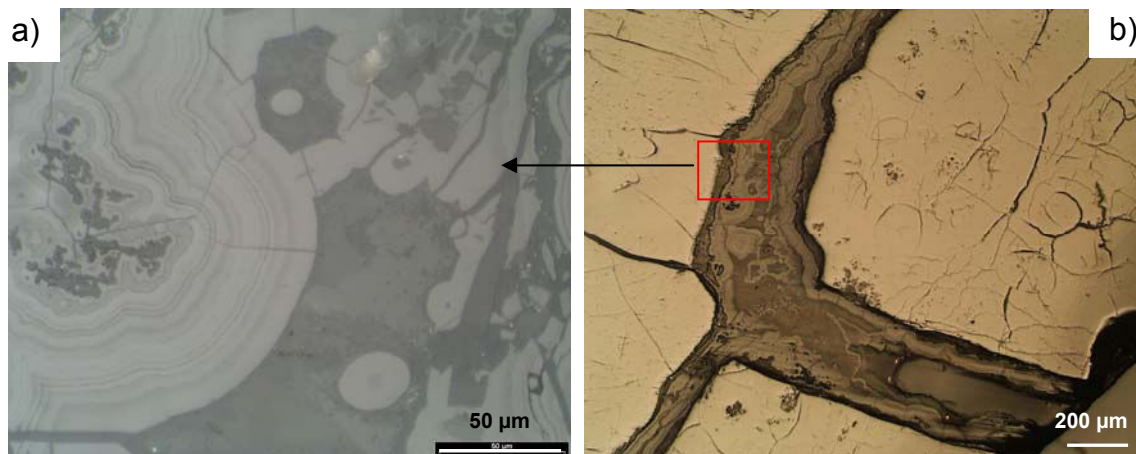


Photo 7: Images of the two generations of the Sue uranium oxides deposit: a) late pitchblende BSEM image, b) optical image of the primary mineralization with late pitchblende crystallized on small fractures.

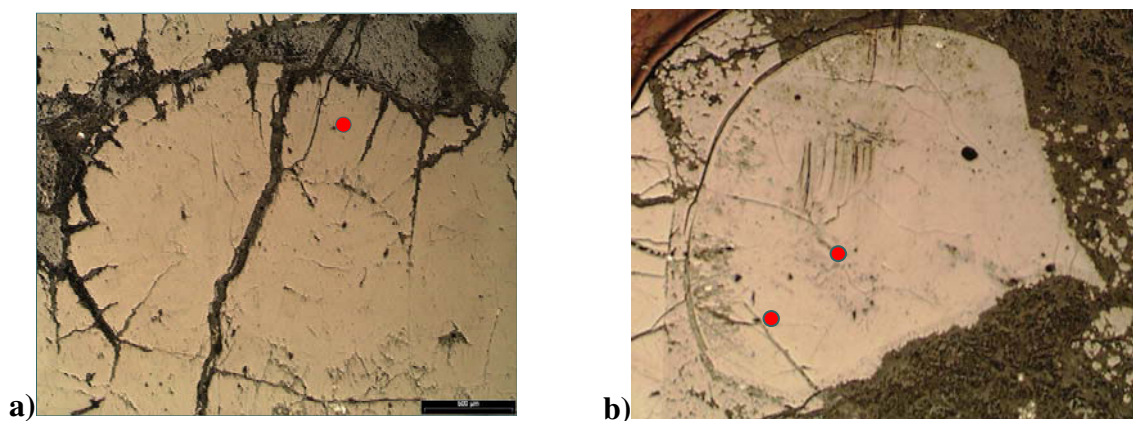


Photo 8: Reflected light microscopy images of uranium oxides selected on several deposits: pitchblende spherule of a) the L3 (chemical age = 259 Ma) and b) the L4 (chemical age = 1181 Ma) sample from the Sue deposit.

L4 has a much lower U content than L3 and lower total of oxides (76 wt% against 94 wt% respectively) indicating a higher degree of hydration of the L3 uranium oxide (Table 7). The lead content of the L4 uranium oxide is much higher (8.9 to 12.0 wt% PbO), because of radioactive decay of U and its older age, than the lead content of the L3 uranium oxide (1.1 to 8.0 wt% PbO), also in accordance with its weaker alteration. The average chemical ages are **1181 ± 59 Ma** for L4 and **259 ± 122 Ma** for L3. The L4 uranium oxide has also very low Si contents ( $\sim 0.12 \pm 0.06$  wt% SiO<sub>2</sub>), moderate Ca and Ti contents ( $\sim 0.9 \pm 0.2$  wt% CaO,  $\sim 0.23 \pm 0.07$  wt% TiO<sub>2</sub>) and generally not detectable Fe and Y contents, whereas the L3 uranium oxide shows slightly higher contents in these elements:  $\sim 1.1 \pm 0.4$  wt% SiO<sub>2</sub>,  $\sim 1.7 \pm 0.4$  wt% CaO,  $\sim 0.5 \pm 0.2$  wt% TiO<sub>2</sub>. L3 has more frequently detectable Y contents (31 points on 90, with an average of  $0.4 \pm 0.1$  wt% YO<sub>2</sub>).

#### e) The Nabarlek deposit

The primary ore mineral assemblage is dominated by uraninite intergrown with chlorite. The orebody was sericitized at or after 920 Ma ago, resulting in the replacement of chlorite by sericite, the formation of hematite, and the dissolution and redeposition of uraninite. High U/Th ratios in the ore zone suggest that uranium was transported to the site of deposition as a uranyl complex. Although no carbonaceous material occurs in the ore zone, isotopic data on minor carbonate associated with uraninite suggest that organic material was originally associated with the mineralization and indicate that these carbonates have evolved from the interaction of hydrothermal fluids with this material. Erosion of the middle Proterozoic cover rocks in the recent past has exposed the deposit to the effects of weathering (Ewers *et al.* 1983).

Uranium oxides of the sample 9063-5B selected for analyses appear in the form of small millimetre-length, broken crystals and apparently corroded (photo 9), containing micro-crystals of galena.

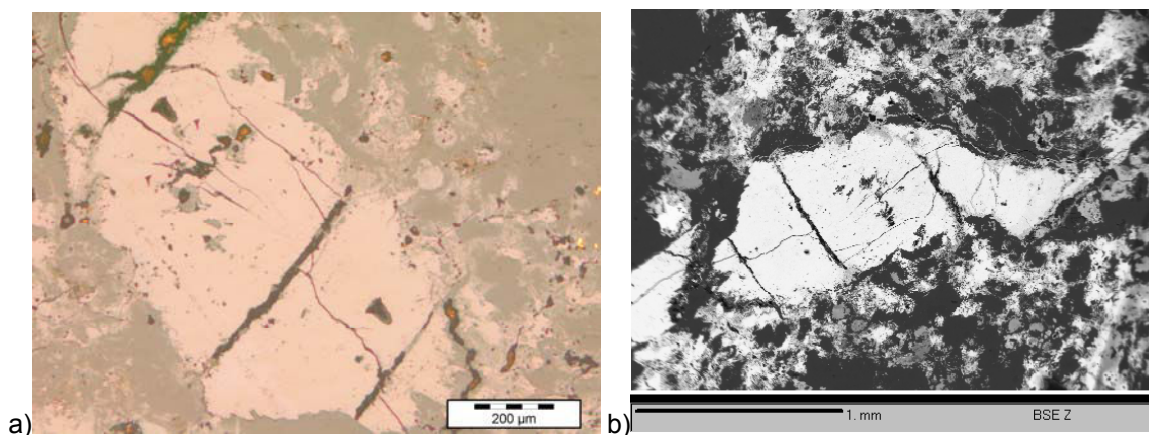


Photo 9: a) Reflected light microscopy image, and b) BSEM image of uranium oxides from the sample 9063-5B from the Nabarlek deposit.

The uranium oxides are characterized by high U contents and are devoid of Th (Table 7). The Pb contents are low and quite homogeneous and correspond to an average chemical age of  $497 \pm 61$  Ma. Zr and S contents are low and erratic. Si, Fe and Ti contents are also low ( $1.0 \pm 0.3$  wt%  $\text{SiO}_2$ ,  $0.5 \pm 0.1$  wt% FeO,  $0.6 \pm 0.2$  wt%  $\text{TiO}_2$ ) but more homogeneously distributed within the uranium oxide. The Ca content is quite significant ( $3.3 \pm 0.7$  wt% CaO), reflecting a calcium rich fluid circulation, probably resulting from the alteration of the surrounding calcalkaline granite.

#### **f) The L deposit from the Otish basin**

The sample 9338 of uranium oxides comes from the L-deposit located in the sandstone of the Otish Basin (Photo 10), close to the contact with gabbros. The uranium mineralization in this basin is commonly related to an albitization process. The remobilisation of the elements (including U) results from the migration of brines from the bottom of the Paleoproterozoic sediments during a tectono-metamorphic and magmatic episode of Hudsonian age.

Three types of uraniferous occurrences have been recognized:

- (i) uranium and thorium located in the sedimentary formations as detrital accessory minerals,
- (ii) albite - uraninite occurrences,

- (iii) pitchblende - sulphide occurrences.

Two uranium mineralization stages have been previously dated by U-Pb isotopes at **1724 ± 3 Ma** (uraninite) and at **306 ± 2 Ma** (pitchblende) (Lancelot *et al.*, 1984).

The chemical analyses of the sample 9338 revealed quite high U and Pb contents ( $73.5 \pm 2.3$  wt%  $\text{UO}_2$  and  $14.8 \pm 2.2$  wt%  $\text{PbO}$ ). Al, S, Ca and K contents are low ( $0.2 \pm 0.02$  wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.2 \pm 0.1$  wt%  $\text{SO}_2$ ,  $1.0 \pm 0.3$  wt%  $\text{CaO}$ ,  $0.3 \pm 0.05$  wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ); Si, Th and Zr are below the detected limit.

The chemical age calculated in **1317 ± 197**, which is close to the primary mineralization stage datation.

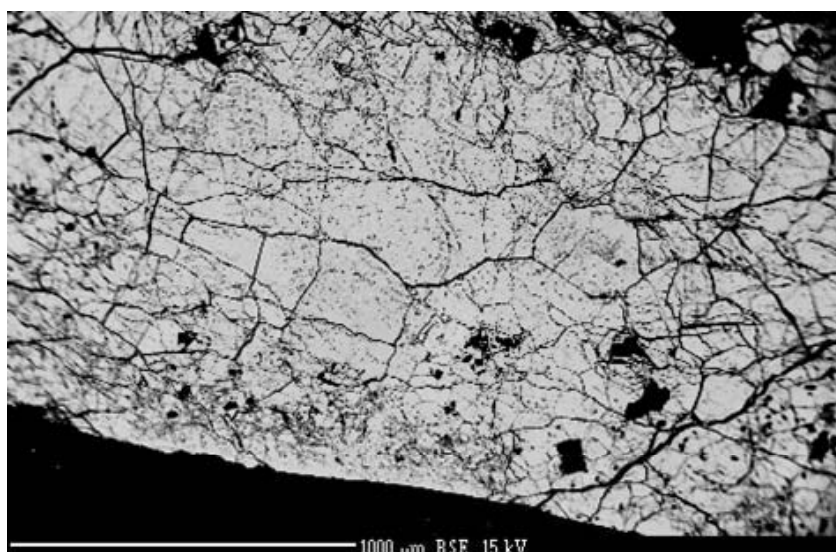


Photo 10: BSEM image of uranium oxides of the Otish Mountain deposit located in sandstones.

### **g) The Karku deposit**

The uranium mineralization is located at the base of a red sandstone sequence overlying a pre-Riphean unconformity, and sometimes penetrates into the basement rocks. Two stages of mineralization formation have been previously distinguished: (1) an older event registered in pitchblende ores (>13-19 % U) dated at 800 - 1400 Ma, and (2) another event younger than 600 Ma, mainly corresponding to coffinite associated with pitchblende (Kushnerenko and Dolgushina, 2003).



Stage (1) pitchblende (sample 1001-7b) is characterized by low Si contents (2-3.4 wt% SiO<sub>2</sub>), and higher Ca and Pb contents (3.7-5.5 wt% CaO and 9.5-16.5 wt% PbO). Corresponding chemical ages are between about 860 and 1550 Ma (Table 7).

Stage (2) the coffinite-pitchblende association (sample 625-1, Photo 11) is characterized by lower Ca contents (~2.6 wt% CaO), but higher Si contents (~5 wt% SiO<sub>2</sub>) (Table 7). Corresponding chemical ages are about 380 Ma. For all the samples P, Y, Zr, Nb, Mo, Se, Nd, Bi, Ti and Th are below detection limits, and all analytical totals are comprised between 93 and 97.6%.

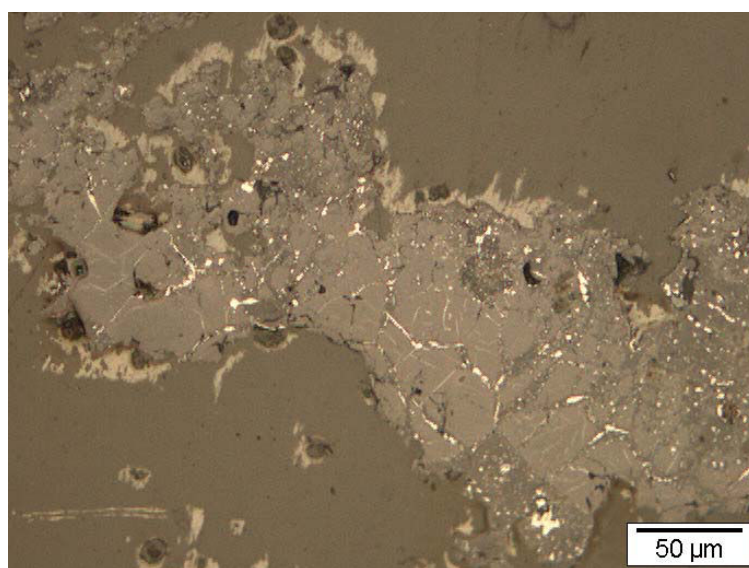


Photo 11: Reflected light microscopy image of stage 2 pitchblende from sample 625-1 from the Karku deposit.

#### 4.2. REE composition of the uranium oxides

REE patterns from the Shea Creek (Fig. 9, Table 9) and McArthur River (Fig. 9, Table 10) deposits have been determined for the different generations of uranium oxides and different states of hydrothermal alteration of the minerals. In both deposits, REE patterns are featured by bell-shaped curves centred on Tb or Dy.

However, a more detailed analysis of the REE patterns obtained during the present work, using the same methodology and standards, reveal some significant differences.

The sample SHE 100-1, 759.2 (1281 ± 5 Ma), SHE 99-2, 704.7 (1274 ± 24 Ma and 61 ± 6 Ma) and SHE 100-1, 717.8 (433 ± 26 Ma, 131 ± 10 Ma and 130 Ma) from the Shea Creek deposit show REE absolute abundances and fractionation patterns well reproducible within a single generation of non or weakly altered uranium oxides (Fig. 9). These patterns have all a bell shape centred on Tb-Dy. In the sample SHE 100-1, 759.2, ΣREE vary between 4500

ppm and 6300 ppm, and the  $Nd_N/Eu_N$  ratio is high compared to most other samples ( $>5$ ). The REE patterns of the HAZ part of the sample SHE 99-2, 704.7 has comparable total REE contents, especially for the HREE, than the previous sample, but LREE have lower amount (450-660 ppm) and are significantly more fractionated ( $Nd_N/Eu_N < 0.1$ ). In comparison, in the LAZ part only the HREE show the same distribution, while the LREE are significantly more abundant ( $\Sigma LREE$  from 9200 to 9500 ppm) and poorly fractionated ( $La_N/Eu_N \sim 1$ ). Both the HAZ and LAZ zones from the sample SHE 100-1, 717.8 yield similar bell-shaped REE patterns, but with higher Eu content of the HAZ zone than that of the other areas. It is noteworthy that pitchblende (dated at  $\sim 130$  Ma) has lower REE content ( $\Sigma REE \sim 300$  ppm).

The McArthur River REE analyses present similar fractionation of the REE patterns with the same bell shapes centred on Tb-Dy, but strong contrasts of REE compositions are observed from the core (dated at 1460 Ma) to the margin (dated at 1275 Ma): the total amount of REE in the core is significantly low ( $\Sigma REE < 1700$  ppm) compared to the border and inner zone ( $\Sigma REE > 2000$  ppm). LREE are significantly more fractionated ( $Nd_N/Eu_N$  ratios  $< 0.06$ ). Such difference of REE signature might indicate that at least two U deposition stages occurred, one at 1460 Ma, and the other one(s) at 1275 Ma.

The events older than 1512 Ma reported by Polito *et al.* (2004) and Alexandre and Kyser (2003) have not been observed in these two deposits.

These two deposits present the same bell-shape REE patterns centered on Tb and Dy, and both underline some variations due to the various generations of uranium oxides or to the alteration of primary mineralization.

- REE absolute abundance can vary by more than one order of magnitude from the earliest dated uranium oxide generation compared to a later deposited one in the same deposit, as observed in the McArthur River deposit.
- REE absolute abundance and intermediate and heavy REE fractionation pattern are similar for HAZ zones from different samples giving the same U-Pb ages, as exemplified by the Shea Creek samples dated at about 1275-1145 Ma (SHE 8916-3; SHE 9081-3) and by the McArthur samples dated at about 1275 Ma.
- LREE content may increase tremendously in altered uranium oxides as exemplified by the analyses performed on the HAZ (1275 Ma) and LAZ (60 Ma) zones of the same generation of uranium oxide in the Shea Creek deposit (sample SHE 99-2, 704.7), but heavy REE distribution and abundance are preserved. The HREE fractionation pattern are also well preserved in HAZ and LAZ zones of recrystallized uraninite generations giving young uranium lead isotopic ages of 400 down to 130 Ma in sample SHE 100-1-

717.8. Therefore, according to the results obtained during the present investigation, the REE patterns from unconformity-type deposits presented as typical of sandstone hosted unconformity related deposits, with high abundance of LREE (Fayek and Kyser, 1997), should in fact correspond to an altered uranium oxide area.

- Variations in LREE mainly indicate the degree of alteration of the uranium oxides, whereas the HREE are more characteristic of the initial signature.
- Pitchblende deposited much later (at about 130 Ma) in sample SHE 100-1-717.8, still present a bell shaped pattern, but with much lower REE contents, possibly in relation with the lower temperature of deposition of this generation of uranium oxide. Pitchblende show also an abnormal enrichment in LREE like the altered uraninite of older depos

The REE patterns of the uranium oxides from the Sue deposit also present a bell-shape characteristic of unconformity-type deposits, for both generations distinguishable structurally and microscopically. The latest generation (L3) is richer in total REE than the earliest (L4) ( $\Sigma\text{REE}_{\text{L3}} \sim 1500$  ppm against  $\Sigma\text{REE}_{\text{L4}} \sim 500$  ppm) but the general fractionation pattern is preserved, as already observed for McArthur and Shea Creek Deposit. The light REE strong enrichment, associated with a lower enrichment in heavy REE, is similar to that observed in hydrothermally altered uranium oxides from Shea Creek. The very young chemical age obtained on the L3 uranium oxides (259 Ma against 1181 Ma for L4) can be interpreted as a rejuvenation resulting from an important lead loss during a second and relatively recent mineralization event.

The REE patterns of the earliest uranium oxide generation of the Cigar Lake deposit exhibit very similar fractionation and level of enrichment ( $\times 10^3$  chondritic abundance:  $\Sigma\text{REE} > 1500$  ppm). They present the characteristic bell-shape pattern centred on Tb. The HREE fractionation is quite symmetrical to the LREE one. The absence of W-type tetrad effect underlines the lack of significant late alteration of the uranium oxides.

The REE patterns of the uranium oxide from the Nabarlek deposit (63-5B) (Fig. 9) also present a bell shape characteristic of the unconformity-type deposits, with a light REE enrichment in accordance with the alteration evidences from microscopic observations and with a small W-type tetrad effect, characteristic of an alteration episode. The REE abundances are about  $10^3$  times the chondritic values ( $\Sigma\text{REE} > 1500$  ppm). There is also a very small Ce positive anomaly.

REE patterns from uranium oxides from the L-deposit located in the sandstone of the Otish Basin (9338) close to the contact with gabbros are characterized by: a small negative fractionation between the light and the heavy REE ( $\text{Nd}_N/\text{Tm}_N \sim 1.8$ ), a positive anomaly in Eu,



probably due to an enrichment of the later circulating fluids after of leaching of the surrounding rocks (gabbros?), and a bell shape centred on Eu (Fig. 9). This anomaly can be due to an albitisation, and relatively high REE abundances: between  $10^3$  and  $10^4$  times the chondritic values. A W-type tetrad effect (on the four first REE) revealing an alteration fluid circulation, associated with a small Ce negative anomaly, which may reflect the oxidizing nature of the alteration fluid able to oxidize  $Ce^{3+}$  to the insoluble  $Ce^{4+}$  in cerianite, preventing its mobilization from the source.

REE patterns of both samples from the Karku deposit (Pasha Ladoga Basin, Russia) is regularly fractionated from the light REE to the heavy REE (Fig. 10), but their total REE abundances are extremely different (about  $10^4$  to  $10^3$  ppm for the sample 1001-7b, and about  $10^1$  ppm for the coffinite of sample 625-1). The REE pattern of the pitchblende 1001-7b is similar to those of vein-type deposits (Kurth and Beaverlodge, Canada) with a decrease of the normalized abundances from the light to the heavy REE. The REE patterns of the uranium minerals from sample 625-1, hosted by the sandstones, are rather similar also to vein-type deposits but with lower chondrite-normalized abundances. A W-tetrad effect indicates a remobilization of the REE (Takahashi *et al.*, 2002).

It is also remarkable that the REE patterns of pitchblende from the Karku deposit yield similar characteristics as those from the Alho and Sarkijärvi occurrences, although the absolute REE contents are strongly variable (Fig. 10).

The LAZ and HAZ areas of the SHE 99-2, 704.7 sample exhibit a W-tetrad effect for the lightest REE (La, Ce, Pr, Nd) while there is a slight M-tetrad effect for the others patterns. The light REE appear to be more mobile than the heavy REE and show typically here with the W tetrad effect the signature of a fluid which has circulated after the mineral deposition and then has modified the original signature of the light REE pattern without altering significantly the distribution of the HREE. Calculation of the degree of the tetrad effect from the unconformity-type deposits studied here gives results between  $TE_{1,3} = 1.15$  and  $TE_{1,3} = 1.98$  (cf. Irber, 1999).

## 5. Discussion

### i) A unique REE signature for unconformity related deposits?

- A bell shape distribution of the REE centered on Dy and Tb is observed in nearly all uranium oxides from these unconformity related deposits. Such a pattern seems to reflect a control by the structure of the uranium oxides. Indeed, U(IV) has an ionic radius in hexavalent coordination similar to those of Dy and Tb, consequently these REE are the most easily substituted in the uranium oxide structure.

- In the Otish Mountains REE patterns, there is a variation in the centring of the curve on Eu, because of the deposit albitisation. If variations of fractionation of the light REE are observed between the various deposits and the various generations of oxides of uranium, the fractionation of heavy REE remains comparable. The Otish Mountains, Shea Creek and the second generation of McArthur River deposits have an enrichment in LREE of 1 to 2 order of magnitude.

- The variations in Y content are presented in Figure 8 in a  $Y_N$  vs.  $Y_N/Ho_N$  diagram. Most of the unconformity-type deposits studied have a  $Y_N/Ho_N$  ratio around 2, with  $Y_N$  abundances between  $10^3$ - $10^4$  (except for sample 625 from Karku, hosted in sandstones and presenting very low REE abundances).

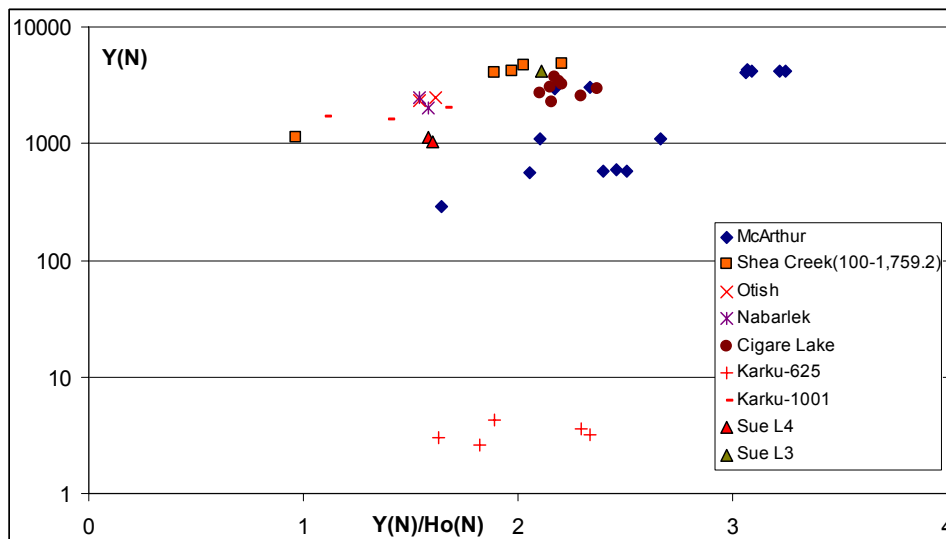


Figure 8 : Variation of the Y contents for all unconformity-type deposits studied.

- It is interesting to note that for the same deposit, the more recent generations have global REE abundances higher than the primary generations (as for the Sue deposit:  $\Sigma REE = \sim 439$  ppm for L4 to 1482 ppm for L3, and the McArthur River deposit:  $\Sigma REE = \sim 404$  ppm for the

cores to ~1228 ppm for the margins), which would indicate a variation of the mineralizing fluid composition: it enriched in REE, especially in LREE.

- The global REE abundances are ( $\Sigma\text{REE} > 1000$  ppm) for the Sue, Cigar Lake, McArthur River and Nabarlek deposits. They are higher by about an order of magnitude for the LAZ areas of the Shea Creek deposit ( $\Sigma\text{REE} > 3500$  ppm) and for the Otish deposit ( $\Sigma\text{REE} \sim 4500$  ppm) (Tables 9, 10).

- The late pitchblende from the sample SHE 100-1, 717.8 (~130 Ma) has REE content much lower than the other older uraninite samples, with  $\Sigma\text{REE} \sim 300$  ppm, which could indicate a REE impoverishment of the mineralizing fluid during the ultimate stage of uranium oxides deposition.

- Some of the electron microprobe analytical profiles on the uranium oxides may illustrate the competition which may exist between different cations at the time of its crystallization, as for the Sue samples where there is an inverse correlation between the Pb and U contents during alteration (L4 = 11 %wt PbO and 62 %wt  $\text{UO}_2$ ; L3 = 3 %wt PbO and 87 %wt  $\text{UO}_2$ ).

## ii) The effect of alteration

- A considerable enrichment in light REE are observed on samples altered: the sample SHE 99-2, 704.7 has 12.9 times the initial content ( $\Sigma\text{LREE} = 312$  ppm for HAZ to 4047 ppm for LAZ). The Sue deposit has 11 times the initial content ( $\Sigma\text{LREE} = 33$  ppm for L4 to 363 ppm for L3). On the McArthur river deposit the LREE in the core altered has x4 the unaltered core content ( $\Sigma\text{LREE} = 33$  ppm to 132 ppm). The HREE signature of the uranium oxides seems to be more stable than the LREE signature during alteration.

- A W-tetrad effect is observed on the Otish Mountains sample associated with albitisation, and on the Shea Creek sample SHE 99-2, 704.7 dated at 60 Ma. This W-tetrad effect indicates a remobilization of the REE, and shows the fluid REE signature imprint, left in the rock (Takahashi *et al.*, 2002).

- Enrichment in other elements: Si, Fe, Ca ... and decrease of Pb/U ratios.

## iii) Ladoga and Otish basin: are they deposits unconformity related deposits or not ?

- The Karku (Ladoga) REE patterns correspond to those of the vein-type deposits, as those from the Alho, Luthi and Sarkijärvi occurrences, although is located in an unconformity area. This may indicate similar physico-chemical conditions of transport and deposition and/or similar type of U sources for these different U mineralizations, despite an important age difference.

- In the REE patterns of the Otish deposit, the positive anomaly is moved on Sm - Eu - Gd, what could be the mark of the deposit albitisation (the albite being a trap in Eu). However its bell shape indeed reminds the REE patterns of unconformity-type deposits.

#### **iv) Abundance of REE complexing agents in the fluids**

The shape of the U-oxides REE patterns may also reflect the nature of the complexing anions, which may favor the complexation of some of the REE. The lowest REE abundances are observed in the Sue deposits in the Athabasca Basin (Canada). It may reflect the low abundance of complexing anions in the mineralizing solutions, or the low content of REE in the leached rocks.

#### **v) Equilibration with enclosing rocks**

This effect is observed for the Ca-contents of the uranium oxides: when pitchblende crystallized within low Ca-granites the uranium oxide is poor in Ca, whereas where pitchblende crystallizes in Ca-rich metamorphic rocks, the Ca-content of the U-oxide is much higher. The U-oxide from the Nabarlek (Northern Territory, Australia) unconformity related deposit has quite low REE content and different patterns for the LREE compared to other uranium oxides from the same type of deposits in Australia and Canada. In the case of the Nabarlek uranium oxides the REE content may result from the equilibration of the mineralizing fluids with enclosing amphibolite (it is the only deposit of this type entirely enclosed in amphibolites) very poor in REE, and of their precipitation as Ca-REE carbonates or phosphates because of the high Ca-activity in these rocks.

#### **vi) Abundance of Lutetium**

In all REE pattern Lu (and sometime Yb) appears strongly depleted relatively to the other REE. In some deposits the depletion follows the general HREE fractionation trend, but in many other deposits this depletion represents a strong rupture of the general trend as in the Shea Creek, Nabarlek and Otish uranium oxides. Considering the fact that Lu (-Yb) is a heavy REE with a small ionic radius (0.977 Å), we can admit that it was less well trapped within the U-oxide lattice, which could explain its lower content compared to others REE whatever the deposit (most often the contents decreasing is not abrupt but progressive from approximately the ultimate tetrad).

## 6. Conclusions

In all the studied uranium oxides deposits, REE patterns are featured by bell-shaped curves centred on Tb or Dy, in accordance with available REE data published on other unconformity-type deposits, such as Nabarlek, Australia (Mass and McCulloch, 1990), Collins Bay, Canada (Fryer and Taylor, 1987), Cluff D, Canada (Pagel *et al.*, 1987), and McArthur River (Fayek and Kyser, 1997). However, the behavior of some elements varies from a deposit to another (Ce, Eu and the LREE generally). Furthermore, the total abundances also show variations between the various deposits but also within a same deposit presenting several generations of mineralization.

Thus, these observations give informations about the deposit history. For the Athabasca Basin, the REE distribution is homogeneous and comparable for the McArthur, Shea Creek, Sue and Cigar Lake deposits, but some second order variations are observed:

- McArthur and Sue have the same pattern shape but with variation in abundances, which may be due to various generations.
- Shea Creek "SHE 99-2, 704.7" at 60 Ma present the same REE abundances than other samples from this deposit, but different LREE fractionation related to alteration.
- Cigar Lake has homogeneous patterns, without abundance variations nor light REE enrichment: it would be the same uranium oxides generation which was not altered.

The REE patterns of pitchblende from the Karku deposit are close to those from the Alho and Sarkijärvi occurrences, although the absolute REE contents are strongly variable. Assuming that the REE patterns of uraninites are linked with the genesis of the uranium ore, such similarities may indicate similar physico-chemical conditions of transport and deposition and/or similar type of U sources for these different U mineralizations, despite their strong age difference. It seems that although the Karku deposit is located in an unconformity area, the mineralization is linked to a vein type fluid circulation.



ANNEXES 1

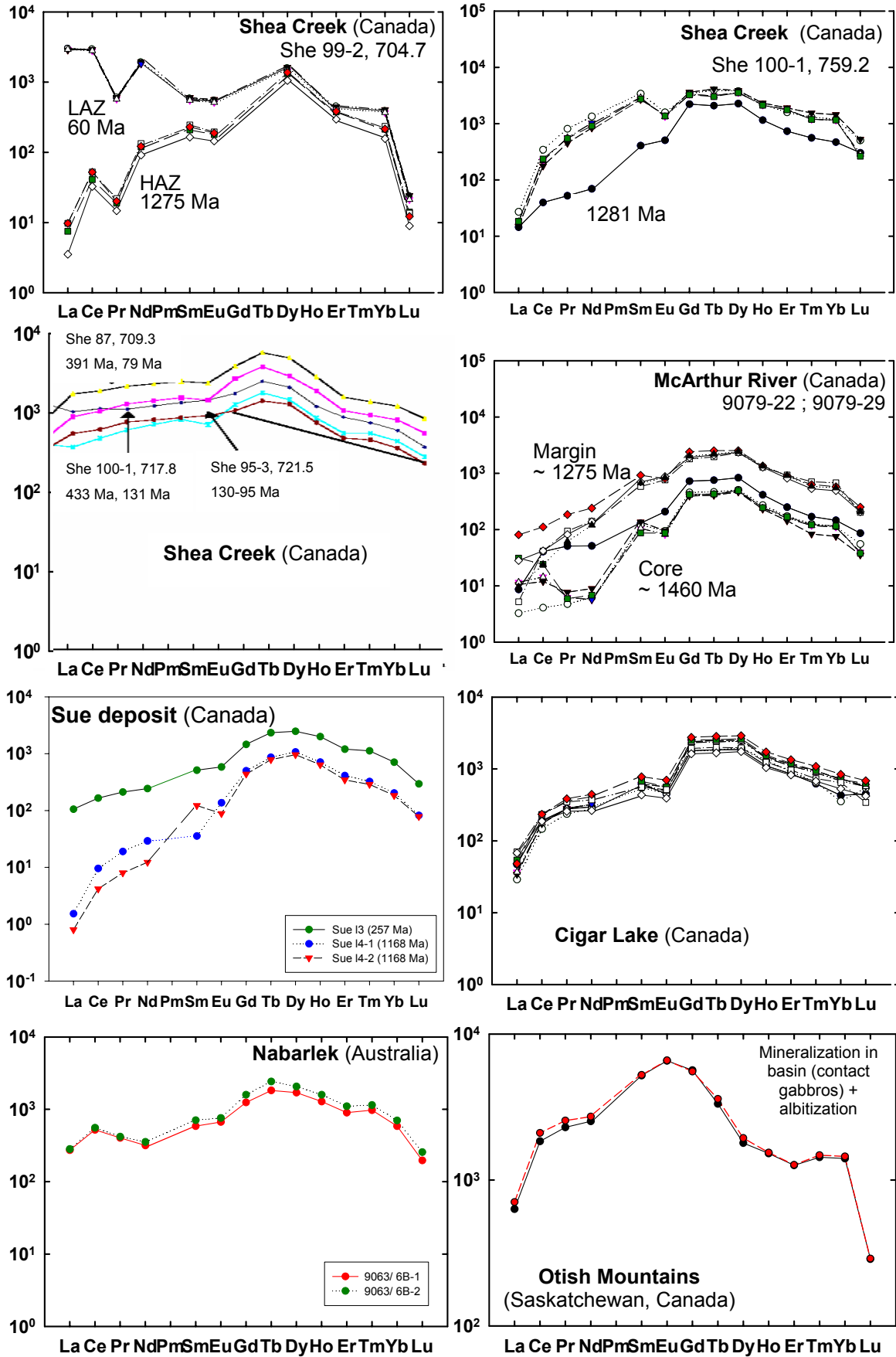


Figure 9: Chondrite-normalized REE patterns of uraninites from the major unconformity-type deposit.

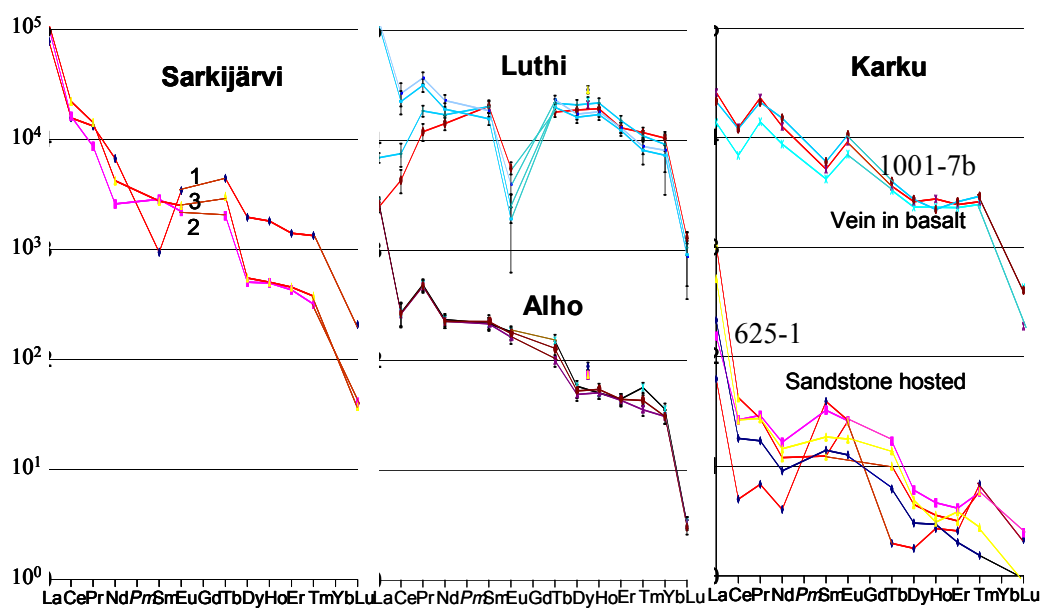


Figure 10: Chondrite-normalized REE patterns of uraninites for samples 1001-7b and 625-1 from the Karku deposit, compared to those of the Sarkijärvi, Luthi and Alho deposits (Finland).



## ANNEXE 2

Table 7: Electron microprobe analyses (wt % oxides). Abbreviations: &lt;d.l. = data below the detection limit; nd = no data.

samples	McArthur River		Shea Creek			Sue		Nabarlek	Karku	
	9079-22 15	9079-29 655	9080-4 7	She 100-1, 759.2 uraninite 97	8916-3 uraninite stage2 92	L4 45	L3 90	9063-5B 10	Stage 1: 625-1 pitchblende 6	Stage 2: 1001- 7b coffinite- 1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<d.l.	<d.l. to 1.3 ~0.04 ±0.08	<d.l.	nd	nd	<d.l.	<d.l. to 0.3 ~0.1 ±0.05	<d.l. to 0.1 ~0.1 ±0.05	<d.l.	0.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04 to 0.48 ~0.2 ±0.1	<d.l. to 0.8 ~0.2 ±0.1	0.1 to 0.6 ~0.25 ±0.21	<d.l. (~0.1 ±0.01 for 9 points)	nd	<d.l. (~0.3 ±0.1 for 5 points)	<d.l. to 0.7 ~0.4 ±0.1	<d.l. to 0.8 ~0.4 ±0.2	<d.l.	<d.l.
ZrO <sub>2</sub>	<d.l.	<d.l.	<d.l. to 0.1 ~0.02 ±0.04	nd	nd	<d.l. (~0.5 ±0.2 for 7 points)	<d.l. (~0.5 ±0.2 for 10 points)	<d.l.	<d.l.	<d.l.
SiO <sub>2</sub>	0.01 to 1.5 ~0.4 ±0.4	<d.l. to 2.1 ~0.2 ±0.2	<d.l. to 1.5 ~0.23 ±0.20	<d.l. to 1.1 ~0.3 ±0.1	0.05 to 1.7 ~0.7 ±0.2	0.05 to 0.3 ~0.1 ±0.06	0.8 to 1.8 ~1.1 ±0.4	0.7 to 1.4 ~1.0 ±0.3	1.9 to 3.4 ~2.7 ±0.5	5 .1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	nd	<d.l. (~0.18 ±0.03 for 27 points)	nd	<d.l. (~0.3 ±0.06 for 7 points)	<d.l. (~0.4 ±0.1 for 33 points)	<d.l. to 0.4 ~0.4 ±0.04	<d.l.	<d.l.
FeO	<d.l. to 0.7 ~0.28 ±0.26	<d.l. to 0.9 ~0.3 ±0.2	<d.l. to 0.7 ~0.2 ±0.16	<d.l. to 0.5 ~0.22 ±0.04	0.1 to 0.6 ~0.3 ±0.1	<d.l. (~0.1 ±0.01 for 4 points)	0.3 to 0.9 ~0.7 ±0.2	0.2 to 0.7 ~0.5 ±0.1	0.4 to 0.5 ~0.44 ±0.06	2.1
PbO	5.0 to 18.5 ~12.4 ±4.5	8.9 to 28.7 14.2 ±2.9	10.0 to 16.7 ~13.6 ±2.5	10.0 to 17.4 ~13.8 ±1.3	1.5 to 9.9 ~3.5 ±0.8	8.9 to 12.0 11.1 ±1.1	1.1 to 8.0 3.0 ±0.8	4.8 to 6.7 5.9 ±0.8	9.5 to 16.5 ~11.5 ±2.8	4.1
UO <sub>2</sub>	75.2 to 83.6 ~79.6 ±2.6	56.2 to 82.8 ~75.5 ±2.9	74.9 to 79.4 ~77.1 ±2.3	75.0 to 83.2 ~80.3 ±1.3	79.7 to 93.4 ~87.1 ±1.7	59.3 to 63.9 62.3 ±0.9	82.3 to 89.5 86.7 ±1.6	83.5 to 86.0 84.9 ±0.8	68.3 to 77.7 ~74.8 ±3.3	79.5
ThO <sub>2</sub>	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	nd	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
SO <sub>2</sub>	<d.l. to 0.06 ~0.03 ±0.05	<d.l. to 6.3 ~1.0 ±1.2	<d.l. to 0.2 ~0.1 ±0.1	nd	nd	<d.l. (~0.12 ±0.08 for 5 points)	<d.l. (~0.22 ±0.21 for 27 points)	<d.l.	<d.l.	<d.l.
CaO	0.8 to 4.5 1.98 ±1.29	1.0 to 3.2 ~1.85 ±0.41	0.9 to 2.0 ~1.6 ±0.5	0.4 to 2.9 ~1.0 ±0.4	1.1 to 3.1 ~2.4 ±0.3	0.8 - 1.3 ±0.2	1.2 - 2.3 ±0.4	2.5 to 3.5 ~2.9 ±0.4	3.7 to 5.6 ~4.6 ±0.7	2.6
MoO <sub>3</sub>	<d.l. to 0.1	<d.l. to 1.8	<d.l.	nd	nd	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
MnO	<d.l. to 0.3	<d.l. to 0.4	<d.l. to 0.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MgO	<d.l.	<d.l. to 0.2	<d.l.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<d.l. to 0.4	<d.l. to 0.6	<d.l. to 0.4	0.2 ±0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TiO <sub>2</sub>	0.2 ±0.1	<d.l. to 0.2	<d.l. to 0.4	<d.l. to 0.5	nd	0.1 - 0.3 ±0.1	0.3 - 0.9 ±0.2	0.4 to 1.0 ~0.6 ±0.2	<d.l.	<d.l.
Total (%)	95.5 ±0.8	94.2 ±11.3	93.7 ±0.9	95.8 ±1.0	94.1 ±1.4	75.7 ±0.9	94.5 ±0.9	96.4 ±0.3	95.0 ±1.7	94.3
chemical ages	1223 ±235 Ma	1189 ±224 Ma	1179 ±214 Ma	1157 ±101 Ma	300 ±70 Ma	1181 ±59 Ma	259 ±122 Ma	497 ±61 Ma	1044 ±268 Ma	380 Ma

Table 8: Samples selected for REE analyses in the McArthur and Shea Creek deposit. U-Pb ages are from Kister (2003). HAZ and LAZ abbreviations mean zones of high and low average atomic number, respectively, appearing in light grey and dark grey on BSEM images.

Location	Sample	U-Pb isotopic age (Ma)	Corresponding analysed zone
Shea Creek			
Massive ore zone at the unconformity	She100-1	717.8	HAZ
			LAZ & Pitchblende
Thin (1 cm) Basement steep vein	She100-1	759.2	1281±5
Basement clay-rich fault zone	She94-1	742.4	1259±10
Basement clay-rich fault zone	She99-2	704.7	HAZ
			LAZ
McArthur River			
"Pelite" ore	9079	22	Core
			Border

Partie 2. Géochimie des oxydes d'uranium des principaux types de gisements du monde

Table 9: REE abundances in uranium oxides (ppm) from the Shea Creek, Cigar Lake, Sue and Otish Mounts samples.

sample	location	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREEHREE	
Shea 100-1, 759.2																		
1		7795,4 ± 1300,1	40,7 ± 8,5	321,7 ± 95,4	204,9 ± 44,3	1307,0 ± 296,3	694,2 ± 175,8	230,8 ± 61,1	230,7 ± 60,9	1269,4 ± 317,1	225,5 ± 57,0	393,0 ± 106,2	59,8 ± 18,1	252,0 ± 107,1	16,3 ± 5,7	5245,9	2799,3 1914,4	
2		7646,2 ± 1440,0	22,4 ± 5,0	165,8 ± 51,5	113,6 ± 27,4	815,8 ± 201,5	545,4 ± 146,7	206,9 ± 58,6	242,1 ± 70,2	1304,7 ± 350,8	240,4 ± 65,5	471,1 ± 137,8	70,7 ± 23,6	226,9 ± 107,9	17,0 ± 6,6	4442,8	1870,0 2002,7	
3		6836,3 ± 697,0	27,2 ± 4,3	205,5 ± 55,6	142,0 ± 26,2	1002,0 ± 179,2	585,9 ± 91,7	194,5 ± 27,1	183,6 ± 25,8	1196,4 ± 162,5	221,4 ± 30,7	439,6 ± 62,4	54,7 ± 7,2	155,5 ± 29,3	9,2 ± 1,4	4417,5	2157,1 1791,5	
4		6527,2 ± 565,9	27,7 ± 3,2	220,9 ± 54,0	137,9 ± 17,6	887,6 ± 120,8	558,6 ± 73,3	199,9 ± 25,5	177,6 ± 18,6	1184,1 ± 141,7	220,3 ± 24,9	434,2 ± 50,7	54,6 ± 6,2	178,4 ± 26,7	8,5 ± 1,1	4290,4	2032,6 1796,7	
Shea 99-2, 704.7																		
1	LAZ	8941,2 ± 572,1	471,2 ± 129,2	1859,2 ± 624,6	209,8 ± 45,8	877,7 ± 170,6	413,8 ± 40,0	205,6 ± 33,0	n.d. ± n.d.	164,8 ± 14,8	n.d. ± n.d.	548,5 ± 53,4	n.d. ± n.d.	156,2 ± 15,1	281,1 ± 24,4	5187,9	9488,5 2248,5	
2	LAZ	9106,5 ± 599,4	468,9 ± 128,6	1909,1 ± 641,7	214,7 ± 46,9	897,4 ± 174,8	424,6 ± 41,1	211,9 ± 34,0	n.d. ± n.d.	176,8 ± 14,8	n.d. ± n.d.	633,8 ± 62,2	n.d. ± n.d.	161,4 ± 15,8	282,0 ± 25,6	5380,3	9638,4 2429,6	
3	LAZ	9405,4 ± 592,0	447,7 ± 122,8	1892,1 ± 635,7	213,9 ± 46,7	907,9 ± 176,5	435,2 ± 41,9	216,9 ± 34,8	n.d. ± n.d.	181,1 ± 15,1	n.d. ± n.d.	625,0 ± 60,3	n.d. ± n.d.	168,2 ± 16,3	287,3 ± 24,5	5375,3	9524,7 2478,8	
4	LAZ	8585,0 ± 562,2	458,9 ± 126,0	1810,1 ± 608,3	201,9 ± 44,1	845,8 ± 164,4	397,7 ± 38,5	197,0 ± 31,6	n.d. ± n.d.	162,5 ± 13,6	n.d. ± n.d.	560,1 ± 54,7	n.d. ± n.d.	152,5 ± 14,8	251,3 ± 22,2	5037,9	9198,2 2227,2	
5	HAZ	4692,2 ± 303,3	1,2 ± 0,3	26,4 ± 8,9	6,7 ± 1,5	55,8 ± 10,9	150,8 ± 14,8	68,6 ± 11,1	n.d. ± n.d.	146,7 ± 12,2	n.d. ± n.d.	527,9 ± 51,0	n.d. ± n.d.	88,5 ± 8,6	167,0 ± 14,5	1239,6	574,8 1907,5	
6	HAZ	4551,6 ± 662,8	1,5 ± 0,5	33,9 ± 11,6	7,7 ± 1,8	62,3 ± 12,8	177,5 ± 19,7	75,0 ± 12,3	n.d. ± n.d.	153,4 ± 13,2	n.d. ± n.d.	556,8 ± 56,6	n.d. ± n.d.	97,1 ± 10,9	161,1 ± 18,8	1266,4	659,0 2009,9	
7	HAZ	5359,8 ± 356,3	1,5 ± 0,4	33,8 ± 11,5	7,1 ± 1,6	56,8 ± 11,1	166,0 ± 16,4	72,4 ± 11,7	n.d. ± n.d.	153,3 ± 13,0	n.d. ± n.d.	539,4 ± 52,8	n.d. ± n.d.	89,3 ± 8,8	144,9 ± 13,0	1264,5	622,7 1977,7	
8	HAZ	4876,2 ± 322,1	0,5 ± 0,2	21,1 ± 7,1	5,2 ± 1,1	42,5 ± 8,3	118,9 ± 11,7	55,5 ± 8,9	n.d. ± n.d.	117,4 ± 10,0	n.d. ± n.d.	415,4 ± 40,7	n.d. ± n.d.	64,9 ± 6,4	106,2 ± 9,4	947,5	451,2 1507,2	
Shea 100-1, 717.8																		
1	pitchblende	2091,9 ± 340,7	36,2 ± 13,7	80,1 ± 27,5	9,3 ± 2,3	60,3 ± 13,6	83,2 ± 13,7	18,3 ± 3,4	n.d. ± n.d.	27,2 ± 2,9	n.d. ± n.d.	120,4 ± 15,2	n.d. ± n.d.	24,1 ± 3,2	30,5 ± 5,6	489,6	675,0 388,6	
2	pitchblende	898,4 ± 71,6	17,0 ± 4,8	49,3 ± 16,9	4,8 ± 1,1	26,3 ± 5,4	47,3 ± 5,5	9,3 ± 1,6	n.d. ± n.d.	8,2 ± 0,8	n.d. ± n.d.	37,6 ± 4,2	n.d. ± n.d.	6,1 ± 0,7	6,9 ± 0,8	212,9	345,4 115,2	
3	pitchblende	939,1 ± 75,2	50,3 ± 14,0	63,4 ± 21,7	8,3 ± 1,9	48,3 ± 9,6	88,3 ± 9,3	15,8 ± 2,6	n.d. ± n.d.	11,1 ± 1,0	n.d. ± n.d.	44,3 ± 4,8	n.d. ± n.d.	12,1 ± 1,3	14,8 ± 1,4	356,6	711,0 160,5	
4	pitchblende	524,7 ± 41,4	26,6 ± 7,4	18,4 ± 6,3	2,0 ± 0,5	13,5 ± 2,8	40,6 ± 5,8	6,9 ± 1,2	n.d. ± n.d.	4,2 ± 0,4	n.d. ± n.d.	19,4 ± 2,3	n.d. ± n.d.	4,7 ± 0,6	5,3 ± 0,8	141,5	307,6 62,5	
5	HAZ	5783,9 ± 459,4	12,0 ± 3,4	373,5 ± 126,5	47,9 ± 10,6	277,3 ± 54,6	310,0 ± 31,1	176,8 ± 28,9	n.d. ± n.d.	146,8 ± 13,1	n.d. ± n.d.	580,3 ± 59,2	n.d. ± n.d.	116,3 ± 11,8	139,9 ± 12,7	2180,9	2277,4 2013,4	
6	HAZ	5644,3 ± 438,8	13,2 ± 3,7	349,9 ± 118,4	40,7 ± 9,0	248,1 ± 48,8	299,2 ± 30,0	166,8 ± 27,2	n.d. ± n.d.	144,2 ± 12,8	n.d. ± n.d.	558,8 ± 56,8	n.d. ± n.d.	114,6 ± 11,6	139,7 ± 12,6	2075,2	2124,5 1970,1	
7	HAZ	5918,4 ± 464,3	13,2 ± 3,7	338,9 ± 114,9	37,4 ± 8,4	231,9 ± 46,0	294,8 ± 29,8	154,9 ± 25,4	n.d. ± n.d.	143,8 ± 12,9	n.d. ± n.d.	569,9 ± 58,5	n.d. ± n.d.	107,7 ± 11,0	126,3 ± 11,6	2018,8	2025,6 1958,1	
8	HAZ	6144,3 ± 491,0	14,2 ± 4,0	349,6 ± 118,5	56,8 ± 12,6	330,6 ± 65,2	350,7 ± 35,4	144,3 ± 23,7	n.d. ± n.d.	168,0 ± 15,2	n.d. ± n.d.	690,7 ± 71,2	n.d. ± n.d.	126,5 ± 13,0	144,0 ± 13,1	2375,3	2365,5 2307,1	
9	LAZ	3597,2 ± 299,7	39,4 ± 11,2	289,2 ± 98,9	66,8 ± 14,9	362,2 ± 71,9	370,9 ± 38,4	82,4 ± 13,7	n.d. ± n.d.	148,4 ± 13,8	n.d. ± n.d.	480,8 ± 51,0	n.d. ± n.d.	126,3 ± 13,2	157,0 ± 14,7	2123,3	2396,5 1980,6	
#	LAZ	3587,2 ± 299,8	38,2 ± 10,8	307,9 ± 105,2	69,7 ± 15,7	375,3 ± 74,8	385,3 ± 40,6	83,4 ± 13,9	n.d. ± n.d.	149,9 ± 14,1	n.d. ± n.d.	498,2 ± 53,9	n.d. ± n.d.	127,0 ± 13,5	157,2 ± 15,1	2192,0	2477,2 2008,0	
#	LAZ	3470,8 ± 308,9	37,8 ± 10,7	294,8 ± 100,6	67,4 ± 15,1	363,4 ± 72,3	379,0 ± 39,5	81,6 ± 13,6	n.d. ± n.d.	146,6 ± 13,8	n.d. ± n.d.	490,7 ± 52,7	n.d. ± n.d.	123,4 ± 13,1	149,9 ± 14,2	2134,6	2408,4 1964,9	
#	LAZ	2801,0 ± 235,6	30,0 ± 8,9	225,9 ± 77,0	46,8 ± 10,5	245,7 ± 49,0	265,1 ± 28,0	58,9 ± 9,8	n.d. ± n.d.	109,1 ± 10,2	n.d. ± n.d.	405,8 ± 44,0	n.d. ± n.d.	85,4 ± 9,3	101,2 ± 10,7	1573,9	1723,2 1475,8	
#	LAZ	3594,9 ± 311,8	38,7 ± 11,0	289,9 ± 99,1	65,4 ± 14,7	353,2 ± 70,4	373,2 ± 39,2	80,5 ± 13,4	n.d. ± n.d.	143,2 ± 13,6	n.d. ± n.d.	472,1 ± 51,0	n.d. ± n.d.	124,7 ± 13,3	145,4 ± 14,1	2086,3	2368,3 1923,9	
#	LAZ	3144,9 ± 267,4	42,4 ± 12,0	307,6 ± 105,4	66,8 ± 15,1	350,2 ± 70,0	379,9 ± 40,4	80,8 ± 13,5	n.d. ± n.d.	131,0 ± 12,6	n.d. ± n.d.	431,8 ± 46,8	n.d. ± n.d.	110,7 ± 11,7	131,8 ± 12,5	2033,2	2427,1 1752,2	
Cigare Lake																		
1		3965,2 ± 8051,2	11,1 ± 23,8	115,6 ± 256,5	24,7 ± 53,29	134,0 ± 263,1	90,73 ± 122,9	25,2 ± 38,01	67,2 ± 145,6	450,4 ± 571,9	61,57 ± 125,8	135,5 ± 175,4	15,1 ± 37,3	158 ± 560,5	11,0 ± 31	1300,1	401,3 675,6	
2		4268,0 ± 8676,9	6,8 ± 14,7	88,6 ± 198,4	21,2 ± 46,02	125,1 ± 237,3	80,13 ± 131,1	25,8 ± 39,03	66,3 ± 170,5	480,3 ± 654,3	72,29 ± 148,6	145,5 ± 202,8	15,7 ± 42,4	144,8 ± 547,3	13,2 ± 38	1285,8	347,6 691,4	
3		5091,5 ± 10332	8,0 ± 17,2	104,47 ± 231,2	24,9 ± 53,77	145,7 ± 273,7	90,63 ± 146,4	31,5 ± 47,44	89,9 ± 190,6	608,5 ± 763,0	82,26 ± 166,3	183,8 ± 229,1	22,5 ± 48,5	160,9 ± 589,5	14,0 ± 39	1567,1	405,2 859,3	
4		4760,2 ± 9672,9	8,6 ± 18,5	106,49 ± 237,5	25,1 ± 54,48	145,8 ± 277,6	89,01 ± 144,9	27,4 ± 41,48	86,4 ± 184,8	590,5 ± 744,9	78,99 ± 159,8	174,9 ± 219	21,5 ± 46,7	156,9 ± 586,4	13,8 ± 40	1525,5	402,5 833,7	
5		5298,0 ± 10770	12,7 ± 27,3	139,99 ± 312,9	32,0 ± 69,58	185,7 ± 356,0	99,05 ± 164,5	31,4 ± 47,5	93,1 ± 202,4	636,9 ± 809,8	86,02 ± 174,4	190,7 ± 241	23,0 ± 50,8	172,5 ± 648,7	15,4 ± 44	1718,4	500,8 902,5	
6		4576,7 ± 9220,1	16,4 ± 34,2	139,22 ± 294,2	31,0 ± 64,49	167,9 ± 307,2	81,92 ± 125,1	28,8 ± 42,13	72,6 ± 155,4	477,0 ± 599,1	68,92 ± 139,3	152,9 ± 193,5	17,7 ± 39,2	160,3 ± 466,5	8,3 ± 20	1423,0	465,2 709,9	
7		5853,6 ± 11896	11,3 ± 24,3	141,29 ± 315,4	34,3 ± 74,35	200,8 ± 380,1	114,3 ± 188,1	39,3 ± 59,4	103,2 ± 221,9	704,6 ± 890,7	96,1 ± 194,5	214,0 ± 268,2	26,3 ± 57,2	188,6 ± 707,5	16,7 ± 48	1890,8	541,3 996,4	
8		3513,8 ± 7138,1	15,9 ± 34,1	112,83 ± 251,3	22,9 ± 49,63	119,2 ± 237,2	63,88 ± 103,3	21,9 ± 33,08	60,8 ± 131,6	423,7 ± 536,1	57,99 ± 117,3	131,0 ± 164,6	16,4 ± 35,6	118,7 ± 440,3	10,2 ± 29	1175,4	356,6 603,2	
Sue																		
L3	1	6574,3 ± 13155,9	24,9 ± 50,2	100,0 ± 201,7	18,9 ± 38,0	110,6 ± 192,3	75,6 ± 51,9	32,8 ± 46,9	85,0 ± 190,8	603,2 ± 756,2	111,1 ± 231,6	191,3 ± 255,7	27,2 ± 61,3	93,8 ± 113,1	7,2 ± 14,4	1481,6	362,8 782,0	
L4	1	1759,2 ± 3520,0	0,4 ± 0,7	5,8 ± 11,7	1,7 ± 3,4	13,2 ± 20,5	5,2 ± 10,3	7,7 ± 11,0	31,5 ± 64,4	261,9 ± 314,5	39,6 ± 79,4	65,4 ± 80,2	7,9 ± 16,0	25,2 ± 34,0	2,0 ± 4,0	467,6	34,0 318,6	
	2	1595,3 ± 3192,1	0,2 ± 0,4	2,5 ± 5,1	0,7 ± 1,4	5,6 ± 8,6	18,1 ± 31,8	5,0 ± 7,1	28,6 ± 58,0	233,6 ± 279,7	35,5 ± 71,2	55,0 ± 67,8	7,0 ± 14,0	18,1 ± 26,9	1,9 ± 3,8	411,7	32,0 280,2	
Otish																		
9330	1	3825,0 ± 7653,5	148,3 ± 299,4	1111,0 ± 2240,1	204,4 ± 411,3	1142,1 ± 2030,2	764,7 ± 1004,7	367,1 ± 524,4	120,7 ± 345,7	435,0 ± 698,9	84,5 ± 179,9	200,3 ± 314,5	34,7 ± 101,1	-24,9 ± -318,1	7,0 ± 14,0	4594,9	3737,6 590,4	
	2	3695,2 ± 7393,8	165,6 ± 334,2	1267,7 ± 2556,5	227,4 ± 457,4	1228,6 ± 2214,6	771,6 ± 1015,1	369,3 ± 527,6	130,4 ± 352,4	470,1 ± 712,1	85,6 ± 179,7	201,7 ± 302,8	35,8 ± 96,9	-6,9 ± -308,6	7,0 ± 14,1	4953,8	4030,1 636,3	
Nabarlek																		
	1	3157,6 ± 6318,1	64,0 ± 129,1	314,5 ± 634,0	35,9 ± 72,1	143,5 ± 340,0	86,1 ± 135,8	37,5 ± 53,6	66,2 ± 149,1	412,7 ± 521,4	71,2 ± 147,0	142,9 ± 187,0	23,6 ± 47,9	179,5 ± 213,9	4,8 ± 9,6	1582,2	681,5 658,4	
	2	3819,0 ± 7641,7	66,2 ± 133,7	335,6 ± 676,4	37,4 ± 75,2	160,3 ± 373,7	104,1 ± 157,1	42,5 ± 60,7	88,3 ± 188,3	501,6 ± 614,9	88,4 ± 177,8	174,9 ± 218,9	27,7 ± 58,2	182,5 ± 277,1	6,2 ± 12,5	1815,6	746,1 772,3	

Notes:

HAZ : zones of High Average Atomic number appearing in light grey on BSE images

LAZ : zones of Low Average Atomic number appearing in dark grey on BSE images

nd : no data

REE = Total REE content

HREE = Dy + Tb + Yb

LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu

(a) January 2004 analytical session ; (b) April 2004 analytical session

All uncertainties are 95% confidence limits. Tb, Ho and Tm were only analysed during the April 2004 session. Gd could not be analytically determined (see annexe).

Partie 2. Géochimie des oxydes d'uranium des principaux types de gisements du monde

Table 10: REE abundances in uranium oxides (ppm) from the Mc Arthur River samples.

sample	location	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREEHREE
McArthur River																	
9079_29	core	1728,8 ± 3467,7	2,0 ± 4,1	24,5 ± 49,5	4,5 ± 9,1	23,2 ± 42,6	19,0 ± 31,8	11,7 ± 16,7	27,4 ± 60,6	202,9 ± 259,2	23,1 ± 50,0	39,8 ± 59,7	4,1 ± 11,8	176,1 ± 231,6	2,1 ± 4,2	560,6	85,1 406,4
	core	868,8 ± 1742,2	0,8 ± 1,6	2,5 ± 5,0	0,4 ± 0,9	2,8 ± 5,0	17,8 ± 33,7	5,3 ± 7,7	17,0 ± 35,0	123,4 ± 149,2	15,1 ± 30,3	27,4 ± 34,2	3,0 ± 6,1	84,7 ± 162,6	1,3 ± 2,7	301,6	29,6 225,1
	core	901,5 ± 1809,1	2,5 ± 5,0	7,2 ± 14,5	0,7 ± 1,4	4,1 ± 9,0	20,0 ± 39,0	5,4 ± 7,8	14,7 ± 29,6	112,9 ± 136,0	12,8 ± 26,2	22,8 ± 29,2	2,0 ± 5,3	238,7 ± 557,2	0,9 ± 1,7	444,7	39,8 366,4
	core	924,6 ± 1855,1	2,7 ± 5,5	8,7 ± 17,5	0,6 ± 1,1	2,6 ± 7,6	15,5 ± 29,9	4,6 ± 6,6	15,4 ± 30,9	118,2 ± 141,5	13,4 ± 27,0	25,5 ± 31,2	2,9 ± 5,9	53,6 ± 344,0	1,0 ± 1,9	264,5	34,6 187,2
	core	917,6 ± 1841,6	7,3 ± 14,7	14,6 ± 29,4	0,5 ± 1,1	3,1 ± 11,7	12,8 ± 24,8	4,9 ± 7,0	15,6 ± 32,2	120,7 ± 146,2	13,7 ± 27,4	26,8 ± 33,1	3,0 ± 5,9	303,2 ± 782,8	0,9 ± 1,9	526,9	43,1 439,5
9079-22	core	1724,7 ± 174,7	0,2 ± 0,1	1,7 ± 0,6	0,6 ± 0,1	4,3 ± 1,0	16,5 ± 2,7	9,8 ± 2,0	29,3 ± 4,1	250,2 ± 38,3	29,2 ± 4,6	57,4 ± 8,8	6,7 ± 1,1	45,7 ± 8,9	2,1 ± 0,3	453,7	33,0 325,2
	border	4672,0 ± 464,0	1,2 ± 0,4	25,0 ± 8,8	8,4 ± 2,0	63,6 ± 14,2	85,8 ± 13,8	42,6 ± 8,8	71,0 ± 9,8	564,9 ± 84,8	71,4 ± 11,1	148,2 ± 22,3	17,1 ± 2,7	78,4 ± 15,3	4,9 ± 0,8	1182,5	226,6 714,2
9079-25	border	4598,9 ± 607,1	19,0 ± 6,1	67,0 ± 24,7	16,5 ± 4,5	109,0 ± 27,5	135,4 ± 28,4	45,0 ± 11,2	91,8 ± 17,8	616,7 ± 122,2	75,4 ± 15,3	143,4 ± 29,5	15,3 ± 3,3	86,8 ± 24,9	6,1 ± 1,4	1427,3	391,8 795,3
	border	6485,7 ± 631,7	6,6 ± 2,0	25,3 ± 8,9	7,3 ± 1,8	62,6 ± 14,0	103,6 ± 16,7	49,1 ± 10,1	76,6 ± 10,5	573,7 ± 86,5	71,2 ± 11,0	129,2 ± 19,5	12,9 ± 2,0	61,2 ± 11,7	5,0 ± 0,8	1184,4	254,5 711,5
	border	6415,2 ± 612,8	2,2 ± 0,7	14,4 ± 5,0	5,5 ± 1,3	54,4 ± 12,1	99,0 ± 15,7	47,3 ± 9,7	79,6 ± 10,7	589,1 ± 87,2	74,7 ± 11,2	144,7 ± 21,4	14,2 ± 2,1	66,1 ± 12,3	5,1 ± 0,8	1196,5	222,9 734,9
	border	6549,0 ± 668,8	1,1 ± 0,3	11,3 ± 4,0	5,0 ± 1,2	49,5 ± 11,4	94,1 ± 16,2	45,8 ± 9,9	77,1 ± 12,3	568,1 ± 92,5	72,6 ± 12,3	137,6 ± 22,7	13,4 ± 2,3	73,1 ± 15,5	5,2 ± 0,9	1153,7	206,7 718,3
	border	6606,3 ± 652,5	1,2 ± 0,4	11,8 ± 4,2	5,1 ± 1,3	53,6 ± 12,0	102,0 ± 16,7	49,5 ± 10,3	81,6 ± 11,4	602,6 ± 92,6	76,2 ± 11,9	148,3 ± 22,9	14,8 ± 2,3	66,7 ± 13,1	5,4 ± 0,8	1218,8	223,2 750,9
	border	6707,9 ± 669,1	1,4 ± 0,4	12,6 ± 6,2	5,3 ± 1,3	53,9 ± 22,0	101,9 ± 16,9	49,1 ± 10,3	82,9 ± 11,7	607,5 ± 94,2	77,8 ± 12,3	149,8 ± 23,4	15,0 ± 2,4	71,2 ± 14,2	5,4 ± 0,9	1233,9	224,3 761,7
	core altered	444,7 ± 53,7	13,4 ± 4,1	39,0 ± 14,2	5,5 ± 1,4	25,1 ± 6,1	37,8 ± 7,7	11,5 ± 2,7	13,4 ± 2,4	88,8 ± 16,5	9,6 ± 1,8	19,1 ± 3,7	2,2 ± 0,5	10,2 ± 2,7	0,9 ± 0,2	276,6	132,3 112,4

Notes:

HAZ : zones of High Average Atomic number appearing in light grey on BSE images

LAZ : zones of Low Average Atomic number appearing in dark grey on BSE images

nd : no data

REE = Total REE content

HREE = Dy + Tb + Yb

LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu

(a) January 2004 analytical session ; (b) April 2004 analytical session

All uncertainties are 95%confidence limits. Tb, Ho and Tm were only analysed during the April 2004 session. Gd could not be analytically determined (see annexe).

## References

- Alexandre, P., Kyser, T.K., 2003. Geochronology of the Paleoproterozoic basement-hosted unconformity-type uranium deposits in Northern Saskatchewan, Canada. Ed. Michel Cuney, Uranium Geochemistry 2003, International Conference Proceeding, Nancy, 37-40.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 57, 197-214.
- Bonhoure J., Kister P., Cuney M., Deloule E. (2007). Methodology for Rare Earth Element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 31, n°3.
- Brouand, M., Cuney, M., Deloule, E., 2003. Eastern extension of the Taltson orogenic belt and eastern provenance of Athabasca sandstone: IMS 1270 ion microprobe U/Pb dating of zircon from concealed basement plutonic rocks and from overlying sandstone (Canada). Ed. Michel Cuney, Uranium Geochemistry 2003, International Conference Proceeding, Nancy, 91-94.
- Brouand, M., Cuney, M., 2004. IMS 3F ion microprobe U/Pb isotopic dating of uranium oxides from the Alho and Luthi uranium showings (Finland). COGEMA internal report, 22 p.
- Bruneton, P., 1993. Geological environment of the Cigar Lake uranium deposit. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30, pp. 653-673.
- Cathelineau, M., 1982. Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. *Mémoires Phd*, 375 p.
- Cramer, J.J., Gascoyne, M., Brown, D.A., Sawicki, J.A., Beveridge, T.J., 1995. Mineral formation on underground surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 61, Issue 8, pp. 3192-3193.
- Cramer, J.J., Smellie, J.A.T., 1994. Final report of the AECL/SKB Cigar Lake Analogue Study. AECL-10851, COG-93-147, SKB TR 94-04, pp. 393.
- Cumming, G.L., Krstic, D., 1992. The age of unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan. *Can. J. Earth Sci.* 29, 1623-1639.
- Fryer, B.J., Taylor, R.P., 1987. Rare-earth element distributions in uraninites: Implications for ore genesis. *Chemical Geology* 63, Issues 1-2, 101-108.
- Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme, T., 2005. Evidences of brine mixings in the McArthur River unconformity-type uranium deposit (Saskatchewan, Canada). Implications on genetic models. *Economic Geology* 100, 8, 1529-1545.
- Fahey, A.J., Goswami, J.N., McKeegan, K.D., Zinner, E., 1987. <sup>26</sup>Al, <sup>244</sup>Pu, <sup>50</sup>Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51, 329-350.
- Ewers, G.R., Donnelly, T.M., Ferguson, J., 1983. The Nabarlek uranium deposit, Northern Territory, Australia: Some petrologic and geochemical constraints on genesis. *Econ. Geol.* 78:8, 823-837.
- Fahey, A.J., Goswami, J.N., McKeegan, K.D., Zinner, E., 1987. <sup>26</sup>Al, <sup>244</sup>Pu, <sup>50</sup>Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 329-350.
- 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, 627-658.

- Fayek, M., Harrison, T.M., Ewing, R.C., Grove, M., Coath, C.D., 2002b. O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U-Pb ages from the Cigar Lake deposit. *Chemical Geology* 185, 205-225.
- Fayek, M., Kyser, T.K. and Riciputi, L., 2002a. U and Pb isotope analysis of uranium minerals by ion microprobe and the geochronology of the McArthur River and Sue Zone uranium deposits, Saskatchewan, Canada. *The Canadian Mineralogist* 40, 1553-1569.
- Fron del, C., 1958. Systematic mineralogy of uranium and thorium. USGS Bulletin 1064, 400 p.
- Fryer, B.J., Taylor, R.P., 1987. Rare-earth element distributions in uraninites: implication for ore genesis. *Chemical Geology* 63, 101-108.
- Ghaderi, M., Palin, J.M., Campbell, I.H., Sylvester, P.J., 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia. *Economic Geology* 94, 423-437.
- Guthrie, J.W., Heath, R.L., 1961. Table of Atomic Masses. Sandia Coporation Monograph, SCR-245, 16<sup>th</sup> edition.
- Hidaka, H., Holliger, P., Shimizu, H. Masuda, A. 1992. Lanthanide tetrad effect observed in the Oklo and ordinary uraninites and its implication for their forming processes. *Geochemical Journal* 26, 337-346.
- Hinton, R.W., 1990. Ion microprobe trace-element analysis of silicates. Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology* 83, Issues 1-2, 11-25
- Holliger, P., 1992. SIMS isotope analysis of U and Pb in uranium oxides: Geological and nuclear applications. in SIMS VIII, ed. J. Wiley and sons, 719-721.
- Horie, K., Hidaka, H., Gauthier-Lafaye, F., 2004. Isotopic evidence for trapped fissionogenic REE and nucleogenic Pu in apatite and Pb evolution at the Oklo natural reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 115-125.
- Irber, W., 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, No 3/4, 489-508.
- Janeczek, J. and Ewing, R.C., 1995. Mechanisms of lead release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(10), 1917-1931.
- Jiang, S.Y., Yu, J.M., Lu, J.J. 2004. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: Implication for magmatic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis. *Chemical Geology* 209, 193-213.
- Kish, L., Cuney, M., 1981. Uraninite-albite veins from Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec. *Mineralogical Magazine* 44, 471-483.
- Kister, P., 2003. Mobilité des éléments géochimiques dans un bassin sédimentaire clastique, du Protérozoïque à nos jours : le bassin Athabasca (Saskatchewan, Canada). [Ph.D. Thesis]: Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, 330 p.
- Kister, P., Cuney, M., Deloule, E., (2004), REE distribution in uranium oxides of various ages and from different deposit types. COGEMA internal report.
- Krauskopf, K.B., 1986. Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chemical Geology* 55, 323-336.
- Kushnerenko, V.K., Dolgushina, I.S., VSEGEI St Petersburg, Russia, 2003. Geological and geochemical peculiarities of the Karku deposit: first unconformity-type deposit in Russia. International conference, Uranium Geochemistry 2003, 209-210.

- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-minerals equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 547-569.
- Lobaev, V., Cuney, M., Bylinskaya, L., Kharlamov, M., Polekhovskiy, Y., 2005. Alteration of zircon and monazite in the Riphean clastic sediments and their host rocks of the the Karku unconformity-type uranium deposit example, Pasha – Ladoga basin, Russia. 20-24 Juin 2005, Uranium Production and Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle, IAEA Int. Symposium, Vienne, Autriche.
- Ludwig, K. R., 1979. Age of uranium mineralization in the Gas Hills and Crooks Gap district, Wyoming as indicated by U-Pb isotope apparent ages. *Econ. Geol.*, 74, 1654-1668.
- Ludwig, K.R., Grauch, R.I., Nutt, C.J., Nash, J.T., Frishman, D., Simmons, K.R., 1987. Age of uranium mineralization at the Jabiluka and Ranger deposits, Northern Territory, Australia. new U–Pb Isotope evidence. *Economic Geology* 82, 857-874.
- Ludwig, K.R., 1999. Isoplot/ex version 2.10. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronological Center, special publication.
- Pagel, M., Pinte, G., Rotach-Toulhoat, N., 1987. The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monograph Series on Mineral Deposits 27*: Berlin-Stuttgart, Gebruder Borntraeger, 81-85.
- Philippe, S., Lancelot, J.R., Clauer, N., Pacquet, A., 1993. Formation and evolution of the Cigar Lake uranium deposit basement on U-Pb and K-Ar isotopes systematic. *Canadian Journal of Earth Sciences* 30, 720-730.
- Polito, P.A., Kyser, T.K., Marlatt, J., Alexandre, P., Bajwah, Z., Drever, G., 2004. Significance of Alteration Assemblages for the Origin and Evolution of the Proterozoic Nabarlek Unconformity-Related Uranium Deposit, Northern Territory, Australia. *Economic Geology* 99, 113-139.
- Quirt, D.H., 1989. Host rock alteration at Eagle Point South. *Sas Res Coun, Tech Rep R-855-1-E-89*.
- Quirt, D.H., 2003. Athabasca unconformity-type uranium deposits: One deposit type with many variations. *Uranium Geochemistry 2003, Conference Proceedings, Nancy, Cuney M. (ed.)*, 309-312.
- Rainbird, R.H., Hadlari, T., 2000. Revised stratigraphy and sedimentology of the Paleoproterozoic Dubawnt Supergroup at the northern margin of Baker Lake Basin, Nunavut. *Geological Survey of Canada, Current Research 2000-C8*, 9 pp.
- Renac, C., Kyser, T.K., Durocher, K., Drever, G., O'Connor, T., 2002. Comparison of diagenetic fluids in the Proterozoic Thelon and Athabasca basins, Canada: implications for protracted fluid histories in stable intracratonic basins. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 39, 113-132.
- Roberts, S., Palmer, M.R., Waller, L. 2006. Sm-Nd and REE Characteristics of Tourmaline and Scheelite from the Björkdal Gold Deposit, Northern Sweden: Evidence of an Intrusion-Related Gold Deposit ? *Economic Geology* 101, 1415-1425
- Ruhlmann, F., Raynal, M., Lavoie, S., 1986. Un exemple de métasomatisme alcalin albite-uranium dans le bassin des Monts Otish, Québec. *Can. J. Earth Sci.* 23, 1742-1752.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* 32, 751-767.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implication for mantle composition and processes. *Magmatism in the ocean basins*. Saunders, A.D., and Norry, M.J. (Editors), Geological Society of London, pp. 313-345.

Takahashi, Y., Yoshida, H., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y., Shimizu, H., 2002. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology* 184, 311-335.



## Chapitre 2- Les gisements de type volcanique

### 2.1. Le gisement de Streltsovkoïe (Russie)

#### 2.1.1. Géologie

Le gisement de Streltsovkoïe se situe dans une caldeira de 20 km de diamètre, à l'intérieur de la ceinture plissée varisque Mongol-Okhotsky, en Transbaïkalie (Russie). Cette caldeira s'est développée sur un socle hercynien, composé principalement de granites porphyroïdes à biotite riches en K, U et Th (Chabiron et Cuney, 2001), puis elle fut comblée par une succession volcano-sédimentaire datée du Jurassique supérieur au Crétacé inférieur (basalte, andésite, trachydacite, rhyolite) (Fig. 11). Les rhyolites, associées aux minéralisations uranifères, sont issues d'un liquide peralcalin très fractionné, particulièrement riche en F et U (14 à 23 ppm, Chabiron *et al.*, 2001).

L'intense altération des roches de la caldeira est due à un fluide hydrothermal qui traverse les granites, ce qui est à l'origine de la libération d'uranium, localisé dans les minéraux accessoires réfractaires. Le dépôt de cet uranium dans le gisement est donc postérieur à cette altération. Notons que les gisements d'uranium de la caldeira de Streltsovkoïe comptent parmi les plus grandes ressources uranifères du monde, avec environ 200 000 t d'uranium. Ils sont localisés dans les différentes formations volcaniques et sédimentaires de la caldeira et s'étendent jusque dans le socle, sous forme de structures minéralisées en veines sub-verticales et en stockwerks, et en couches stratiformes dans les grès, conglomérats et tufs. Les minéraux d'uranium se sont principalement formés lors de l'épisode à quartz-molybdénite-pechblende. Ces pechblendes, localement remplacées par de la coffinite, sont datées par isotopie U-Pb à environ  $133 \pm 4$  Ma (Chernyshev et Golubev, 1996).

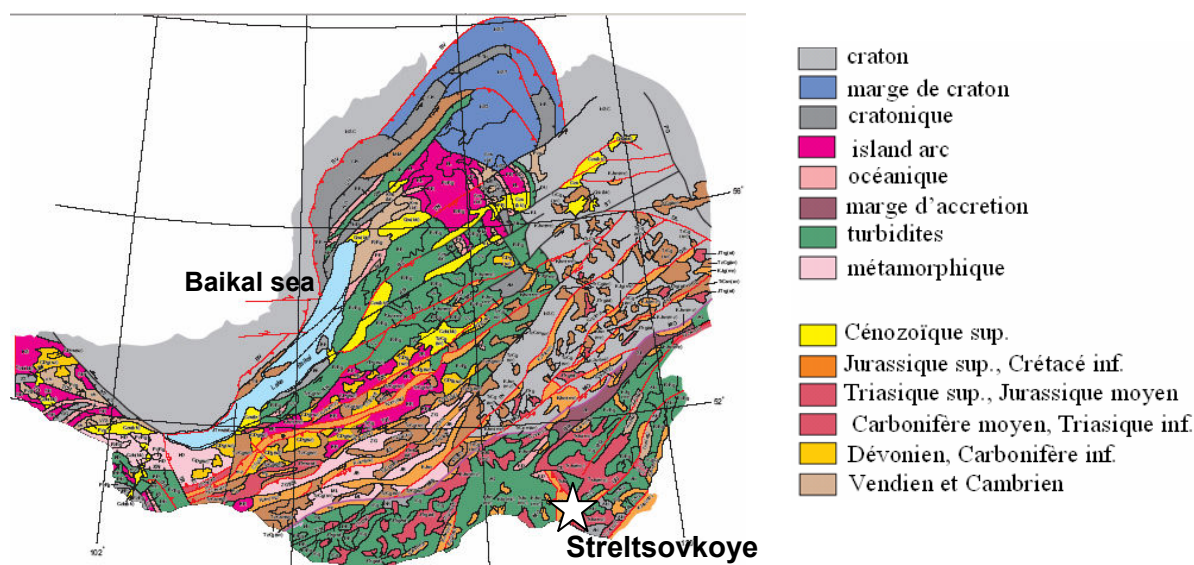


Figure 11: Carte géologique de la région de Streltsovkoïe, Transbaïkalie, Russie.

Les études menées par Chabiron et Cuney (2001) sur le bilan de l'uranium ont montré que les fluides hydrothermaux étaient très oxydants et qu'ils ont pu complexer l'uranium. Ces fluides ont ainsi pu dissoudre l'uranium présent dans les verres peralcalins des liparites<sup>1</sup>, formant le remplissage supérieur de la caldeira et les minéraux d'uranium les plus solubles (uraninites) ainsi que ceux qui étaient métamictisés au moment des circulations fluides dans les granites. En outre, environ 80% de ces granites sont caractérisés par une altération quasi-totale de l'allanite (un des principaux minéraux accessoires concentrant l'uranium), associée à la néoformation de monazite et carbonates des éléments de terres rares.

### 2.1.2. Géochimie des éléments majeurs

Deux échantillons de la caldeira volcanique de Streltsovkoïe localisés dans des dacites, 85-67 et St220-h (fournis par Alexei Aleshin), ont été sélectionnés et analysés au microscope électronique à balayage (MEB) et à la microsonde électronique SX100 (Photos 12 et 13). L'échantillon St220-h provient de filons encaissés à pechblende-carbonate à une profondeur de 313m, la pechblende se trouvant sous forme de sphérules grossières (jusqu'à 1cm) fragmentées dans un ciment calcique. La minéralisation de l'échantillon 85-87 est constituée par des sphérules grossières de pechblende en bordure de veines de quartz, localisées à une profondeur de 482m. (Alexei Aleshin, communication personnelle). Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau 11.

Les analyses à la microsonde électronique de l'échantillon 85-67 ont porté sur deux zones (1 et 2) d'oxydes d'uranium (Photo 12) avec 100 points de mesure sur chacune. Un

profil de 30 points a été réalisé au travers de l'échantillon St220-h. La minéralisation de pechblende est homogène et se présente en rubans de 0,5 à 1 mm de largeur, faiblement craquelés. Le remplacement de la pechblende primaire par de la coffinite est visible en une couronne formée autour de ces rubans.

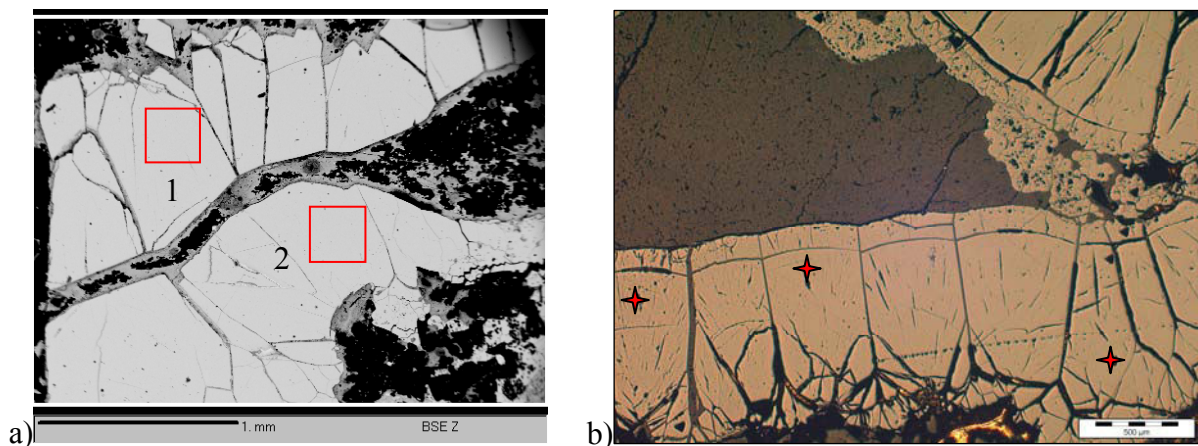


Photo 12: a) image BSEM de l'échantillon 85-67, les carrés rouges sont les zones des deux matrices d'analyses chimiques b) image optique de l'échantillon 85-67 (les spots d'analyse REE sont en rouge) gisement de Streltsovkoïe.

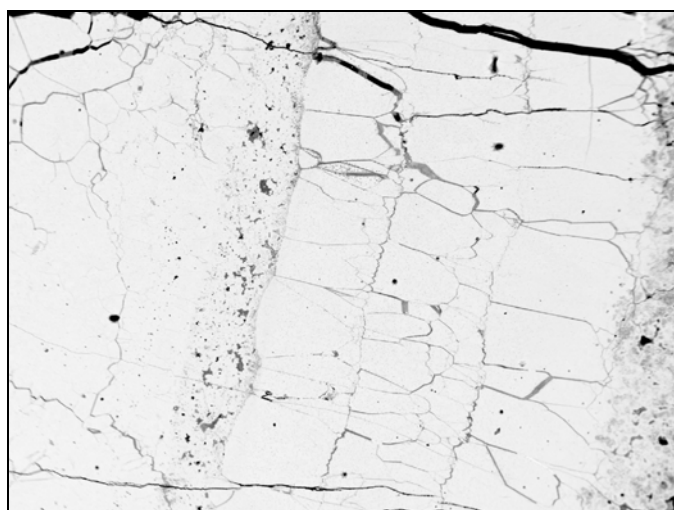


Photo 13: Image BSEM de l'échantillon St 220h du gisement de Streltsovkoïe, soulignant sa grande homogénéité et sa faible altération.

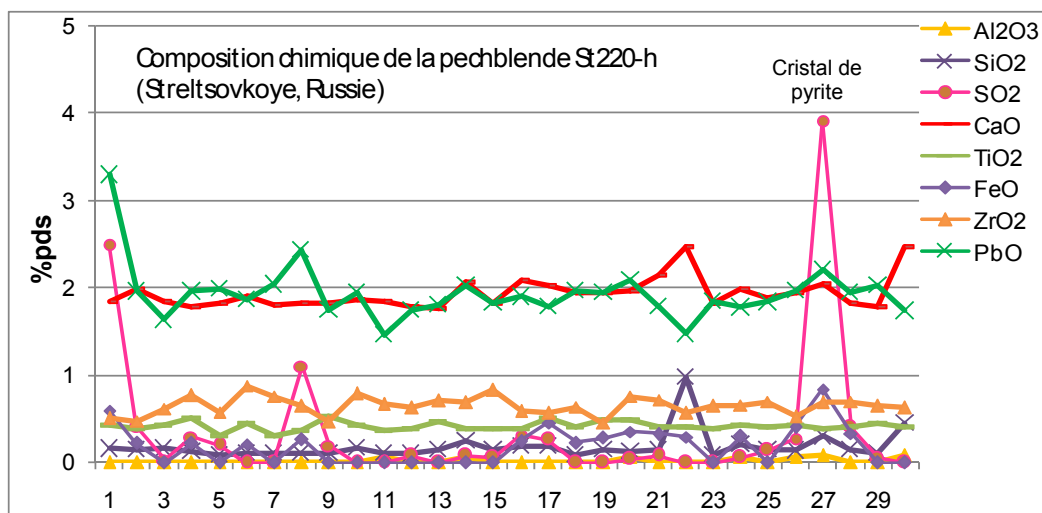
Les oxydes d'uranium sont caractérisés par une très forte teneur en uranium (de 89,2 à 92,4 % poids) et sont dépourvus de thorium (Tableau 11, Fig. 12), ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de perte d'U lors de la coffinitisation. La distribution du calcium est homogène dans le minéral et est de l'ordre de 2,2 à 2,9 % poids, par contre les teneurs en silice (de 0,05 à 0,2 % poids) et de fer (de 0,2 à 0,3 % poids) sont très faibles ce qui souligne l'absence significative d'altération postérieure au gisement de l'oxyde d'uranium. La localisation de ces

minéralisations dans des roches volcaniques est marquée par des teneurs en zirconium, variables mais significatives, dans les oxydes d'uranium (de 0,2 à 0,9 % poids). Les totaux analytiques vont de 96,2 à 97,5 % poids, ce qui indique une hydratation modérée de l'oxyde et donc sa faible altération. Les teneurs en aluminium et en silicium sont inférieures à la limite de détection de la microsonde électronique.

L'âge chimique moyen, calculé à partir des moyennes des teneurs en  $UO_2$  et  $PbO$ , est de **151 ± 13 Ma** (avec une variation de 105 à 190 Ma) pour la zone 1 de la pechblende de l'échantillon 85-67, et de **149 ± 11 Ma** (de 120 à 170 Ma) pour la zone 2. La variation relativement faible de ces âges chimiques et leur moyenne proche de l'âge isotopique déterminé pour le gisement de pechblende (133 ± 4 Ma, Chernyshev et Golubev, 1996), montrent encore ici la faible altération de ces oxydes d'uranium. L'âge chimique légèrement supérieur peut s'expliquer par la présence de faibles quantités de plomb commun (la valeur des rapports  $^{206}Pb/^{204}Pb$  dans les pechblendes analysées varie de 187 à 992 ; Golubev, information personnelle).

Tableau 11 : Moyenne et intervalle des teneurs en pourcent poids d'oxydes des pechblendes 85-67 et St220-h du gisement de Streltsovkoje.

Echantillon	nb analyses	$UO_2$ (%pds)	$PbO$ (%pds)	$CaO$ (%pds)	$SiO_2$ (%pds)	$FeO$ (%pds)	$ZrO_2$ (%pds)	Âges (Ma)
<b>85-67</b>	200	89,2 à 92,4 ~91,2 ± 0,4	1,2 à 2,4 ~1,8 ± 0,16	2,2 à 2,9 ~2,6 ± 0,09	0,05 à 0,2 ~0,1 ± 0,04	0,2 à 0,3 ~0,2 ± 0,03	0,3 à 0,94 ~2,6 ± 0,09	<b>150 ± 12</b>
<b>St-220h</b>	30	86,2 à 93,2 ~91,7 ± 1,5	1,5 à 3,3 ~1,9 ± 0,3	1,8 à 2,5 ~1,9 ± 0,2	1,0 à 0,08 ~0,2 ± 0,08	0,2 à 0,8 ~0,3 ± 0,2	0,5 à 0,9 ~0,6 ± 0,1	<b>157 ± 28</b>



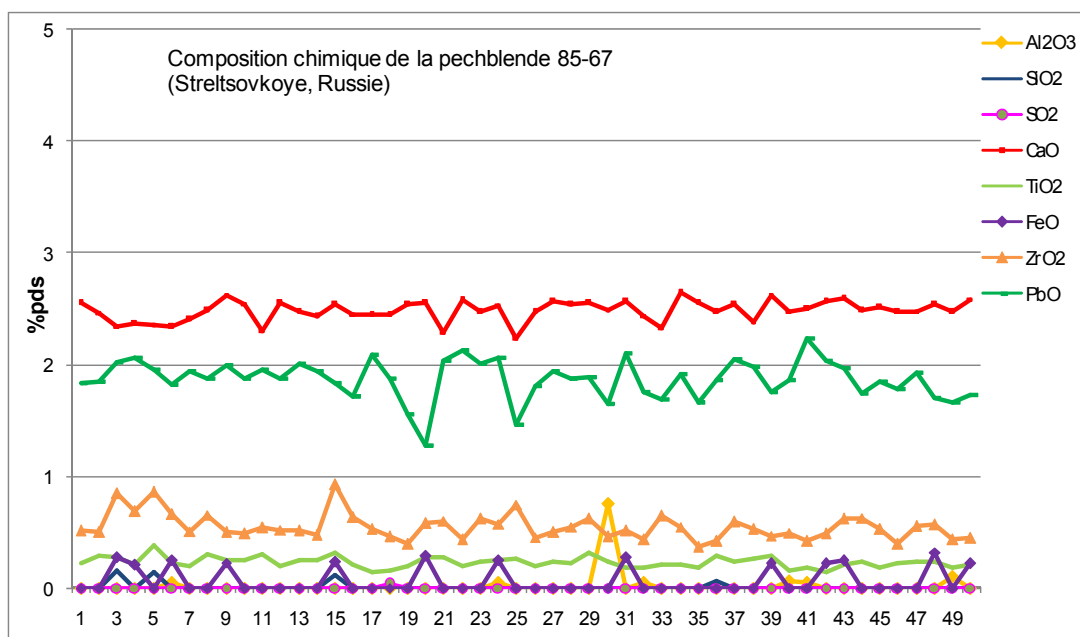


Figure 12 : Composition chimique des échantillons St220-h et 85-67 (Streltsovkoïe, Russie). Seuls 50 points sont représentés pour ce dernier, ce qui se justifie par la grande homogénéité des teneurs mesurées dans les deux matrices.

Les deux phases minérales analysées St220-h et 85-67 présentent les mêmes teneurs en uranium et ne contiennent pas de thorium (Tableau 11). Leurs teneurs en calcium sont voisines, mais une plus grande variation est observée dans St-220h et ses teneurs en silicium et de fer sont ici plus importantes indiquant une altération plus importante de ce dernier minéral. Le zirconium est présent en teneurs variables mais inférieures au pourcent (Fig. 12).

Les moyennes des âges chimiques sont voisines pour les deux échantillons ( $157 \pm 28$  Ma pour St220-h et  $150 \pm 12$  Ma pour 85-67 (Fig. 13) malgré la différence de degré d'altération. Un grand nombre de points du profil d'âges calculés de la figure 13 révèlent un excès de plomb radiogénique (généralement l'enrichissement en plomb observé ne correspond pas à une perte en uranium), ce qui pourrait résulter soit d'une accumulation locale de plomb radiogénique (il n'y a pas de soufre dans la plupart des points analysés : il n'y a donc pas de lien avec l'éventuelle présence de galène), soit de plomb commun précipité avec l'uranium lors de la formation du gisement. La rythmicité des variations des teneurs en plomb suggère plutôt la présence de plomb commun. Seuls deux points montrent un appauvrissement en plomb par rapport à l'âge chimique, matérialisé par les lignes rouges sur les profils.

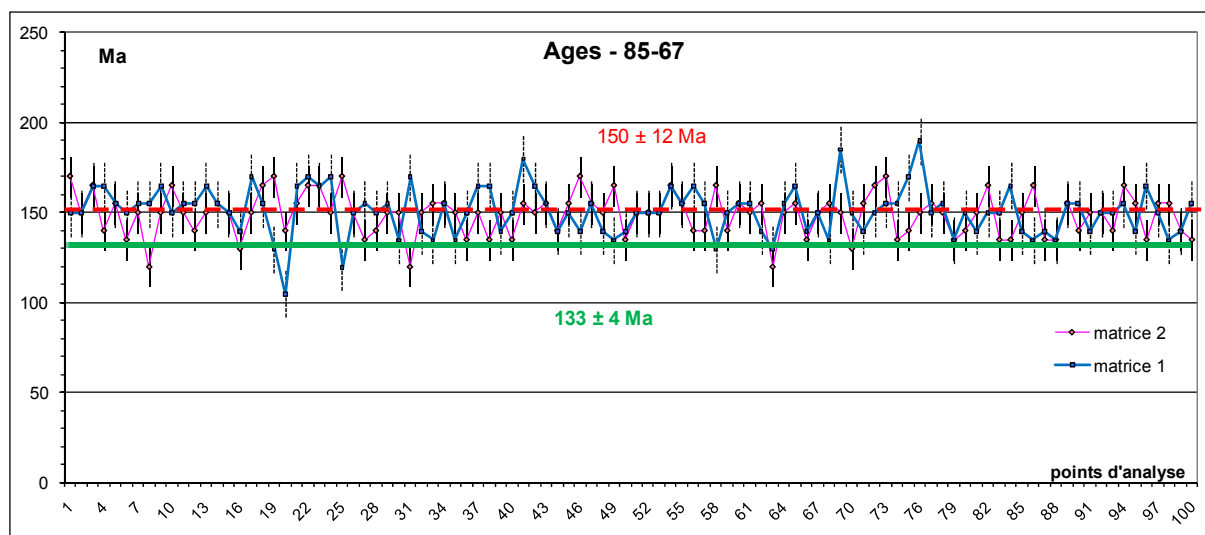
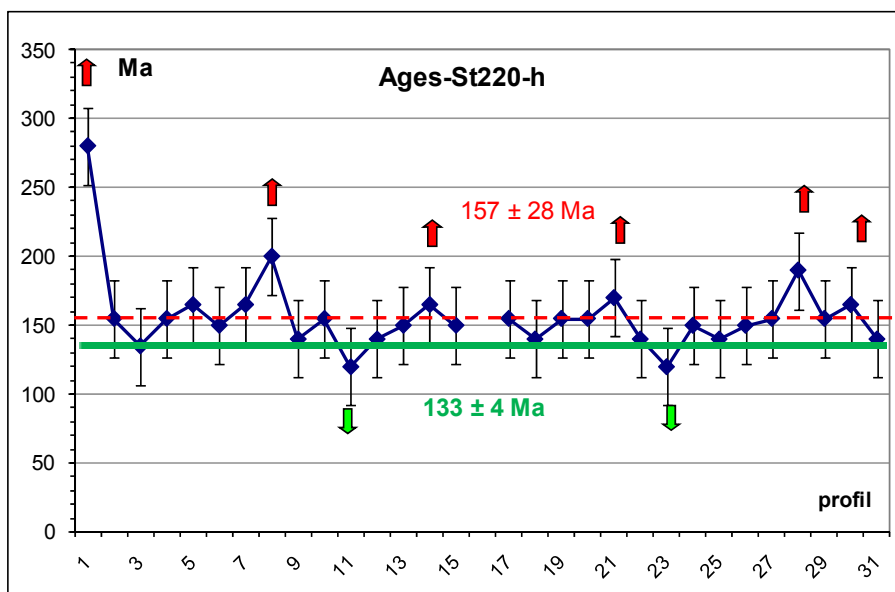


Figure 13: Ages chimiques calculés : a) le long d'un profil au cœur de la pechblende St220-h et b) dans les deux matrices d'analyse de la pechblende 85-67 du gisement d'uranium de Strelstovkoye. Les lignes vertes correspondent à l'âge isotopique de Chernyshev et Golubev (1996).

En conclusion, les deux pechblendes prélevées dans un encaissant granitique sous la caldeira de Strelstovkoye ont une composition très similaire et sont peu altérées. L'échantillon St220-h est cependant un peu plus altéré, comme le révèlent ses teneurs légèrement plus hautes et variables en Pb, Si et Fe. Bien qu'encaissé dans un granite, la proximité d'une source volcanique est marquée par la présence de zirconium dans l'oxyde d'uranium. Ces échantillons et en particulier St220-h sont particulièrement adaptés à l'analyse de la signature en éléments de terres rares originelle de ces oxydes d'uranium.



### 2.1.3. Géochimie des éléments de terres rares

Les échantillons 85-67 et St220-h du gisement de Streltsovskoye montrent des spectres des éléments de terres rares très similaires (Fig. 14) à ceux déjà observés pour ce gisement, avec une abondance anormalement élevée : environ un ordre de grandeur supérieure à celle des autres éléments de terres rares, pour Sm, Eu et Gd. Pour l'échantillon St220-h, les deux spectres analysés sont superposés, ce qui souligne l'homogénéité des deux zones analysées (point 1 au bord et point 2 au cœur de la sphérule). Les spectres de l'échantillon 85-67 montrent depuis le bord jusqu'au cœur du minéral des variations d'abondance (jusqu'à un ordre de grandeur) pour toutes les terres rares, sauf pour Sm, Eu et Gd (Fig. 14) : ce graphique semble présenter un zonage possible de la pechblende lié à la croissance du minéral, ce qui indiquerait une variabilité de la composition du fluide minéralisateur au cours de la cristallisation.

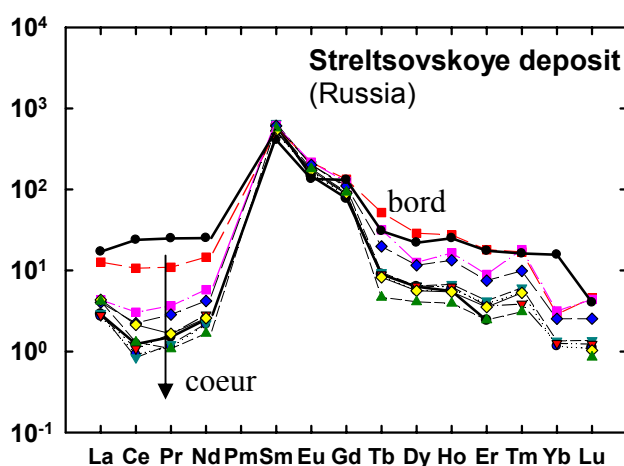


Figure 14 : Spectres des éléments de terres rares des pechblendes 85-67 (en couleurs) et St220-h (en traits noirs épais) de Streltsovskoye.

Un autre échantillon d'uraninite (Ka) a été sélectionné dans un granite près de la caldeira de Streltsovskoye. Son analyse a révélé des spectres des éléments de terres rares caractéristiques des gisements de type discordance (Fig. 15), contrairement à notre attente : il semblerait en effet logique que ce gisement voisin montre la même forme de spectres des éléments de terres rares de type volcanique.

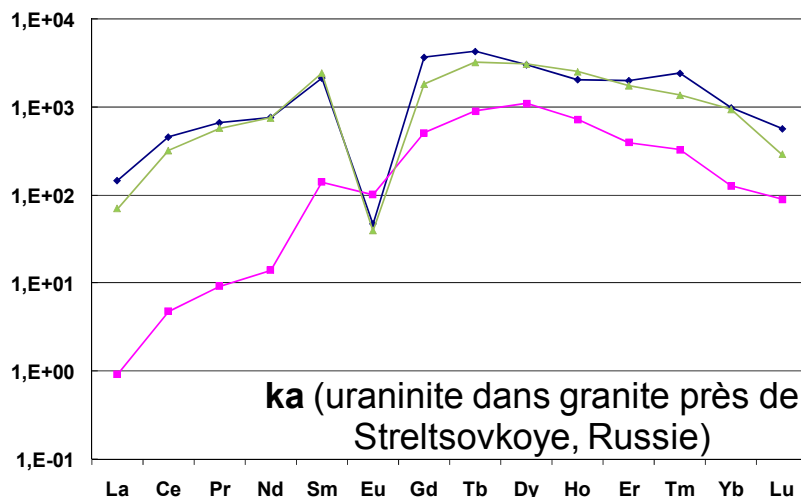


Figure 15 : Spectres des éléments de terres rares de l'uraninite Ka située dans un granite au voisinage de la caldeira de Streltsovkoje (Russie).

Afin de conforter ces résultats, des analyses ont été faites sur deux autres échantillons : St-391a provenant du gisement de Streltsovkoje localisé dans les basaltes au dessus du gisement d'Antei et St-602 représentant un autre échantillon du gisement des granites d'Antei lui-même. La minéralisation de St-391a se présente sous forme de sphérulites de pechblende finement disséminées (taille <math><40\ \mu\text{m}</math>) près de veinules de quartz-carbonate. L'échantillon St-602 est composé d'un ciment fin à quartz-pechblende, où les petites sphérules de pechblende (<math><10\ \mu\text{m}</math>) en constituent 80-90 % en agrégat avec les quartz.

Tableau 12 : Moyennes et écart-types des teneurs en pourcent poids d'oxydes de l'échantillon St-602 d'Antei (sur 5 analyses).

	moyennes (%pds)	$\pm$
UO <sub>2</sub>	89,73	0,51
PbO	1,67	0,11
MgO	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,03
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0,04
SO <sub>2</sub>	0,04	0,05
CaO	1,55	0,05
MnO	0,05	0,06
FeO	0,13	0,11
ZrO <sub>2</sub>	2,30	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,47	0,07
ThO <sub>2</sub>	0,00	0,00
<b>Total</b>	<b>96,28</b>	<b>0,33</b>



L'analyse chimique de l'échantillon St-602 a montré des teneurs élevées en uranium ( $89,7 \pm 0,5$  % poids  $UO_2$ ) sans thorium (Tableau 12). Les teneurs en plomb, calcium et zirconium sont significatives et homogènes, sans variation avec la croissance, ce qui va dans le sens d'un dépôt contemporain de ces éléments et à partir d'un fluide de composition constante. Les faibles valeurs en Al, Fe, Si, Mg indiquent que l'échantillon est peu altéré.

Les spectres des éléments de terres rares des deux minéralisations sont très similaires, avec une forme identique à celle déterminée dans les échantillons précédents. Les abondances maximales sont également observées pour Sm, Eu et Gd, et sont d'un à deux ordre de grandeur plus grandes que celles des autres éléments de terres rares (Fig. 16). Si les deux oxydes d'uranium ont des abondances en Sm, Eu et Gd similaires, l'échantillon St-391a a des teneurs en éléments de terres rares légères plus élevées, alors que celles des éléments de terres rares lourdes sont plus faibles, que pour l'échantillon St-602, ce qui pourrait traduire une plus forte altération de ce minéral.

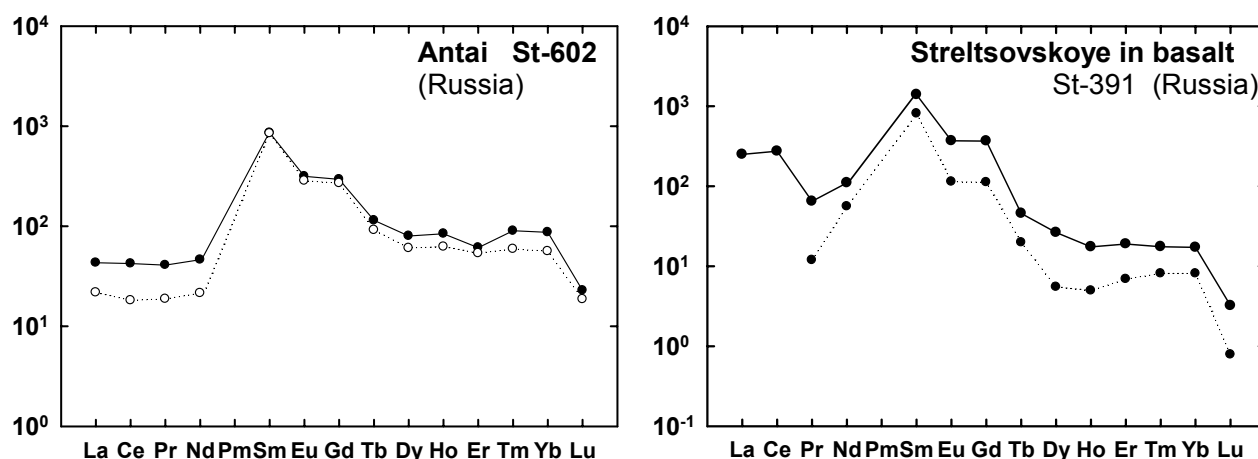


Figure 16 : Spectres des éléments de terres rares des échantillons St-602 et St-391 de la région du dépôt de Streltsovskoye.

## Conclusions

La similitude globale des distributions des éléments de terres rares dans les différents oxydes d'uranium des gisements d'uranium associés à une caldeira volcanique, qu'ils soient localisés dans des granites ou des basaltes, peut s'expliquer par la similitude de(s) source(s) de l'uranium et des éléments de terres rares, et/ou par la similitude des complexes présents dans les fluides minéralisateurs ayant déposé les oxydes d'uranium.

De même la signature en zirconium des oxydes d'uranium, typique des sources volcaniques, persiste quelque soit la nature de leur encaissant.

#### 2.1.4. Datation isotopique U-Pb

L'âge isotopique de l'échantillon St220-h du gisement de Strelstovkoye a été calculé à partir des mesures des isotopes de l'uranium, du plomb et du thorium réalisées par microsonde ionique. L'intercepte supérieur du diagramme Concordia  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  donne un âge de **155 ± 320 Ma**, ce qui est proche de l'âge reconnu (133 ± 4 Ma, Chernyshev et Golubev, 1996), mais l'insertitude est bien trop importante : ce résultat ne peut donc pas être pris en considération.

#### 2.1.5. Signatures des éléments de terres rares des pechblendes et des roches encaissantes dans le gisement de Strelstovkoye.

Les spectres des éléments de terres rares des pechblendes localisées dans des basaltes, dacites et granites, présentés sur la figure 1 de l'article suivant, montrent le même enrichissement fort en éléments de terres rares intermédiaires (Sm, Eu et Gd). Cependant, le fractionnement général des spectres (surtout des éléments de terres rares légères - La, Ce, Pr, Nd- et des lourdes - Tb-Lu) est plus important pour les pechblendes situées dans les basaltes que celles des granites, comme c'est déjà le cas pour les spectres correspondants à ces roches. Les dacites sont caractérisées par un fractionnement intermédiaire des spectres à la fois pour les pechblendes et les encaissants. Ces résultats montrent l'influence de la roche encaissante sur la composition en éléments de terres rares de l'oxyde d'uranium pour les éléments de terres rares légères et les lourdes, alors que le fractionnement et l'abondance des intermédiaires représentent une empreinte du fluide minéralisateur.

La calcite et la fluorite post-minéralisation ont les mêmes spectres des éléments de terres rares que les pechblendes si les fluides post-minéralisation ont pénétré les corps minéralisés. Autrement, les spectres reflètent la signature en éléments de terres rares des roches encaissantes de ces minéraux. Cette similarité de la forme des spectres est observée au plus loin à 100 m de la zone minéralisée, elle peut donc être utilisée en exploration comme indicateur de la présence d'une minéralisation uranifère.

## REE PATTERNS OF PITCHBLENDE AND POST-ORE MINERALIZATION IN THE STRELTSOVSKY URANIUM ORE FIELD (RUSSIA): SCIENTIFIC AND APPLIED ASPECTS

**Alexei P. ALESHIN, Jessica BONHOURE, Vasily I. VELICHKIN, Michel CUNEY**

Article en cours

### **Introduction**

The Streltsovsky uranium ore field is a unique one both in its reserves and geological position. Nineteen Mo-U deposits with total uranium reserves exceeding 250,000 tons are located in the Streltsovsky caldera of 15 km in diameter. It is filled with the Late Mesozoic contrast trachybasalt-trachydacite-rhyolite volcanic series which were formed from 170 to 140 m.a. The caldera basement is composed of the Archean-Paleozoic metamorphic rocks and granites. Ore bodies of the deposits are controlled by numerous faults and are located in all the varieties of rocks.

Late Mesozoic hydrothermal process occurred right after volcanism in two epochs: uranium-ore and post-ore. Three stages are distinguished in the uranium-ore epoch: (1) pre-ore, (2) uranium ore and (3) post-ore ones. Extensive but weak illitization of all the rocks followed by formation of cryptocrystalline quartz veins with sulfides took place during the pre-ore stage. Primary uranium ores were deposited 135 m.a. ago accompanied by hematitization and albitization in narrow zones. Pitchblende is the main commercial uranium mineral, brannerite is significantly subordinated. Quartz and dark-violet fluorite are the only minerals in paragenesis with pitchblende. During the post-ore stage, intensive illitization with carbonatization and chloritization were developed along tectonic faults. All the primary uranium mineralization was altered with different intensity. Pitchblende and brannerite were partly replaced with coffinite-like U-Si gel (Aleshin *et al.*, 2005). Dark-violet fluorite and carbonates are the most widespread minerals after comb-like quartz. The post-ore epoch of mineralization presumably corresponds to the final stage of Late Mesozoic magmatism which occurred during 117-126 m.a. Veins of polychrome fluorite with quartz and calcite were formed followed by kaolinitization in narrow zones along veins and faults.

### **Samples and methods of investigation**

Rare earth element patterns were studied in pitchblende of the ore stage, and fluorite and calcite of the post-ore stage and the post-ore epoch. To reveal the dependence between REE patterns and geological settings of the studied mineralization, ore bodies located in different host rocks and barren sites outside ore bodies were sampled. Pitchblende and post-ore mineralization from trachydacites were sampled in the Oktyabrsky and Streltsovsky deposits, from trachybasalts – in the Streltsovsky deposit and from granites – in the Antei deposit.

REE patterns in pitchblende were determined by ionic mass-spectrometry (ionic microprobe Cameca IMS-3f, CREGU). Preliminary scanning electron microscopy (SEM Hitachi S-2500) and electron microprobe analyses (Cameca SX-100) were provided to find the least altered sites of pitchblende in thin-polished sections. The size of ionic beam was about 40  $\mu\text{m}$ .

REE spectra in mineral separations of fluorite and calcite were studied by ICP-MS in CREGU. For revealing of influence of host rocks, REE distribution in the freshest varieties of basalts, dacites and granites was investigated also by ICP-MS.

### **Results and discussions**

Pitchblende located in different rocks has similar REE patterns (Fig. 1a). Similarity is induced by strong enrichment of the spectra by MREE. However, LREE and HREE vary in spectra more than MREE. If we compare these spectra with REE patterns in trachybasalts (Fig. 1b), trachydacites (Fig. 1c) and granites (Fig. 1d) it may be observed that there is correspondence between abundance of LREE or respectively HREE in REE patterns in pitchblende and in host rocks in which this pitchblende is located. Thus, REE spectra of basalts are enriched in LREE and depleted in HREE what appears in stronger general inclination of the spectra in comparison with granites. Strong negative Eu anomaly is well known for acid magmatic rocks. Dacites possess intermediate patterns – they are characterized by enrichment in LREE as basalts and depletion in HREE as granites. But in REE spectra in pitchblende these tendencies are manifested more distinctly – for granites LREE and HREE abundances are approximately equal while for basalts pattern inclination in pitchblende is stronger than in host rocks taking in account different scale of Y axes. It also may be noted that REE concentration in pitchblende is about one order higher than in host rocks.

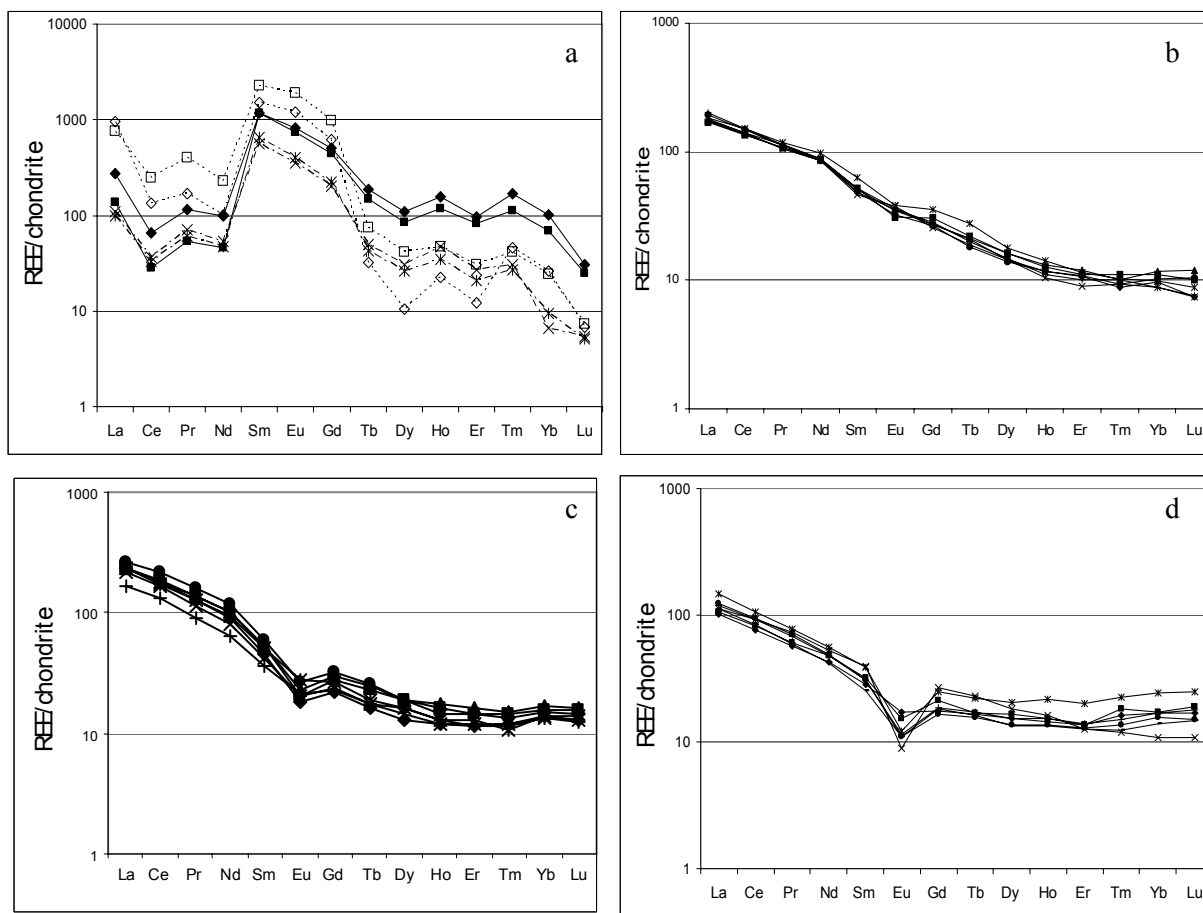


Fig. 1. REE patterns in pitchblende (a), trachybasalts (b), trachydacites (c) and granites (d). REE patterns in solid lines in the Fig. 1a – for pitchblende located in granites, in chain line – for pitchblende located in trachydacites, and in dashed line – for pitchblende located in trachybasalts.

Two different types of REE patterns are distinguished in post-ore calcite (Fig. 2). The first type is similar to REE pattern in pitchblende and the second one – to REE spectra of host rocks, basalts in this case. The difference consists in one order lower REE concentration in calcite than in basalts and approximately two orders – than in pitchblende. Besides, no La enrichment is observed in REE patterns for calcite despite it is typical of pitchblende located in all the varieties of rocks.

The patterns present successive growth zones of zonal calcite veins and in all 3 samples investigated the earliest zones have REE spectra similar to pitchblende and the following zones – similar to basalts. All the samples but one presented in solid line in the Fig. 2a were taken at the periphery of ore bodies so the most probable explanation of the phenomenon is that rare earths were inherited by post-ore calcite. The inheritance occurred differently depending on the pathways of post-ore fluid: if the fluid penetrated through ore body, some part of uranium mineralization was replaced by U-Si gel, rare earth elements enriched the fluid and then they were incorporated in the calcite lattice keeping the shape of pitchblende

pattern. But if the fluids circulated through barren basalts, calcite inherited REE patterns of basalts.

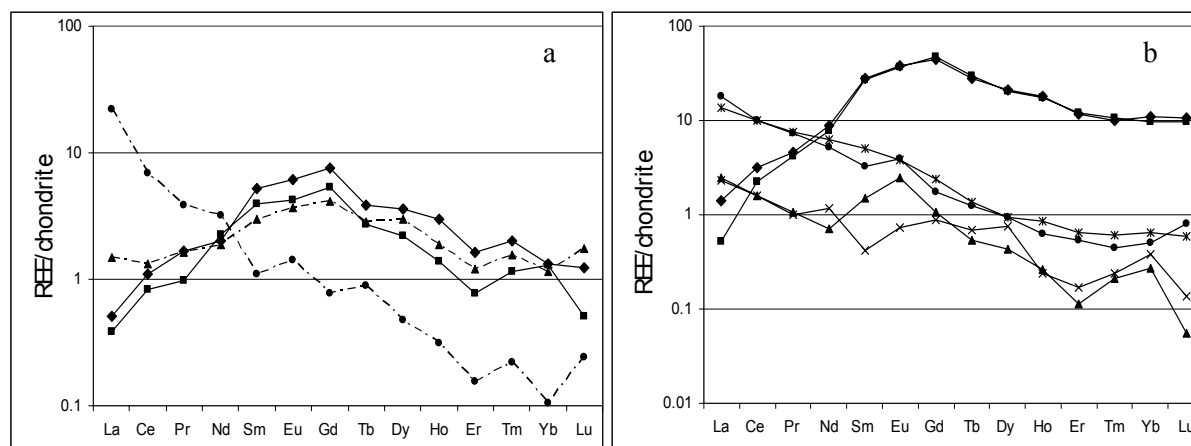


Fig. 2. REE patterns in post-ore calcite located in trachybasalts (a, b – different samples). REE spectra in solid and dashed lines in the Fig. 2a belong to separate samples. Patterns in the Fig. 2b characterize successive growth zones of one crust of calcite: patterns enriched in Sm, Eu and Gd characterize the earliest zones in the vein selvage, flat inclined patterns – in the center of the vein.

Similar picture was observed for post-ore fluorite located in trachydacites in different parts of ore body. As it is presented in the Fig. 3, fluorite located in the center of rich ore body has REE pattern enriched in MREE (solid line) what is typical of pitchblende mineralization. Fluorite located 20 meters apart from the main ore controlling fault at the boundary of ore body is characterized by “mixed” type of REE spectra: it has in general flat shaped pattern typical of hosting dacites but instead of negative Eu anomaly light Sm, Eu and Gd enrichment are observed. It may be explained by mixing of two portions of post-ore fluid – one portion penetrated through barren rocks and another one – through poor disseminated uranium mineralization.

Thus, fulfilled investigation allowed to reveal the fact of inheritance of REE spectra of different sources – uranium mineralization and host rocks – by post-ore fluorite and calcite. This effect occurs not only within or in the vicinity of ore bodies but also far away from the areas with commercial uranium mineralization. Thick vein of polychrome fluorite of the post-ore epoch was sampled on the surface. This vein is located in a large fault approximately 100-120 m above a uranium ore body. REE spectra obtained for different growth zones of this zonal fluorite vein are similar to uranium-type ones (Fig. 4).

It demonstrates that this feature may be used as an additional evaluation criterion for prospecting of uranium mineralization. REE spectra may be especially informative as an indicator of uranium ores in the areas with wide occurrence of syn-ore and post-ore fluorite and calcite mineralization.

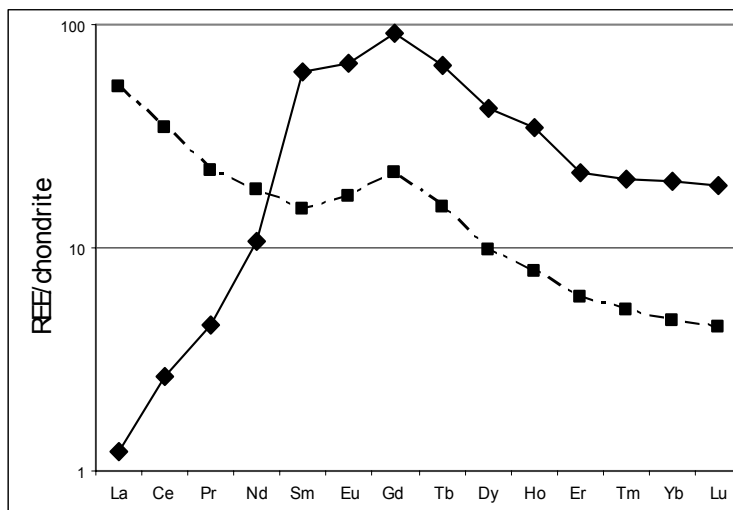


Fig. 3. REE patterns of two fluorite samples located in the center of rich uranium ore body in trachydacites (in solid line) and at the margin of the same ore body (in dashed line).

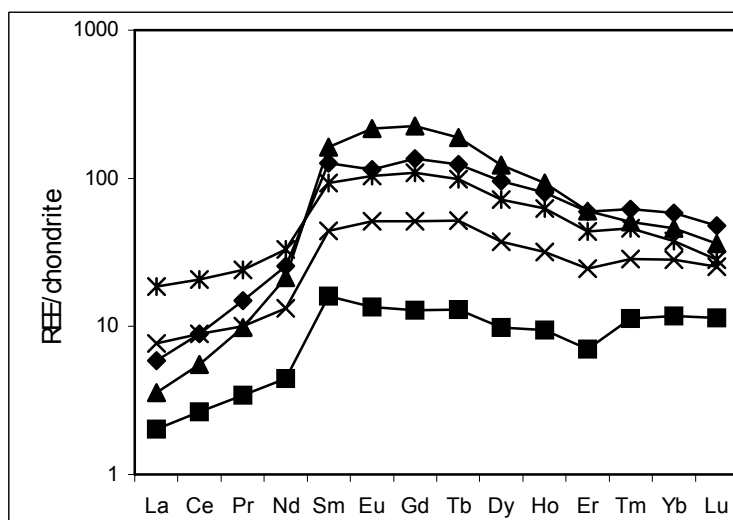


Fig. 4. REE patterns in polychrome zonal fluorite of the post-ore epoch located 100 m above a uranium ore body.

### References

1. Aleshin A.P., Velichkin V.I., Cuney M., Dymkov Yu.M. 2005. Polyphase coffinite-like U-Si gel and its role in uranium redistribution in the Mo-U deposits of the Streltsovsky ore field (Transbaikalia, Russia) – Extended abstracts, Int. Symp. IAEA “Uranium Production and Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle”. Vienna, Austria, 255-259
2. Bonhoure J., Kister P., Cuney M. 2005. Ion microprobe CAMECA IMS-3f REE and isotopic U-Pb analyses of uranium oxide. IAEA Tec.Doc., " Uranium Production and Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle – Supply and Demand, Economics, The Environment And Energy Security ", Vienna, Autriche, in press.
3. Aleshin A.P., Rassulov V.A., Velichkin V.I., Cuney M. 2003. X-ray, cryo-photo and laser luminescence of fluorite as typomorphic feature indicating uranium ore grade at the Mo-U deposits of the Streltsovskaya caldera (Eastern Transbaikalie) – Proc. of the Int. Conf. “Uranium Geochemistry 2003” April 13-16, Nancy, France. P. 29-32.





## 2.2. Le gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France)

Le gisement uranifère de Pen Ar Ran, situé en Vendée, est associé à une faille Est-Ouest qui intersecte les formations métamorphiques au niveau de la marge nord du leucogranite hercynien de Guérande. Il se présente en filons recoupant des formations ayant pour origine présumée des volcanites acides ou arkosiques (ignimbrites), aussi appelées « Porphyroïdes ». Ces Porphyroïdes se trouvent au voisinage du contact avec les schistes quartiziques graphitiques (Cathelineau, 1982). Les minéralisations sont des uraninites massives, très homogènes et qui ont donné des âges concordant  $320 \pm 9$  Ma (Holliger, 1992). Un tel âge pour une minéralisation uranifère est exceptionnel dans la Ceinture Hercynienne, où la plupart des dépôts d'uranium primaire des gisements sont datés aux environs de 270 Ma, et ceci sur plus de 2000 km de long, depuis la Bretagne jusqu'à l'Erzgebirge (Leroy et Holliger, 1978; Holliger et Cathelineau, 1988; Golubev *et al.*, 2002). La majorité de ces gisements hercyniens se sont formés 50 à 60 Ma après la mise en place des leucogranites peralumineux à deux micas.

L'objectif de l'étude présentée ci-après est de préciser l'origine de la minéralisation uranifère du gisement de Pen Ar Ran à partir de nouvelles analyses des éléments de terres rares des oxydes d'uranium aux microsondes électronique et ionique.



## **A volcanic source for the uranium deposit of Pen Ar Ran (Vendée, France).**

**Jessica BONHOURE, Michel CUNEY**

UMR G2R – CREGU – UHP, BP 239, 54 501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

Article en cours

### **Introduction:**

The Pen Ar Ran deposit, located in Vendée, is related to an East-West fault which intersects metamorphic formations at the northern margin of the Guérande Hercynian leucogranite. It occurs in veins crosscutting formations of presumed arkosic or acidic volcanic (ignimbrites) origin, the so-called "Porphyroids", in the vicinity of the contact with graphitic quartzitic schist (Cathelineau, 1982). The mineralization consists of very homogenous, massive uranium oxides which have given concordant ages at  $320 \pm 9$  Ma (Holliger, 1992). Such an age for a uranium mineralization is exceptional in the Hercynian belt where most deposits have given primary uranium deposition ages at about 270 Ma, over more than 2000 km from Brittany to Erzgebirge (Leroy and Holliger, 1978; Holliger and Cathelineau, 1988; Golubev *et al.*, 2002). Most of the Hercynian deposits are formed 50 to 60 Ma after the emplacement of the two mica peraluminous leucogranites.

The objective of the present paper is to reassess the origin of the Pen Ar Ran uranium mineralization from new electron and ion microprobe analyses of the uranium oxides.

### **I. Geological environment**

#### **Regional Geology**

The Hercynian belt of Europe extends in an intermittent way over 5000 km from the South of Spain to Caucasus. It implies Proterozoic to Carboniferous rocks. Its northern limit is well marked by the Variscan front (from the South of Ireland to the North of Germany) and its southern limit is only recognizable in southeastern Bohemia, in other areas the southern part of the Variscan belt has been reworked by the Alpine orogenesis. The Hercynian belt results

from a subduction-(obduction)-collision evolution, between the Laurentia-Baltica and the Gondwana continents, initially comprising 2 subductions (Burg *et al.*, 1981; Matte, 1986).

In the Armorican area, where the Pen Ar Ran deposit is located, three domains are separated by two major lithospheric scale tectonic structures: the North-Armorican Shear Zone (NASZ) and the South-Armorican Shear Zone (SASZ): (i) the North-Armorican domain which comprises weakly deformed and metamorphosed Paleozoic sediments lying unconformably on a highly deformed and metamorphosed Precambrian basement, (ii) the Central-Armorican domain consisting of Paleozoic moderately deformed and metamorphosed (green schists facies) sediments and (iii) the South-Armorican domain (Southern Brittany and Vendée) comprising sedimentary, volcanic and intrusive plutonic rocks, strongly deformed and metamorphosed during the Hercynian event.

In the South-Armorican domain itself four different units have been distinguished (Le Hebel, 2002), which are from bottom to top (Fig. 1):

- the lower units with high temperature metamorphism (migmatites, gneisses, and amphibolites) and rapid cooling during Upper Carboniferous (310-290 Ma)
- a metapelitic unit with Barrovian-type metamorphism reaching its paroxysm during Upper Carboniferous (300-325 Ma),
- the “Porphyroid” Unit (Belle Ile Group) as meta-arkoses or meta-volcanics metamorphosed in low to medium temperature conditions; the contact, between metapelites and the “porphyroids” is frequently marked by syn-cinematic Upper Carboniferous two-mica leucogranite intrusion;.
- the “Ile de Groix” and “Bois Céné” klippes characterized by a high pressure – low temperature (HP-LT) metamorphism dated at about 370-380 Ma.

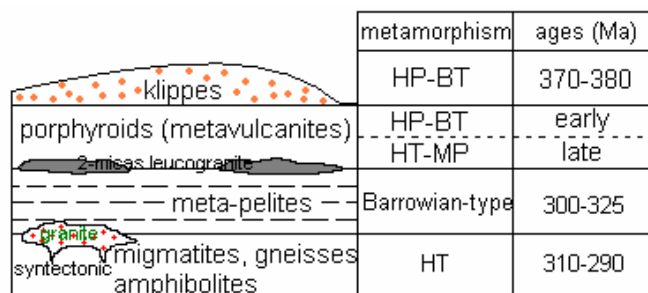


Figure 1: Metamorphic units of the South-Armorican domain.

### The Guérande granite

The Guérande granite is a muscovite – biotite peraluminous leucogranite emplaced in the South-Armorican domain, dated at 300-320 Ma (Vidal, 1973). In its northern part it is intrusive in the metapelitic unit, and it grades progressively into migmatites at its southern border (Fig. 2).

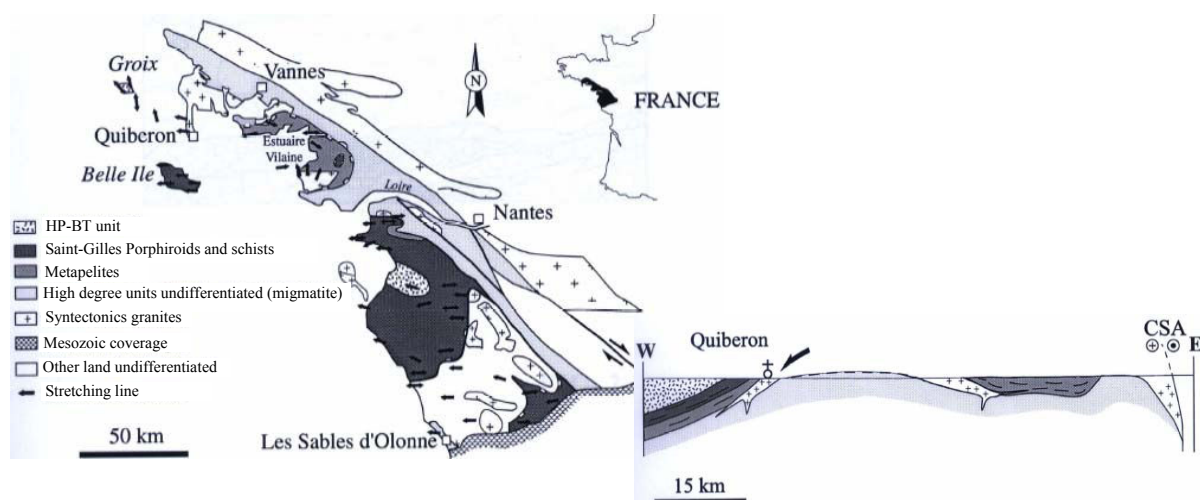


Figure 2: Simplified geological map of the South-Armorican domain and simplified cross-section at the Quiberon level (Le Hebel, 2002).

### The “Porphyroid” Unit

The “Porphyroids” represent one of the main tectonic units of the Hercynian belt of South Brittany and Vendée (Fig. 2). Two types of lithologies have been recognized: (i) a weakly fractionated facies of rhyodacitic to rhyolitic composition corresponding to porphyric lavas associated with volcanic breccias, (ii) finer grained tuff layers of dacitic composition. At the macroscopic scale a strong deformation is observed with stretching of quartz and fracturing of the feldspar phenocrysts (Le Hebel, 2002).

The unit underwent high  $P$  ( $\approx 8$  kbar) low  $T$  prograde metamorphism related to crustal thickening during the Hercynian collision, followed by a syn-convergence exhumation during Lower Carboniferous (350 Ma according to Ar-Ar ages) and then crustal thinning (Le Hebel, 2002) (Fig. 3, 4). The basal contact of the Porphyroids is considered as part of an overthrust system associated to the early exhumation of the HP-LT units during the collision, reactivated during the extension. Later conditions of low pressure - medium temperature metamorphism are attributed to the Upper Carboniferous regional extension (310-315 Ma according to Ar-Ar ages) during which the leucogranites are synkinematically emplaced.

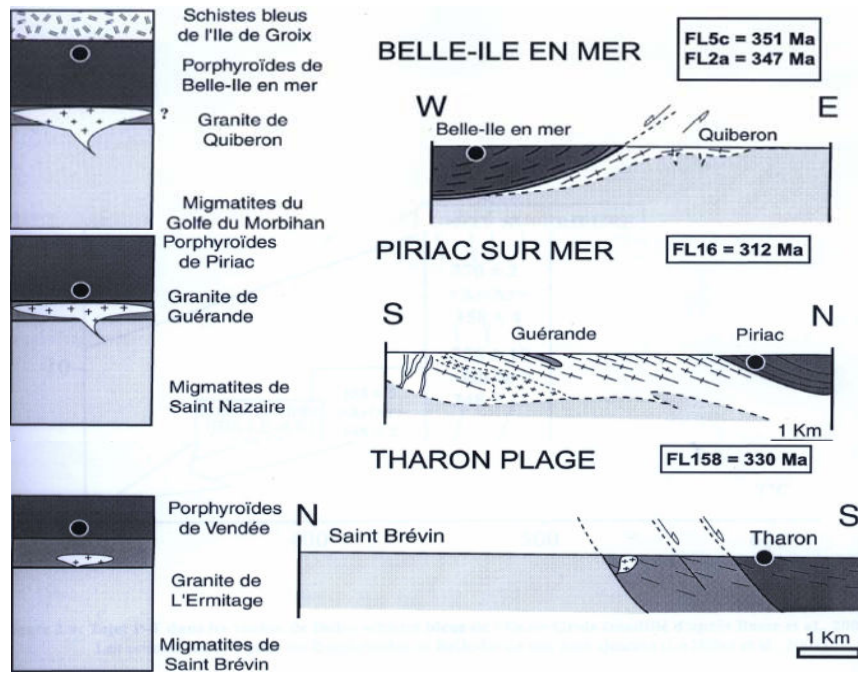


Figure 3: localization of the samples (FL5c, FL2a, FL16 and FL158), dated in Ar-Ar, from three various areas in the Porphyroids Unit (Le Hebel, 2002).

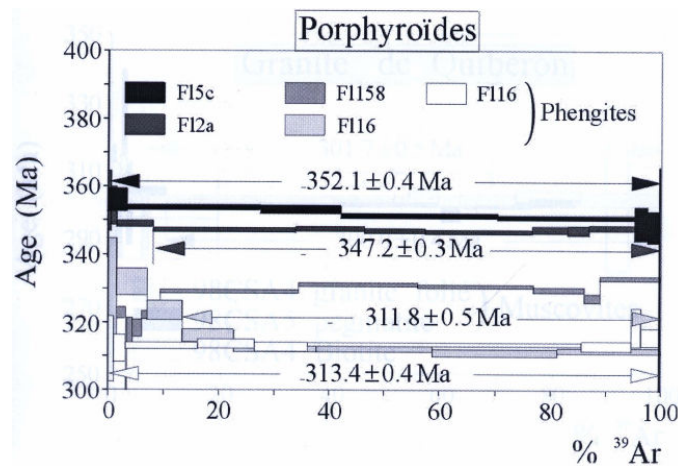


Figure 4: Ages and  $^{39}\text{Ar}$  content in % for samples from various areas in the Porphyroid Unit (Le Hebel, 2002).

### The Pen Ar Ran uranium deposit

The Pen Ar Ran area has followed a HP-HT prograde tectonometamorphic evolution followed by a fast syn-convergence exhumation during the Hercynian orogenesis. Then, a regional extension episode associated with crustal thinning led to the ignimbritic acid volcanism corresponding to the so-called « Porphyroids » Unit. The Pen Ar Ran deposit is located in a fractured zone at the contact between the Porphyroids and the quartzitic black schists of the metapelitic unit, but without entering in the graphitic schists (Cathelineau,

1982). The mineralization mainly consists of generally very massive pitchblende veins, link spatially to the Guérande leucogranites (Valois, 1975; Cathelineau, 1982). Alteration of the wall rock is extremely limited. The main possible uranium sources in the vicinity of the deposit are the acidic volcanics of the Porphyroids Unit and the Guérande leucogranites.

The uranium geochemical background, rather low (3-3.5 ppm) is stable in all the Guérande formations (Ouddou, 1984), which indicates the absence of pre-concentration after the metamorphic events and pleads rather for an epigenetic origin of the mineralization (Valois, 1975). According to Ouddou (1984), the mean of uranium contents is 7.9 ppm in the metamorphic rocks, while they are weaker in fine grained granites (5.57 ppm, from 2 to 12 ppm) and still more weak in granites with bigger grains (4.55 ppm, from 0 to 21 ppm).

## II. Methodology

Most uranium ore bearing samples are heterogeneous with several generations of uranium oxides resulting from several episodes of uranium deposition and/or post-depositional alteration. These different uranium oxide generations can be mixed at a sub-millimeter scale, as shown by reflected light microscopy and by Back Scattered Electron (BSE) images from scanning electron microscopy and by the variations of composition revealed by electron microprobe analyses. BSE images were adjusted to get the highest contrast in order to detect the slightest variations of average atomic number in the uranium oxides. So they reveal the internal structure, such as zoning of the mineral during its deposition, or more or less complex alteration features produced by post-depositional fluid circulation which generally introduce elements with lower ionic radii and atomic weight than U or Pb such as Si, Ca, Fe ... Consequently, such substitutions confer to the altered zones a lower average atomic number (LAZ), which appear as darker grey domains in BSE images. In contrast, the un- or less-altered zones with the highest uranium and lead contents, and thus the highest average atomic number (HAZ), will appear brighter in BSEM images (Bonhoure *et al.* 2007). Therefore, the selection of homogeneous areas with only one generation of uranium oxide is frequently difficult to achieve.

The determination of REE abundance in natural uranium oxides by SIMS was performed for the first time using a SHRIMP (Sensitive High-Resolution Ion Microprobe) by Takahashi *et al.* (2002) and Horie *et al.* (2004). REE being present in trace amounts ( $<10^4$  ppm) in uranium oxides, in situ analysis by ion microprobe (SIMS) represents one of the most promising techniques for the determination of their concentration and U and Pb isotopic compositions for age dating, with a space resolution of about 20-40  $\mu\text{m}$ . The instrumental conditions used

for REE analyses in uranium oxides with the CAMECA IMS 3f ion microprobe are similar to those described in Fahey *et al.* (1987) and Hinton (1990). All REE patterns are chondrites normalized (Anders and Grevesse 1989; Evensen *et al.* 1978; McDonough and Sun 1988).

### III. Results

#### 1. Mineral succession in the Pen Ar Ran deposit

The features observed in the Pen Ar Ran deposit show small variations, and the enclosing porphyroids of the mineralizations are a homogeneous series, blastomylonitic, characterized by the quartzic-phyllitic matrix and isogranular feldspar beds association (Cathelineau, 1982). These levels are affected by shear movements. The mineral succession begins with a comb of idiomorphic quartz crystals, growing on the wall rock fracture represented here by the porphyroids (Fig. 5, 6, and 7a). Two samples have been selected for SEM on ion microprobe analyses: PAR 1 and PAR 2. In the PAR 1 sample, the quartz crystals are coated by a 2 mm thick band of pitchblende spherules (Fig. 5, 6, and 7a). An at least one cm thick band of pitchblende is deposited symmetrically on the other side of the fracture, separated of the first thin band by 1 mm of sulphides. In the PAR 2 sample (Fig. 7b, 8), a thinner band of pitchblende is deposited on a quartz comb and is altered at its margin. The second band of pitchblende (several cm thick) is deposited directly on the first one.

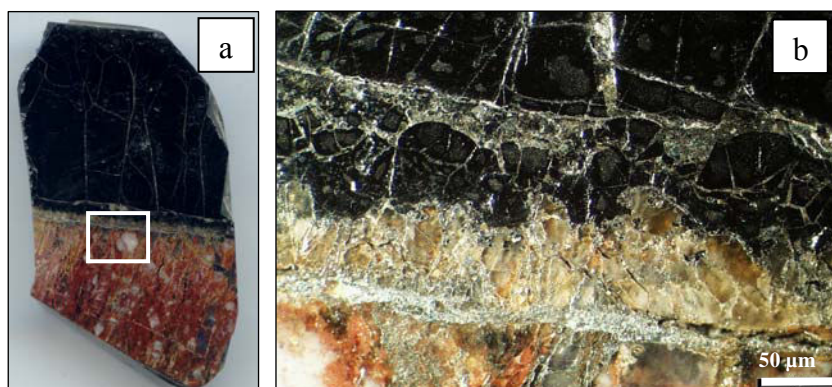


Figure 5: PAR 1 macroscopic photos of (a) set of the sample with the massive uranium oxide, the band crystallized by quartz and the host-rock granite; (b) increase in the binocular magnifying glass of the band crystallized by quartz in contact with the first thin band of pitchblende, separated of the massive band by sulphides.



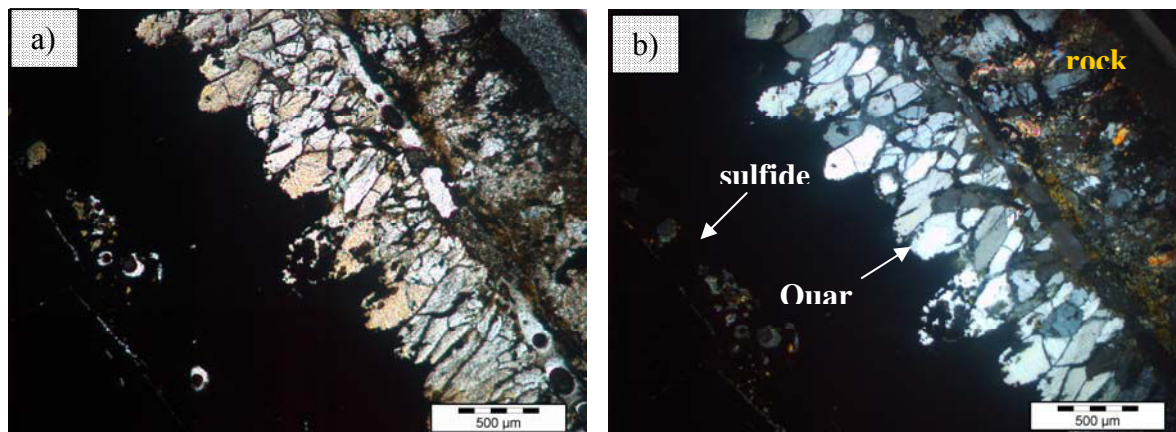


Figure 6: Sample PAR-1, quartz on the border of the host-rock. On these quartz crystals pushed a fine band of pitchblende a) reflected light; b) transmitted light.

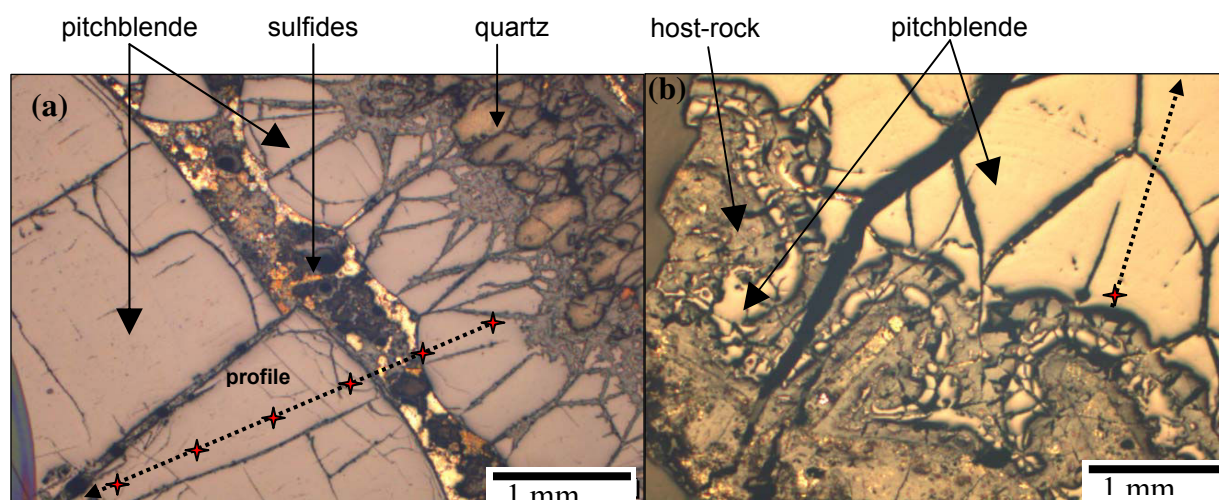


Figure 7: Microscope image of the samples of (a) the thin section PAR-1 and (b) the polished section PAR-2 from the Pen Ar Ran deposit. Stars represent the points of measurement.

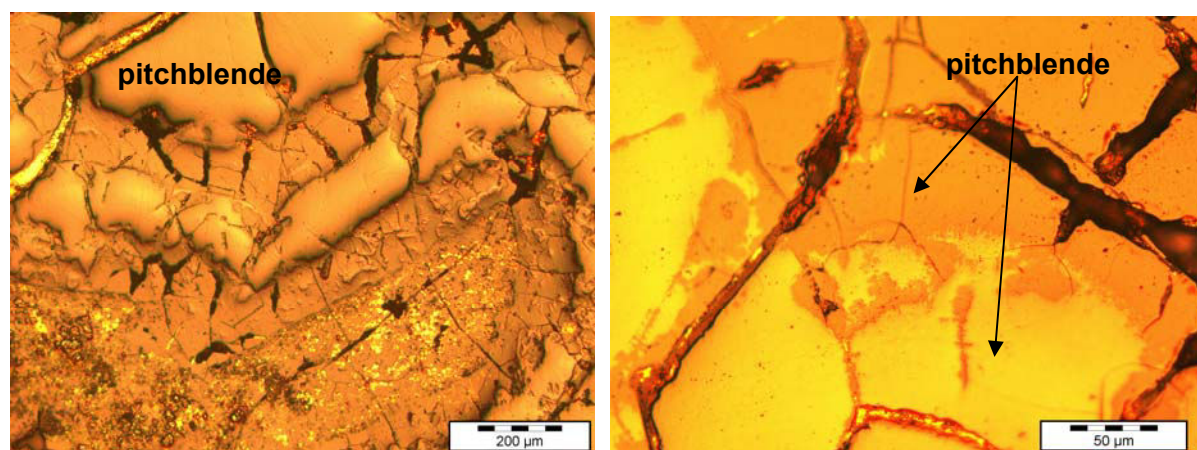


Figure 8: Border heterogeneities on the sample PAR-2.

## 2. Major element composition of the uranium oxides

### The first pitchblende generation

The fine band of pitchblende is deposited on the quartz comb. This alteration observed in reflected light is indicated by high Ca content (~7.5 wt% CaO). In contrast, Si and Fe contents (characteristic elements of alteration) are quite low: <1 wt% oxide (Table 1). This pitchblende is rich in U (~84.7 wt% UO<sub>2</sub>), but the Pb mean content is not very high (~3 wt% PbO) which induced a chemical age of **288 ± 43 Ma**, lower than the isotopic age of the uranium oxide indicating a possible radiogenic lead loss after deposition.

Table 1: Average results of various analyses performed on the fine pitchblende band of the samples PAR 1 and PAR 2. S, Y, Mo and Zr contents are below the detection limit of the electronic microprobe. Results are given in percent oxide.

analysis	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	PbO	ThO <sub>2</sub>	Total	AGES (Ma)
PAR 2	0.127	1.324	0.599	0.387	85.139	1.573	0.053	1.061	1.994	<d.l.	92.823	250
PAR 1	0.077	0.988	<d.l.	<d.l.	85.444	7.23	0.031	1.066	2.803	<d.l.	97.64	240
	0.014	1.166	0.087	0.105	84.764	7.486	0.033	1.213	3.256	0.113	98.295	280
	0.057	1.185	<d.l.	0.044	84.607	8.095	<d.l.	1.006	3.37	<d.l.	98.611	290
	0.062	0.887	0.242	<d.l.	83.962	9.555	0.011	0.332	2.835	<d.l.	97.973	250
	0.065	0.685	0.097	0.095	85.966	8.502	0.011	0.694	3.429	<d.l.	99.824	290
PAR 1	0.064	0.668	<d.l.	<d.l.	84.014	7.737	<d.l.	1.207	3.081	<d.l.	96.819	275
	0.082	0.644	<d.l.	<d.l.	84.568	6.947	<d.l.	1.12	3.191	<d.l.	96.67	380
	0.112	0.671	<d.l.	<d.l.	84.253	7.122	<d.l.	1.11	3.253	<d.l.	96.621	290
	0.061	0.709	<d.l.	<d.l.	84.35	7.719	<d.l.	0.871	3.066	<d.l.	97.229	265
	0.087	0.557	0.528	<d.l.	84.788	7.504	<d.l.	0.868	3.204	<d.l.	97.579	380
	<d.l.	0.537	<d.l.	<d.l.	85.797	7.302	<d.l.	0.548	2.991	<d.l.	97.483	260
	0.056	0.597	<d.l.	<d.l.	83.889	8.937	<d.l.	<d.l.	3.264	<d.l.	97.147	290
	<d.l.	0.508	<d.l.	<d.l.	83.804	8.953	<d.l.	<d.l.	3.28	<d.l.	96.843	290
mean	0.062	0.795	0.111	0.045	84.667	7.476	0.010	0.792	3.072	0.008	97.254	288
ecart-type	0.037	0.268	0.204	0.105	0.700	1.872	0.017	0.420	0.361	0.030	1.547	43

### The second massive uranium oxide generation

The large spherulitic band (Fig. 7a) presents moderately variable Pb contents (3.4 to 4.7 wt% PbO means, Table 2) corresponding to average chemical ages between  $301 \pm 17$  and  $429 \pm 99$  Ma. In general, ages are higher than the isotopic age ( $320 \pm 9$  Ma, Holliger, 1992), indicating either common lead deposition with uranium or radiogenic lead enrichment after deposition. U contents are high (77.8 to 84.4 wt% UO<sub>2</sub> means) although quite lower than in the fine band seen above. Ca contents are elevated and quite higher than in the fine band (7.3 to 8.5 wt% CaO means). Other elements of alteration (Si, Fe, Al) and P, S have very low contents (<1 wt% oxide).

Table 2: Average results of various analyses sessions performed on the large uranium oxide band of the samples PAR 1 and PAR 2. Results are given in percent oxide.

analysis number	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	PbO	Total	AGES (Ma)
PAR-1 second means	<d.l.	0.995	0.239	0.138	84.445	8.492	<d.l.	0.419	3.420	97.789	301
massive bande ecart-types	<d.l.	0.107	<d.l.	<d.l.	1.205	1.181	<d.l.	0.153	0.199	0.872	17

analysis	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	ZrO <sub>2</sub>	PbO	Total	AGES (Ma)
PAR-1 2006 mean	0.117	1.128	0.187	0.084	77.789	7.667	0.015	0.277	0.114	4.613	92.254	429
ecart-type	0.697	0.17	0.228	0.157	2.821	1.757	0.012	0.395	0.411	1.159	3.001	99
PAR-1 2005 mean	0.055	1.18	0.096	0.0756	83.831	7.342	0.018	0.274	0.071	4.648	97.862	405
ecart-type	0.046	0.188	0.135	0.133	1.247	1.261	0.012	0.299	0.154	1.149	1.232	95
PAR-2 2004 mean	0.734	0.998	<d.l.	0.663	80.854	7.755	<d.l.	0.459	<d.l.	4.751	94.767	405
ecart-type	0.751	0.135	<d.l.	0.739	1.27	0.837	<d.l.	0.224	<d.l.	1.054	0.884	91
PAR-2 2005 mean	0.053	1.168	0.101	0.074	83.772	7.528	0.017	0.258	0.068	4.605	97.908	401
ecart-type	0.045	0.183	0.132	0.131	1.201	1.334	0.012	0.292	0.152	1.094	1.191	91
PAR 1 2005p mean	0.114	0.624	0.157	0.019	82.555	8.062	<d.l.	0.131	0.002	4.011	96.233	359
ecart-type	0.427	0.4	0.348	0.049	2.934	1.505	<d.l.	0.371	0.023	0.769	1.34	61

One point corresponds to a highly altered part of this uranium oxide, with much lower Pb content (~0.7 wt % PbO) and partly present as galena (~0.17 wt % SO<sub>2</sub>), much lower Ca content (~1.7 wt % CaO) and higher Fe (~1.2 wt % FeO) and P (~0.5 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) contents, but with no coffinitization as Si is remaining at a low and nearly constant value (Table 3).

Table 3: Results of a highly altered area analyse, give in in percent oxide.

analysis	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	SO	CaO	Total
PAR 2- altered area	0.11	0.532	0.85	1.206	0.7	88.511	<d.l.	0.169	1.658	94

### Chemical ages of the uranium oxides

The variations of calculated chemical ages along the profiles are presented in Figures 9 and 10 for the samples PAR 1 and PAR 2.

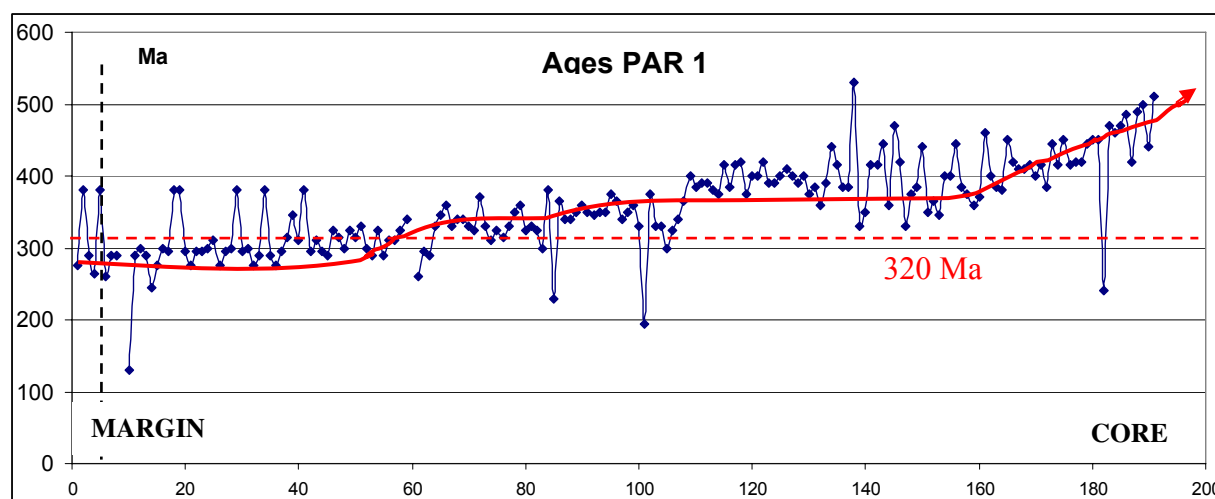


Figure 9: Age profile from the border to the core of the sample PAR 1 from Pen Ar Ran. The dotted line separates a first part corresponding to the fine band area (p1) and a second part corresponding to the large band area.

Ages along the PAR 1 profile (Fig. 9) are heterogeneous at small scale, but globally they increase from the margin to the core of the sample. Close to the margin, the chemical ages are below the  $320 \pm 9$  Ma isotopic U-Pb dating (Holliger, 1992), and then they increase progressively to more than 500 Ma. This increase probably results from the radiogenic lead formation, more preserved in the core of the mineral and probably lost to an increasing extent close to the margin, as on the first as the large band of pitchblende.

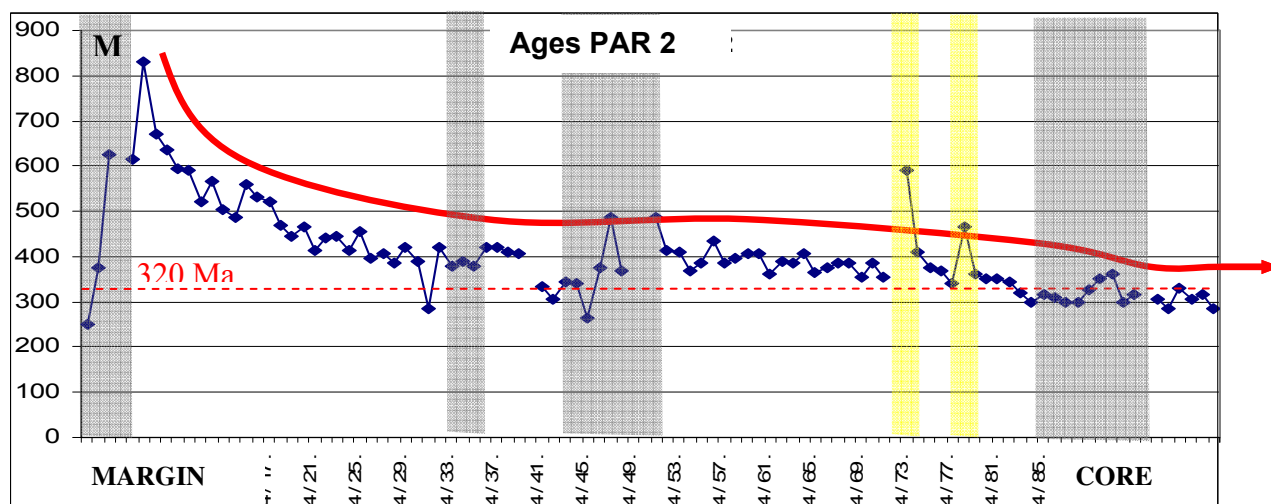


Figure 10: Age profile from the border to the core of the sample PAR-2 from Pen Ar Ran.

Ages are heterogeneous at the margin of the sample PAR 2 (Fig. 10), followed by a weak but continuous decrease of the chemical age until the core. The chemical ages are too high with respect to the  $320 \pm 9$  Ma (Holliger, 1992) obtained from isotopic U-Pb dating.

The ages increase until more than 800 Ma at the margin of the sample, and then they decrease progressively to less than 320 Ma, the isotopic age of the sample. The higher ages most probably result from simultaneous deposition of common lead together with uranium as suggested by the reverse correlation between Pb and Ca observed in the first part of the analytical profile in Figure 12. The galena bearing zones (in yellow) give anomalously high chemical ages and the altered zones (in grey) tend to show more variable chemical ages in relation with lead redistribution.

### Comparison between the uranium oxide generations

Profiles from the basis of the thin band (p1) to the upper part of the thicker band (p2) correspond to the progressive growth of the uranium oxides through time.

The thin pitchblende band presents a more heterogeneous composition compared to the thicker one, in accordance with the microscopic observations, which show a decrease of the pitchblende reflectivity at the margin of the spherules. Ca contents show a slight increase of

concentration from p1 to p2, which may be related to increasing Ca incorporation during progressive growth. Compared to p1, p2 has slightly higher contents in Ca, Si and Pb (~9.7 vs. ~8.1 wt% CaO, ~1 vs. ~0.9 wt% SiO<sub>2</sub>, ~3.3 vs. ~3.1 wt% PbO), but slightly lower Fe contents (~0.1 vs. ~0.8 wt% FeO) (Fig. 11). Calculated chemical ages are close for both profiles: 270 ±23 Ma for p1 and 293 ±28 Ma for p2. These ages are lower than the U/Pb isotopic age of 320 ±9 Ma (Holliger, 1992), indicating that part of the radiogenic lead has been lost (for this age the PbO content should be 3.7 wt%).

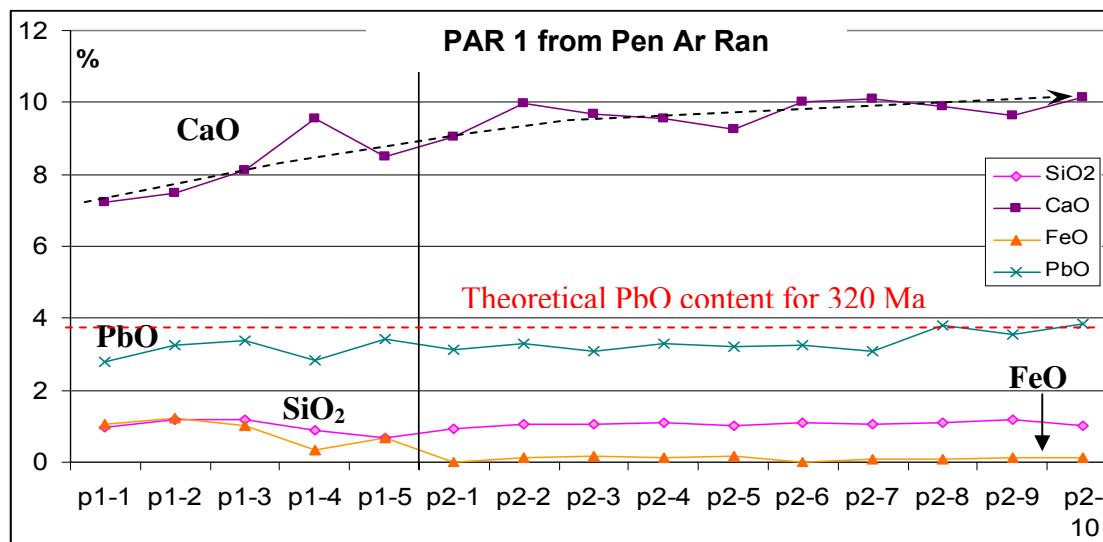


Figure 11: Variations of the element concentrations along the p1 (fine band) and p2 (large band) profiles of the sample PAR-1 (the spacing between the analytical points is 140  $\mu\text{m}$  for p1 and 360  $\mu\text{m}$  for p2).

The thin band (p1) in Figure 11 shows the lowest and more variable CaO contents as well as the quite lowest PbO contents; the second part of the profile (p2) is more homogeneous. The Fe and P contents are close to the detection limit of the microprobe, except in the thin band where higher and variable Fe contents are observed.

Si contents remain relatively constant at  $1.1 \pm 0.2$  wt% SiO<sub>2</sub> all over the profile p1 + p2.



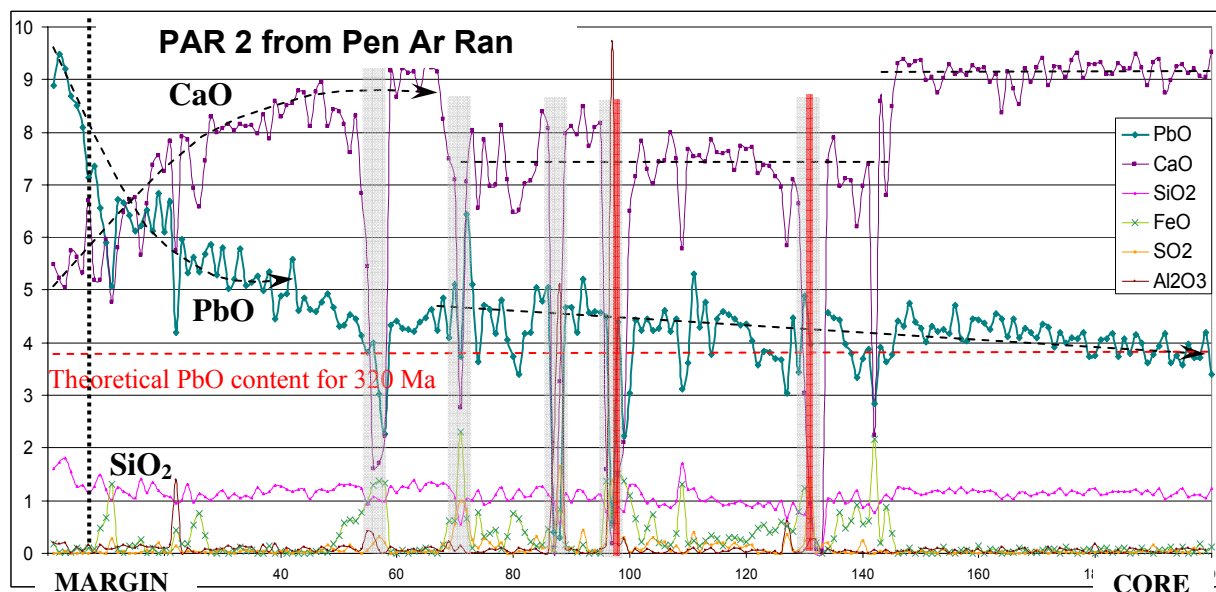


Figure 12: Variations of the element concentrations along a profile in the PAR-2 sample (the spacing between the analytical points is about 30  $\mu\text{m}$ ). Grey bands correspond to large altered domains (possibly related to fractures) where both Ca and Pb are depleted whereas Fe content increases. Red bands correspond to micrometric galena inclusions. The dotted line separates a first part corresponding to the thin band area and a second part corresponding to the large band area.

Figure 12 shows a complex evolution from the border to the core of the sample. Over large parts of the profile the concentrations vary progressively with second order variations ( $\pm$  a few percents), on more limited parts. In the first third of the profile Ca contents increase progressively from less than 2 wt% up to more than 9 wt% CaO whereas Pb contents decrease correlatively from more than 9.6 wt% to about 4.6 wt% PbO. In the second part of the profile, corresponding to the large band area, Ca contents remain relatively constant whereas Pb contents decrease regularly.

Two major types of composition disturbance are observed along the profile:

- Pb peaks, associated with S peaks (being up to 1 wt%) and Ca low content, which correspond to galena inclusions.
- Pb low content, associated with Ca low content and mainly an increase of iron contents, which correspond to altered zoned probably related to microfractures.

### 3. Nanometer scale lead distribution

#### 3.1. TEM experimental

A thin band was taken on natural uranium oxide by digging of the sample with a gallium ion source, under vacuum, in a Philips FIB 200 Transmission Electron Microscope (TEM) in Focused Ion Beam (FIB), microscope equipped with an ion gun. The uranium oxide thin band

measured 15 x 5  $\mu\text{m}$  and approximately 100 nanometers thickness. As soon as possible, this thin band was made perpendicular to a microscopic crack and parallel to the mineral growth axis, in order to recut possible growth areas. The High Resolution Transmission Electron Microscope of the CP2M, JEOL JEM 2010F URP22 (Marseille), is equipped with two chemical analysis techniques: X-rays EDS-KeveX and ELS-Gatan Imaging Filter, were used for observations.

### 3.2. Results

Leadrich segregations, well crystallized (40 to 70 nm), are preferentially observed in the layers boundaries on TEM images and by EDS analyses (Fig.13, image 1). This lead can be Pb or PbO (oxygen can not be measured), PbS being quite unlikely (Pb and S are not correlated and the S contents are too weak). These lead segregations appear very bright and are preferentially observed in the uraniferous matrix layer boundaries showing different crystallographic characteristics. In contrast, despite high Ca contents no calcium phase was observed.

The corpuscle observed on the image 2 (Fig.13) shows more complex structure: the lead segregations (in bright) include probably uranium oxides darker segregations.

The uranium oxides corpuscles (Fig.14, images 3 and 4) seem to have better defined and regular atomic structure than the lead segregation surrounding.

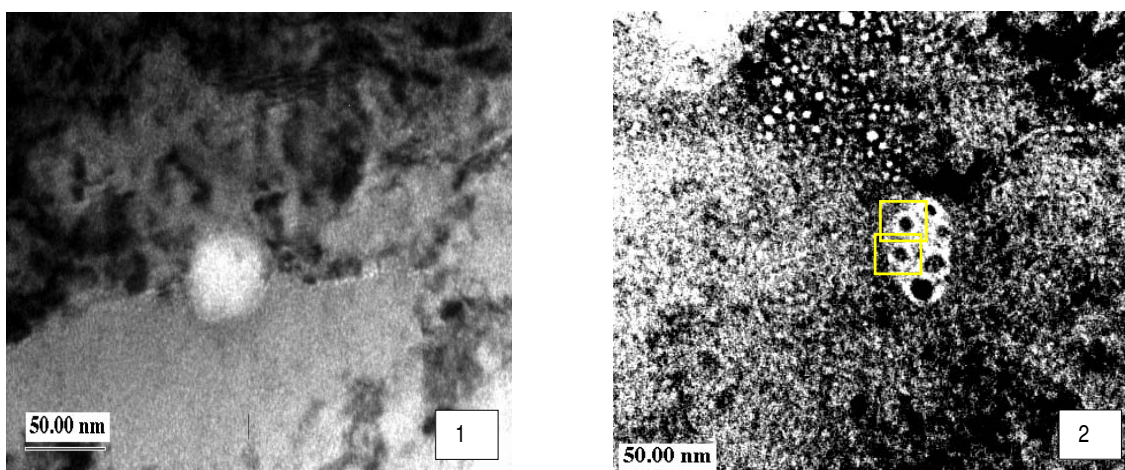


Figure 13: Lead rich segregations in the uranium oxide (size > 40 nm, image 1). Complex lead and uranium oxides rich segregations within uranium oxides matrix (image 2). Squares localize Figure 14.

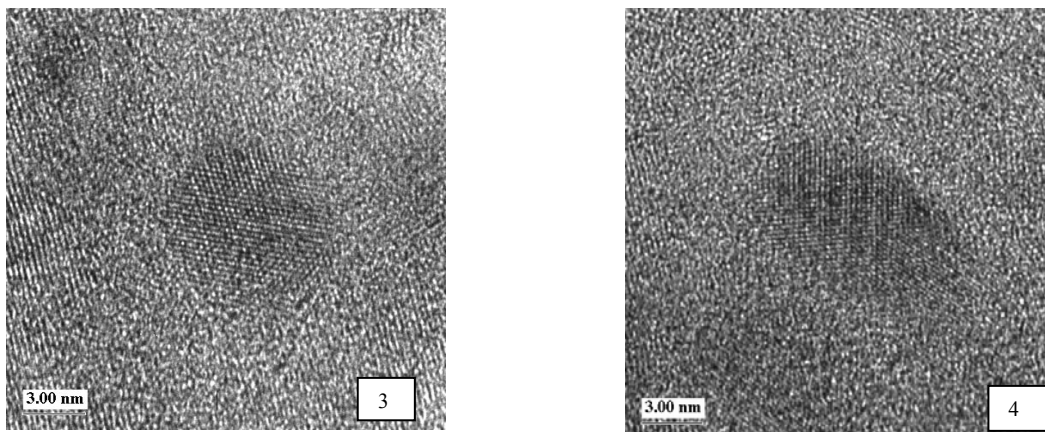


Figure 14: Detail of (supposed) uranium oxides corpuscles, included in the lead segregation of the image 2.

Next, the sample underwent a longer heating stage of 45 min at 1300°C. It still has polycrystalline structure, but no lead rich segregation was observed or shown by X-ray patterns (absence of the characteristic lead ray peaks): this can be explained by the lead sublimation temperature at 900°C.

#### 4. Rare Earth Elements

##### 4.1. The uranium oxides

###### a) The first pitchblende generation

Five points close to the quartz comb were measured through a pitchblende crystal of the fine thin in sample PAR 1: REE patterns obtained are presented Figure 16, measured points are located on the sample in Figure 17. The REE patterns obtained are very different from those of the large band: they are closed to these of vein-type deposit (such as Beaverlodge or Kruth) with similar abundances, which are characterized by a continuously decreasing abundance from LREE to HREE (here about two orders of magnitude), with a very small Eu negative anomaly. Global abundance calculations are presented in Table 4.

We can observe from these REE global abundance calculations results that the thin band of uranium oxides, the late generation, has higher LREE abundance than the large band (the earlier generation):  $3.76 \Sigma \text{LREE}/\text{Y}$  against  $1.44 \Sigma \text{LREE}/\text{Y}$ . HREE are close for the two areas:  $5.35 \Sigma \text{HREE}/\text{Y}$  and  $6.21 \Sigma \text{HREE}/\text{Y}$ .



Table 4: Global abundance calculations for the light and heavy REE for both pitchblende bands. The results are yttrium normalized.

PAR 1		$\Sigma$ LREE/Y	$\Sigma$ HREE/Y
fine band	1	2,74E+01	5,91E-01
	2	2,33E+01	2,14E+00
	3	7,16E+01	1,59E+01
	4	2,82E+01	2,73E+00
mean		3,76E+01	5,35E+00
large band	5	2,33E+01	1,72E+00
	6	1,25E+01	2,59E+00
	7	6,89E+00	4,92E+00
	8	1,87E+01	3,09E+00
	9	1,02E+01	1,32E+01
	10	1,47E+01	1,17E+01
mean		1,44E+01	6,21E+00

$\Sigma$ LREE = La+Ce+Pr+Nd  
 $\Sigma$ HREE = Tb+Dy+Ho+Tm+Yb+Lu

On the REE patterns we observe that the Eu negative anomaly increases from the earlier (large band) to the late (thin band) growing areas. The fractionation is regular and significative from La to Lu ( $Nd_N/Tm_N \sim 4.9$ ), and present a shape similar to vein-type deposits. This fractionation decreases during the growing associated with a decreases in LREE and with sub-constant HREE contents.

#### b) The second uranium oxide generation

First, we observe the good reproducibility of the REE patterns obtained for the large band of the samples PAR 1 and PAR 2 from the Pen Ar Ran uranium oxides (Fig. 15, 16): it is consistent with the homogeneity of the uranium oxides observed in optical microscopy and in BSEM images.

Both the REE patterns show a fractionation from LREE to HREE ( $Nd_N/Tm_N \sim 1.5$  for the patterns Figure 15 and  $Nd_N/Tm_N \sim 1.1$  for the patterns Figure 16), however with a strong positive anomaly for the samarium, europium and gadolinium. They present a shape similar to that observed in the volcanic-type Streltsovkoje deposit (Fig. 15) and close abundances, despite of a LREE enrichment of about one order of magnitude for the Pen Ar Ran patterns. The REE patterns shown in Figure 16 indicate an enrichment for the LREE in the margin, decreasing towards the core of the mineral.

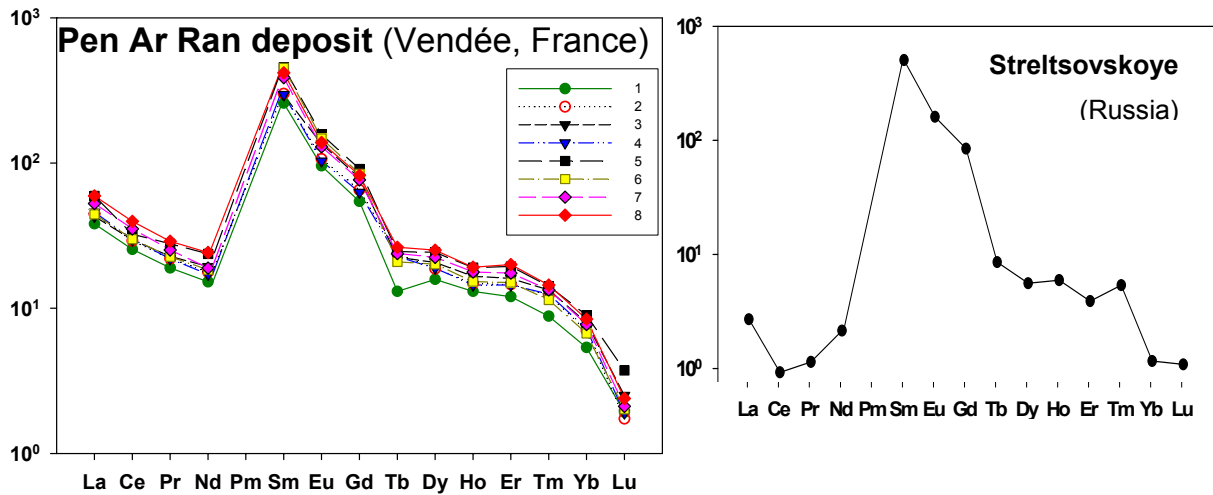


Figure 15: Chondrite-normalized REE patterns of uraninites from sample PAR 2 of the Pen Ar Ran (Vendée, France) and the volcanic-type Streltsovskoye deposits (Transbaikalia, Russia).

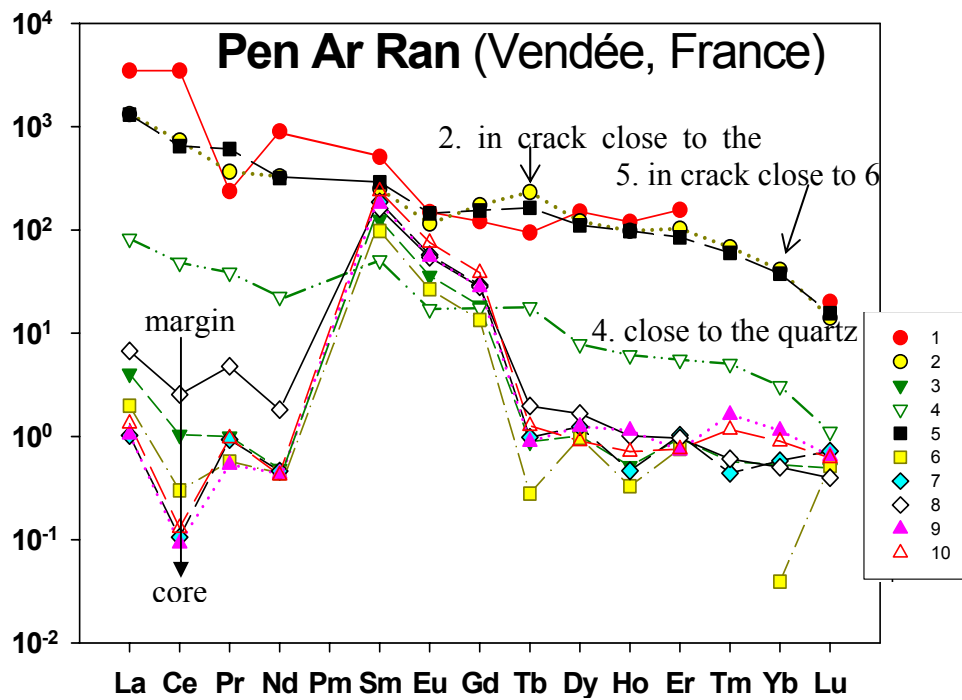


Figure 16: Chondrite-normalized REE patterns of uraninites from sample PAR 1 of the Pen Ar Ran deposit (Vendée, France). The five first points were made on the thin band on pitchblende, the others on the large band.

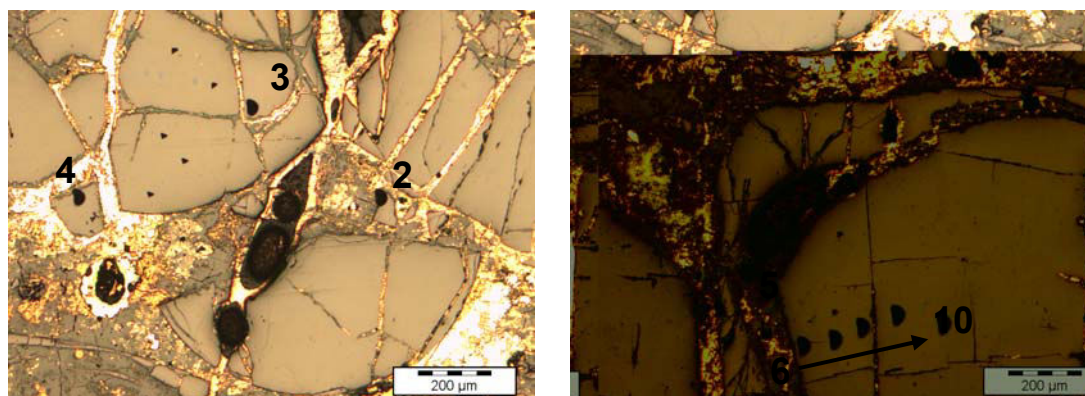


Figure 17: Optical images of the PAR 1 REE analyses spots (the first point does not appear in these photos).

#### 4.2. The granites and enclosing rocks:

The REE study in the Guérande Granite allowed on one hand to support the general evolution and on the other hand to give information about the genesis of this granite (Ouddou, 1984). According to Treuil *et al.* (1979), Lanthanides get rich preferentially in granitoid type acidic magmas (incompatible character). In addition, light REE get enriched in the melt compared to heavy REE. During alteration, REE are less mobile and less sensible to metamorphic events, so they keep the magmatic signature.

Ouddou (1984) showed by ICP studies that the Guérande-Le Croisic granites become poorer in REE from the fine grained facies (less differentiated granites) to the coarse facies (the most differentiated, Table 5), which is in addition associated with a decrease in the thorium content.

Table 5: Various La/Yb ratios showing the fractionation evolution (Ouddou, 1984).

Fine grained Granites		La/Yb = 26.24
Medium to coarse grained Granites	Type I	La/Yb = 28.24
	Type II	La/Yb = 15.92
	Type III	La/Yb = 14.25

The Guérande two micas peraluminous leucogranites present REE patterns with a strong fractionation of the LREE and HREE and a negative Eu anomaly becoming positive for the most fractionated facies. In the absence of monazite and with the presence of feldspar (Eu

trap), Eu anomaly become positive: so granites REE contents vary with the monazite abundance (Table 6).

Table 6: Summary of the average contents in Eu and its anomaly and in REE + Y for the different granites types. The monazite and apatites abundances are associated (Ouddou, 1984).

FACIES	FINE GRANITES		MEDIUM TO COARSE GRAINED GRANITES		
	CROISIC = 1.80	GUERANDE = 0.75			
Eu in ppm			1.0	0.70	0.20
Europium anomaly	0.82	1.10	1.14	1.51	1.64
REE + Y	288.02	107.62	90.97	51.70	16.80
Monazite abundance	very abundant	abundant	abundant	poor	low abundant
Apatite abundance	poor	poor	very abundant	very abundant	abundant

Thus, REE normalized patterns of the Guérande-Le Croisic granites are close to the monazite patterns which has characteristic LREE enrichment (monazite being a LREE–Th–phosphate). The Guérande-Le Croisic Eu anomaly is original (it was not previously observed in other peraluminous leucogranites). It can be explained by the feldspar fractionated crystallization: this mineral incorporates preferentially europium and induce a positive anomaly within granites, more or less masked by the synchronous monazite crystallization in fine granites. The apatite crystallization could also have contributed at the positive Eu anomaly for the most advanced facies (Arth and Handson, 1975).

## IV. Discussion

### 4.1. Variation of major element composition of the uranium oxides

Major element composition analyses (Tables 1, 2 and 3) show variations in contents through the uranium oxides minerals. Altered areas in both samples PAR 1 and PAR 2 are characterized by a decrease in lead and calcium associated with an increase in iron. In the closer part of the mineral core, major element contents are more stable: lead has abundances corresponding to the mineralization known age of 320 Ma, while the calcium is almost constant in its maximal value (about 9 %). Silica stabilizes around 1 %, and the elements characteristic of alteration become almost non-existent from the border to the core.

We can thus consider that the uranium oxide core is not significantly affected by the alteration and that we can observe its primary composition.

The increase in Ca with the mineral crystallization may indicate a calcium enrichment in the mineralizing fluid during the deposit of the uranium oxides, probably due to a change in the complexing power of this fluid, and / or a circulation through more calcium-enriched rocks.

The inversion of the age tendency through the samples PAR 1 and PAR 2 (Fig. 9 and 10) is observed between the age profiles, as it was indicated by the highest lead contents of the sample PAR 2 (superior to those corresponding to 320 Ma) with respect to PAR 1 (lower than those corresponding to 320 Ma). Indeed, the PAR 1 ages along the profile are increasing from the border to the core of the sample contrary to the PAR 2 sample. It can be attributed to the fact that they show an inverse direction of growth: for PAR 2, the massive band has grown in the same direction as the thin band, while for PAR 1 the massive band shows an inverse direction of growth with respect to the thin band.

TEM images (Fig. 13 and 14) show the polycrystalline structure of the mineral. Lead is present in corpuscles localized in the grain boundaries, but it remains to determine its form (Pb metal, PbO,...).

#### **4.2. Rare Earth Pattern signature**

The REE pattern type observed for the large band of uranium oxides has already been obtained for uranium oxides associated with acidic volcanics, such as the pitchblende from the Streltsovskoye deposit (Russia) (Fig. 15, 16).

The similarity of the REE patterns of the pitchblende from the Pen Ar Ran deposit with that from the Streltsovskoye deposit suggests a volcanic origin for the uranium in the Pen Ar Ran deposit, which thus may result from the leaching of the uranium from the Porphyroids by hydrothermal fluids. Such an interpretation also supports an acidic volcanic origin for the Porphyroids instead of a silico-clastic sedimentary origin.

This REE pattern differs from the REE patterns of uranium oxides from vein-type deposits associated to granites (such as Kruth and Beaverlodge), which are observed for the first fine band of pitchblende (Fig. 16) and are characterized by a continuously decreasing abundance from LREE to HREE with a small Eu negative anomaly.

This REE pattern difference between the two generations of uranium oxides may be due to:

- Two different mineralizing fluid circulations, one stemming from the granites, the other stemming from the volcanic formations (Porphyroids).

- The thin band was deposited from a fluid stemming from Porphyroids, then it underwent a secondary and late fluid circulation stemming from granites and which changed its REE signature.

### **4.3. Ages of the Pen Ar Ran area**

The age of the Pen Ar Ran deposit is similar to that of the Hercynian peraluminous leucogranites emplacement ( $310 \pm 20$  Ma) such as the Guérande granite located only at a few kilometers from the deposit, or closer if the granite dips to the north. The temperatures obtained on fluid inclusions from quartz associated with pitchblende are higher ( $300-350^{\circ}\text{C}$ , Cathelineau, 1982) than the temperature classically obtained for intragranitic vein-type deposits ( $100-200^{\circ}\text{C}$ ) and may correspond to the temperature reached by the surrounding metamorphic rocks during the emplacement of the Guérande peraluminous leucogranite. The closure temperature of Ar in the phengites ( $300-350^{\circ}\text{C}$ ) is similar to the temperature of uranium deposition ( $300-350^{\circ}\text{C}$ ), and the ages obtained on phengites from the Guérande leucogranites (313 Ma) are similar (within the error ranges) to the age of the leucogranite ( $310 \pm 20$  Ma) and the age of the Pen Ar Ran deposit ( $320 \pm 9$  Ma) as determined by Holliger (1992). Therefore, the Pen Ar Ran uranium deposit has not suffered any thermal event higher than about  $300^{\circ}\text{C}$  after its deposition.

So, we can admit that the uranium deposition of Pen Ar Ran is connected to the implementation of the Guérande peraluminous leucogranites, which can be related to the Upper Carboniferous regional extension.

The REE patterns, the age determinations and the temperature of the hydrothermal fluid (Cathelineau, 1982) suggests that the major deposition of uranium in the Pen Ar Ran deposit results from the leaching of the uranium from the Porphyroids by hydrothermal fluids which circulation has been induced during the contact metamorphism developed by the Guérande leucogranite magma. The boundary between the Porphyroids and the graphitic quartzitic schist has constituted a redox barrier allowing the reduction and the deposition of uranium.

## **Conclusions**

The REE patterns of the Pen Ar Ran uranium oxide are also characterized by a strong fractionation from the LREE to the HREE, but differ from the leucogranite pattern by their strong positive anomaly of La, Sm, Eu and Gd.

The REE patterns of the Pen Ar Ran uranium oxides are similar to those obtained on pitchblende from the Streltsovskoye uranium deposit (Russia) located in an ignimbritic tuff in a volcanic caldera. Such a similarity of the REE patterns of the uranium oxides between the two deposits point out the possible role of the « Porphyroids » Unit hosting the Pen Ar Ran deposit as a major uranium source for the mineralization.

The similarity of the ages between the Pen Ar Ran deposit ( $320\pm 9$  Ma), the Guérande granite emplacement ( $310\pm 20$  Ma) and the cooling below  $300-350^{\circ}\text{C}$  of the enclosing metamorphic formations (313 Ma), the relatively high temperature of the hydrothermal fluid associated with the genesis of the Pen Ar Ran deposit ( $300-350^{\circ}\text{C}$ ) and the shape of the REE patterns of the uranium oxides, suggests a derivation of the uranium from the Pen Ar Ran deposit mainly from the leaching of the "porphyroid" Unit during hydrothermal fluid circulations induced by the emplacement of the Guérande leucogranitic magmas. The boundary between the porphyroids and the graphitic quartzitic schist has represented the redox barrier allowing the reduction and the deposition of uranium.

The concordant U-Pb ages obtained by Holliger (1992), the strong homogeneity of the REE patterns of the uranium oxides point out to a simple post deposition history for the Pen Ar Ran deposit compared to other uranium deposits in the world. Moreover, Ar-Ar age data on the sericite from enclosing metamorphic rocks suggest that the Pen Ar Ran uranium deposit has not suffered any thermal event higher than about  $300^{\circ}\text{C}$  after its deposition.

REE analyses of the Guérande granite, measured by plasma-emission (ICP) at the CRPG laboratory in Nancy, are available in the unpublished thesis of Ouddou (1984). The fine grained granites appear to be the less differentiated and show a strong fractionation of their patterns normalized to the chondrites.

The porphyric lavas seem to have more alkaline composition than the tuffs. The MORB-normalized spidergrams (Pearce and Parkinson, 1993) are characteristic of calc-alkaline suites and indicate that the magmas were generated in an active continental margin environment. It is to note that undeformed porphyritic lavas of the same age as the main Porphyroid unit and genetically associated with them occur below the main Porphyroid unit.

## References

- ANDERS E. and GREVESSE N. 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 197-214.
- ARTH J.G. and HANDSON G.N. 1975. Geochemistry and origin of the early Precambrian Ouest of north eastern Minnesota. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, v. 39, p.325.
- BONHOURE J., KISTER P., CUNEY M., DELOULE E. 2007. Methodology for REE analyses of uranium oxides by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 26 p.
- BROUAND M. and CUNEY M. 2004. IMS 3F ion microprobe U/Pb isotopic dating of uranium oxides from the Alho and Luthi uranium showings (Finland): COGEMA internal report, 22 p.
- BURG J.P., IGLESIAS M., LAURENT Ph., MATTE Ph., and RIBEIRO A. 1981. Variscan intracontinental deformation: The Coimbra—Cordoba shear zone (SW Iberian Peninsula). *Tectonophysics*, v. 78, Issues 1-4, p. 161-177.
- CATHELINÉAU M. 1982. Les gisements d'uranium lies spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. *Mémoires*, 375 p.
- EVENSEN N. M., HAMILTON P. J., and O'NIONS R. K. 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, Issue 8, p. 1199-1212.
- FAHEY A.J., GOSWAMI J.N., McKEEGAN K.D. and ZINNER E. 1987. <sup>26</sup>Al, <sup>244</sup>Pu, <sup>50</sup>Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 329-350.
- FRYER B.J., and TAYLOR R.P. 1987. Rare-earth element distributions in uraninites: implication for ore genesis: *Chemical Geology*, v. 63, p. 101-108.
- GOLUBEV V.N., CHERNYSHEV I.V., VELICHKIN V.I., CUNEY M., POTY B. 2002. Isotopic constraints on the age at the Schlemma-Alberoda uranium deposit (Erzgebirge): Uranium deposit: from their genesis to their environment aspects. *Proceeding of the international workshop, Prague 2002*, p. 57-60.
- HINTON R. W. 1990. Ion microprobe trace-element analysis of silicates: Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology*, v. 83, Issues 1-2, p. 11-25
- HOLLIGER Ph. 1992. SIMS isotope analysis of U and Pb in uranium oxides: Geological and nuclear applications: in *SIMS VIII*, ed. J. Wiley and sons, p. 719-721.
- HOLLIGER Ph., CATHELINÉAU M. 1988. In situ U-Pb age determination by secondary ion mass spectrometry: *Chemical Geology*, v. 70, Issues 1-2, p. 173.
- HORIE K., HIDAHA H. and GAUTHIER-LAFAYE F. 2004. Isotopic evidence for trapped fissiogenic REE and nucleogenic Pu in apatite and Pb evolution at the Oklo natural reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 115-125.
- IRBER W. 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 63, No.3/4, p. 489-508.
- LE HEBEL F. 2002. Déformation continentale et histoire des fluides au cours d'un cycle subduction, exhumation, extension. Exemple des Porphyroïdes sud-armoricains. Unpub. Thesis, Rennes I, p. 25-60.
- MATTE Ph. 1986. Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics*, v. 126, Issues 2-4, p. 329-332.



- McLENNAN S. M. 1994. Rare Earth element geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 58, No.9, p. 2025-2033.
- MONECKE T., KEMPE U., and MONECKE J. 2003. Comment on the paper "W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan" By Y. Takahashi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa, and H. Shimizu. *Chemical Geology* 202, p.183-184.
- OUDDOU D. 1984. Le massif de Guérande-Le Croisic (Loire Atlantique) : caractérisation géochimique et minéralogique de l'évolution magmatique. Comportement de l'uranium et du thorium. Unpub. Thesis, INPL-CREGU Nancy.
- PAGEL M., PINTE G., and ROTACH-TOULHOAT N. 1987. The rare earth elements in natural uranium oxides, Monograph Series on Mineral Deposits, Volume 27: Berlin-Stuttgart, Gebruder Borntraeger, p. 81-85.
- PEARCE J.A., and PARKINSON I.J. 1993. Trace element models for mantle melting: application to volcanic arc petrogenesis. *Magmatic processes and plate tectonics*, p. 373-403.
- SHANNON R.D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides: *Acta Crystallographica*, v. 32, p. 751-767.
- McDONOUGH W.F., SUN, S.S. 1988. A primitive mantle composition from xenoliths: *Chemical Geology*, v. 70, Issues 1-2, p. 12.
- TAKAHASHI Y., YOSHIDA H., SATO N., HAMA K., YUSA Y., SHIMIZU H. 2002. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology* 184, p.311-335.
- TAKAHASHI Y., AMANO K., HAMA K., MIZUNO T., YOSHIDA H. and SHIMIZU H. 2003. Reply to the comment by T.Monecke,Ulf Kempe, Jochen Monecke on "W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan". *Chemical Geology* 202, p.185-189.
- TREUIL M., JORON J.L., JAFFREZIC H., VILLEMENT B., and CALAS, G. 1979. Géochimie des éléments hygromagmaphiles, coefficient de partage minéraux-liquides et propriétés structurales de ces éléments dans les liquides magmatiques. *Bull. Mineral.* 102, p. 402-409.
- VALOIS J.P. 1975. Les formations métamorphiques de Penaran (presqu'île de Guérande, Loire-Atlantique) et leur minéralisation uranifère. Thèse 3è cycle, Nancy, 136p.
- VIDAL Ph. 1973. Premières données géochronologiques sur les granites hercyniens du sud du massif armoricain. *Bull. Soc. Geol. F(7) XV*, p.239-245.



## 2.3. Le gisement de Dornot (Mongolie)

### 2.3.1. Géologie

Le gisement uranifère de Dornot se situe dans une dépression volcano-tectonique localisée au Nord-Est de la Mongolie (Golubev *et al.*, 2002) (Fig. 17), localisée en périphérie de la plateforme Manchoue – Chinoise. Cette plateforme s'est développée sous forme d'un massif durant le Protérozoïque supérieur, puis lors du Mésozoïque supérieur la formation d'une structure de caldeira est apparue du fait d'une réactivation tectono-magmatique du bloc Nord-Choybalsan relatif à la zone litho-tectonique Kerulen du domaine tectonique de Kerulen–Argun (Petrov *et al.*, 2003 ; Mironov, 2006). Le gisement de Dornot se localise au sud du gisement de Streltsovkoïe le long de la même structure d'effondrement. Les roches les plus anciennes de la plateforme sont de schistes cristallins, des amphibolites et divers gneiss métamorphisés probablement dans le faciès des granulites. Les roches volcaniques appartiennent à la série basalte-rhyolite (Mironov, 2006) (Fig. 18).

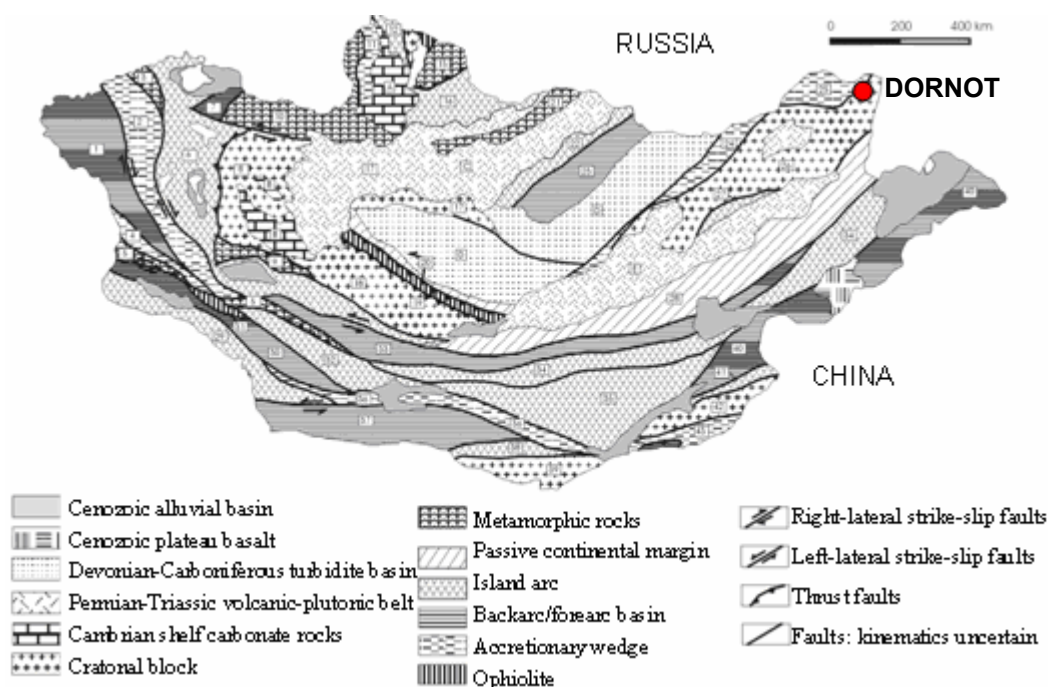


Figure 17 : Localisation de la caldeira de Dornot, au Nord-Est de la Mongolie, d'après D. Cunningham ([www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html](http://www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html)).

Du Jurassique inférieur au Crétacé inférieur se sont succédés trois épisodes volcaniques, séparés par des intervalles de sédimentation (de 170 à 138 Ma) : une première succession basaltes-trachyandésites-dacites puis une succession rhyolites-rhyolites alcalines et enfin une succession trachyandésitique (Fig. 18). A la base de cette formation se trouve une unité de pillow lavas massive (500m) contenant un des corps minéralisés et

associée à quelques expressions plus acides telles que dacites, rhyodacites, rhyolites. Les basaltes à olivines massifs sus-jacents sont interprétés comme ayant formé une barrière structuro-géochimique imperméable pour les solutions uranifères. L'altération à carbonate-mica-K a été datée à 141-143 Ma par datation K-Ar, tandis que le gisement en uranium a donné un âge isotopique U-Pb de **136-138 ± 3 Ma** sur les oxydes d'uranium (Golubev *et al.*, 1994 ; Petrov *et al.*, 2003).

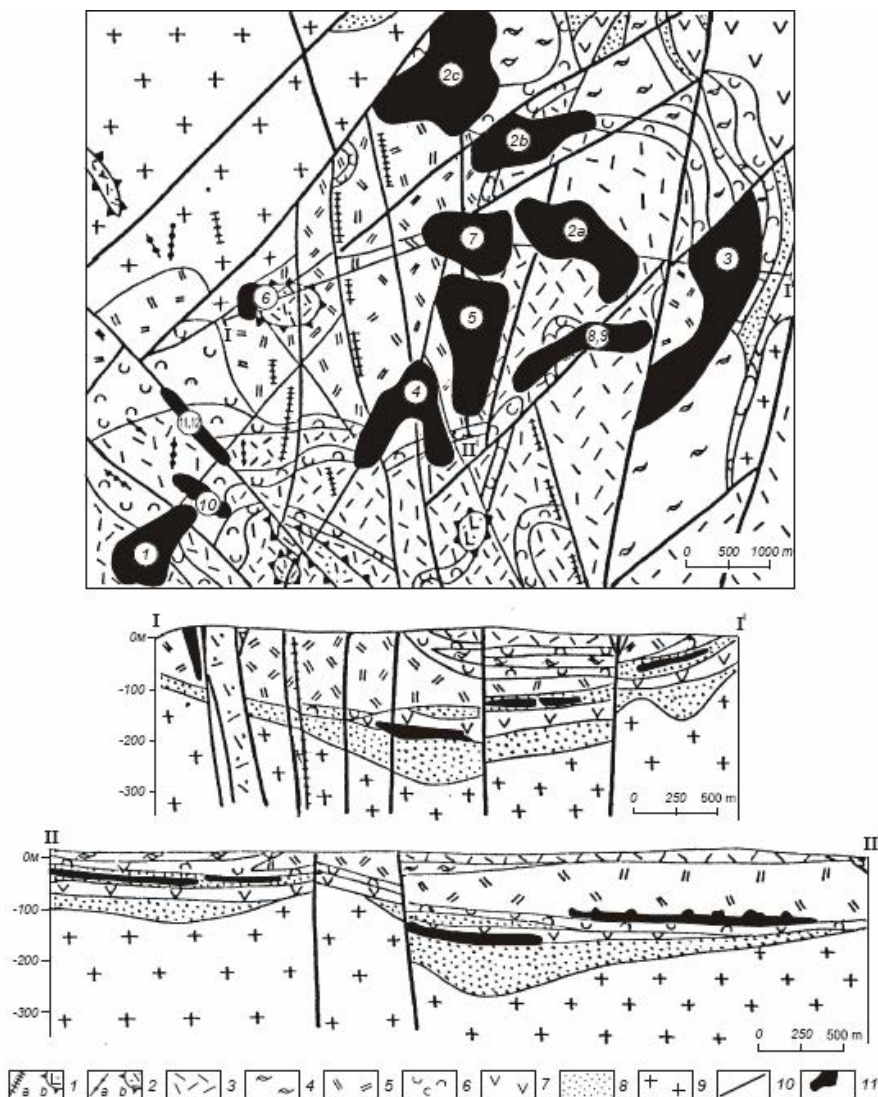


Figure 18 : Coupe géologique du gisement de Dornot, d'après Mironov *et al.* (1994).  
 (1–8) roches volcaniques et sédimentaires mésozoïques sup.: (1) andésite basaltique (a) dikes et (b) extrusions; (2) rhyolite (a) dikes et (b) extrusions; (3) porphyre à feldspaths; (4) ignimbrite; (5) rhyolite; (6) tuff rhyolitique; (7) andésite basaltique; (8) grès, siltstone, conglomérat, et tuff, (9) granodiorite paléozoïque inf.; (10) failles majeures; (11) minéralisations.

La forte activité magmatique de la structure volcano-tectonique de Dornot a donné naissance à plusieurs systèmes hydrothermaux qui se sont succédés dans le temps et ont conduit à diverses minéralisations. Quatre types de minéralisations uranifères sont

observées (Petrov *et al.*, 2003) : (1) pechblende-coffinite, (2) titanate-pechblende-coffinite, (3) titanate-coffinite et (4) coffinite-anatase disséminée. La minéralisation est concentrée dans les roches volcano-sédimentaires cimentées dans l'unité de pillow lavas, au-dessus de la zone de dislocation tectonique.

### 2.3.2. Analyses des roches totales

La plupart des minéralisations uranifères se trouvent dans les basaltes et représentent des ressources de 33 000 t U (Fig. 19). Toutes les roches ont une composition peralumineuse à métalumineuse et sont fortement altérées. Cependant, les études réalisées sur les inclusions magmatiques des rhyolites, reflétant les liquides résiduels (Chemillac, 2004, thèse) ont montré qu'elles ont une composition principalement peralcaline comme pour les rhyolites de la caldeira de Streltsovkoje (Chabiron *et al.*, 2001). La nature peralumineuse des roches est l'expression d'une altération hydrothermale des roches se traduisant principalement par une perte des alcalins (Fig. 20).

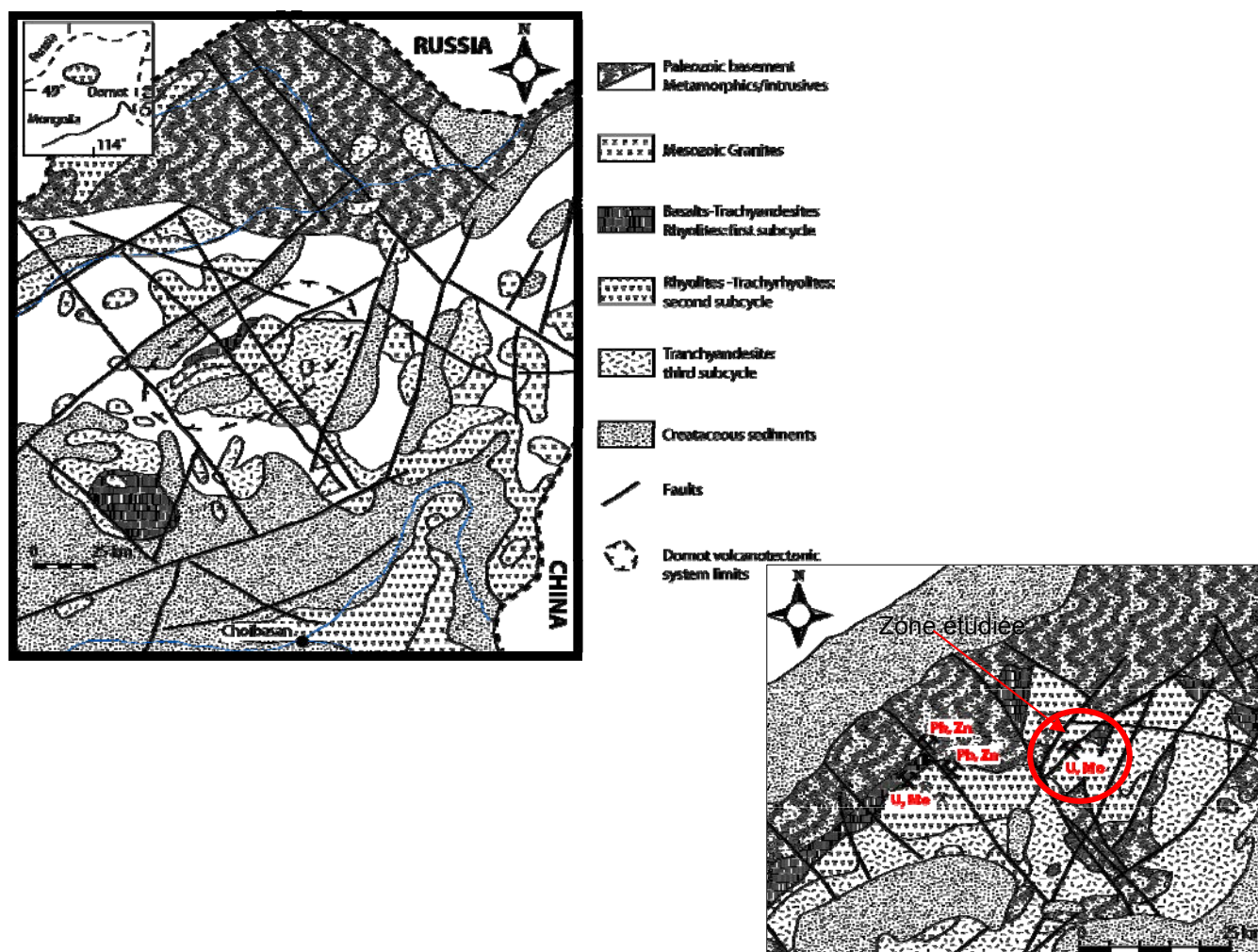


Figure 19 : Carte géologique de la structure de la caldeira de Dornot.

<b>Stades</b>	<b>Minéralogie</b>	<b>Minéralisations</b>	<b>Âges</b>
Minéralisations primaires		de type pegmatites, skarns à magnétite, et greisens à molybdène dans le socle	entre 191±4 Ma et 182±9 Ma (datations K-Ar)
volcanisme et extension			Jurassique - début Crétacé
2 <sup>nd</sup> stade d'altérations hydrothermales	propylites à minéralisations	minéralisations polymétalliques	161±7 Ma (datations K-Ar)
3 <sup>ème</sup> stade d'altérations hydrothermales	illites, carbonates		entre 143 et 141 Ma (datations K-Ar)
dépôt de l'uranium	quartz, carbonates, illites, sulfures, pechblende-molybdène ou titanates d'uranium, quartz- smectite, quartz-fluorine-calcite	pechblende	suit immédiatement l'altération à illites
Dernier stade d'altérations	kaolinite, smectite, zéolite et fluorite	Remobilisation des minéralisations uranifères	136 à 138 ± 2 Ma (U/Pb sur pechblendes)

Figure 20 : Succession paragénétique des principaux événements liés à la minéralisation dans le gisement de Dornot (Chemillac, 2006).

Les abondances en éléments de terres rares des rhyolites et des inclusions magmatiques sont semblables (Fig. 21), avec des teneurs en éléments de terres rares élevées, et des spectres très peu fractionnés avec une anomalie négative très forte en Eu (de plus de deux ordres de grandeurs).



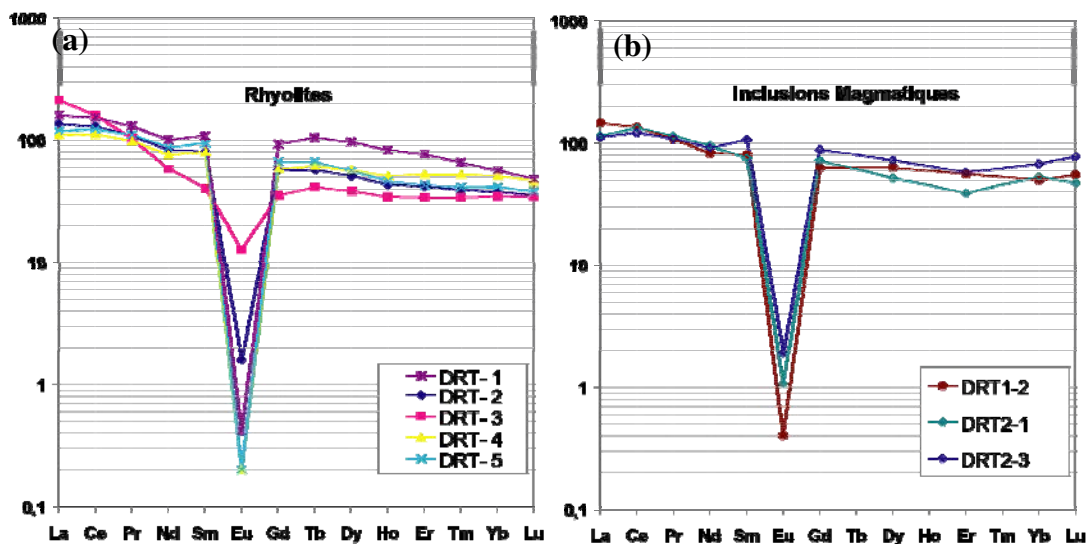


Figure 21 : Spectres des éléments de terres rares dans (a) les rhyolites de Dornot, (b) les inclusions magmatiques de ces rhyolites.

La minéralisation est constituée de coffinite et brannérite associée à des zircons hydrothermaux. La présence de zircon indique qu'il y a eu un lessivage de la roche source, correspondant à des verres volcaniques peralcalins. La minéralisation s'est déposée à des températures allant de 215° à 190°C (Petrov *et al.*, 2002). De la fluorite se dépose essentiellement après la minéralisation uranifère. Le fluor est probablement un des complexes ayant pu mobiliser l'uranium dans les fluides hydrothermaux dans ce type de contexte.

### 2.3.3. Géochimie des éléments majeurs

Deux échantillons Dn et D19 de la minéralisation de Dornot ont été sélectionnés et étudiés à la microsonde électronique. La minéralisation dans ces échantillons se présente sous forme de pechblende rubanée et à carbonate incluse dans une matrice argileuse (Photo 14). Les oxydes d'uranium de ces deux échantillons sont craquelés, mais ils n'ont pas d'altération visible et sont relativement homogènes. Les rubans ont une largeur de 50 à 100 µm pour Dn, où les sphérules de pechblende sont encore visibles, et d'environ 250 µm pour D19.

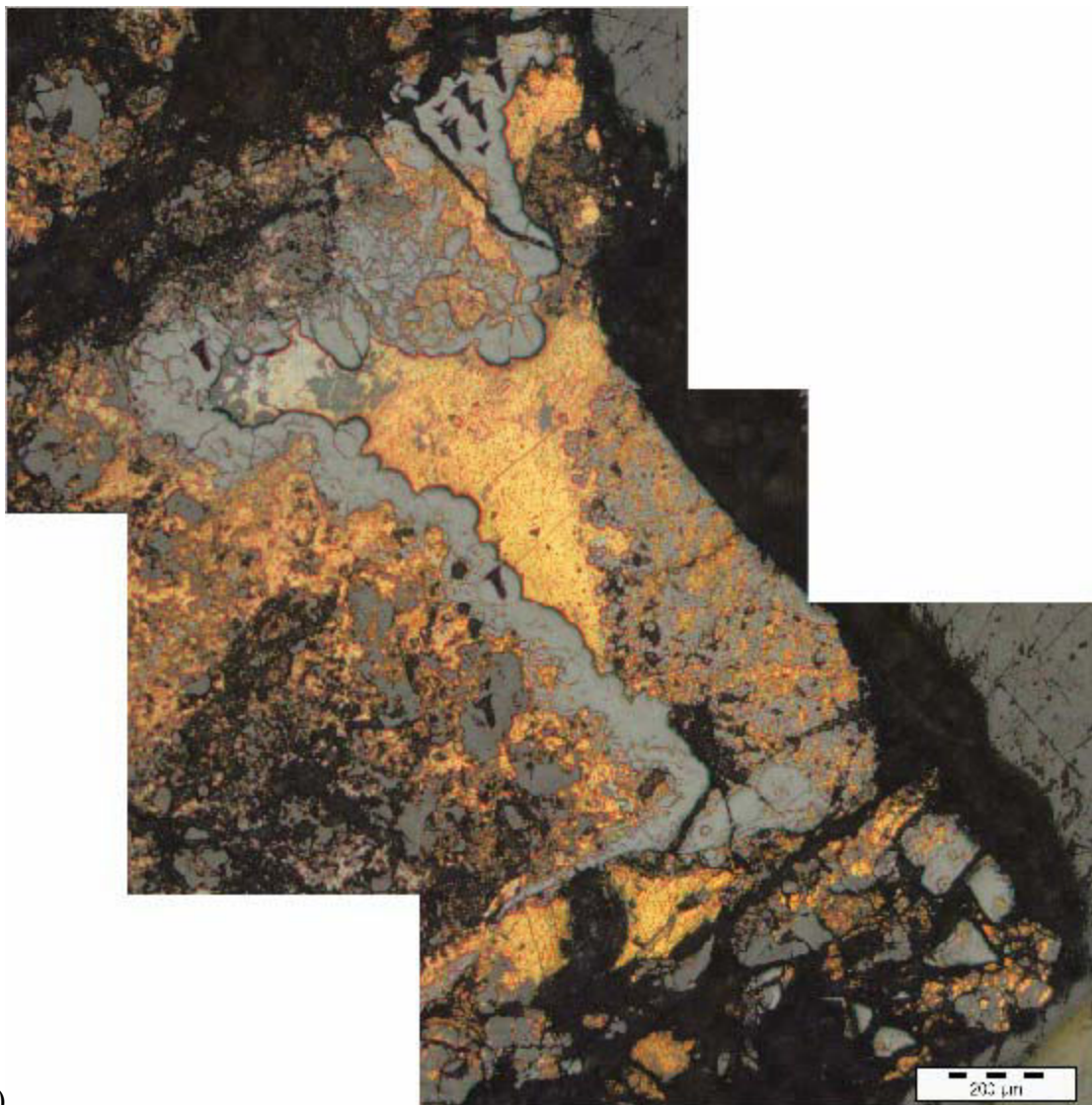
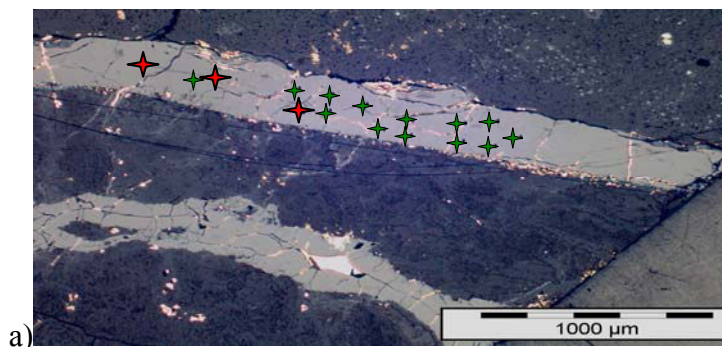


Photo 14 : Images optiques de veines de pechblende des échantillons D-19 (a) et Dn (b) du gisement de Dornot. a) les étoiles vertes localisent les spots d'analyse U-Pb et les étoiles rouges ceux des analyses des éléments de terres rares. b) les triangles noirs, apparaissant sur la bande de pechblende, sont les marques des spots d'analyse U-Pb, la couleur dorée est due au reste de la métallisation à l'or de la lame mince pour les analyses.



Cinq points d'analyse à la microsonde électronique ont été réalisés sur Dn et un profil de 30 points sur D19. Les résultats sont présentés dans le tableau 13. Ils montrent tout d'abord que les deux échantillons ont des compositions comparables, et que les teneurs en différents éléments sont homogènes le long du profil (Fig. 22).

La teneur en uranium est élevée ( $83,5 \pm 1,1$  % poids  $UO_2$  pour Dn et  $80,5 \pm 1$  % poids  $UO_2$  pour D19 en moyenne) et celles en thorium aux limites du pouvoir de détection avec la microsonde électronique. Par contre les teneurs en zirconium sont assez élevées ( $1,3 \pm 0,2$  % poids  $ZrO_2$  pour Dn et  $1,1 \pm 0,1$  % poids  $ZrO_2$  pour D19 en moyenne), comme cela est observé dans les oxydes d'uranium associés à des volcanites.

Les teneurs en plomb sont faibles (1,4 à 2,4 % poids) mais de l'ordre de grandeur des quantités de plomb radiogéniques qui doivent être produites pour l'âge de cet oxyde d'uranium (136-138 Ma, cf. discussion ci-dessous). Ces teneurs en plomb sont peu variables perpendiculairement aux rubanements des pechblendes et sont quasiment identiques entre les deux échantillons. Les éléments classiquement enrichis lors de l'altération (Ca, Si, Fe, Ti et Al) sont en faible concentration et de distribution relativement homogène dans ces oxydes d'uranium. Le calcium est le plus abondant et son homogénéité de distribution est plutôt en faveur d'une origine primaire, c'est-à-dire un dépôt simultané avec l'uranium. L'homogénéité de leurs teneurs indique que ces pechblendes n'ont pas subi d'altération significative. L'échantillon D19 avec les teneurs les plus faibles en uranium et les plus élevées en silice est semble-t-il légèrement plus altéré que Dn.

Tableau 13 : Compositions chimiques des pechblendes des échantillons Dn et D19 du gisement de Dornot (Mongolie), en % poids d'oxydes. P et S ont de faibles teneurs: &lt;d.l. à &lt;0,2 %poids oxydes.

Echantillon :	Dn	D19
UO <sub>2</sub> %pds	82,7 à 85,5 ~83,5 ± 1.1	79,1 à 82,0 ~80,5 ± 1,0
PbO %pds	1,4 to 2,1 ~1,9 ± 0.3	1,7 to 2,4 ~2,0 ± 0,2
ThO <sub>2</sub> %pds	< d.l à 0,18 ~0,06 ± 0.07	< d.l.
ZrO <sub>2</sub> %pds	1,1 à 1,6 ~1,3 ±0,2	0,9 à 1,4 ~1,1 ±0,1
CaO %pds	2,7 à 3,1 ~2,9 ±0,1	2,5 à 2,9 ~2,8 ± 0,1
SiO <sub>2</sub> %pds	0,9 à 1,1 ~1,02 ±0,06	1,0 à 1,3 ~1,19 ± 0,09
FeO %pds	0,6 à 0,7 ~0,66 ±0,02	0,5 à 0,8 ~0,66 ±0,08
TiO <sub>2</sub> %pds	0,6 à 1,0 ~0,9 ±0,2	1,2 à 2,0 ~1,7 ± 0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %pds	0,01 à 0,12 ~0,08 ±0,04	0,1 à 0,2 ~0,13 ±0,04
Total	93,0 ±0,8	90,7 ±0,9
<b>Ages</b>	<b>167 ± 29 Ma</b>	<b>193 ± 15 Ma</b>

L'âge chimique moyen calculé à partir de ces données est de **167 ± 29 Ma** pour Dn et de **193 ± 15 Ma** pour D19, ce qui est un peu supérieur à l'âge isotopique donné dans la littérature (136-138 Ma, Golubev *et al.*, 1994) et ce qui suppose qu'environ 20% et 25% de plomb commun (<sup>204</sup>Pb), respectivement pour Dn et D19, ont dû se déposer en même temps que l'uranium.

Le titane présente un saut de teneur au sein du profil indiquant la présence de deux cycles de dépôt de l'oxyde d'uranium. Dans la première partie sa teneur décroît de 1,7 à 1,3 % poids TiO<sub>2</sub>, dans la deuxième partie on observe un saut des teneurs à 1,8 % poids en moyenne sans dérive notable de la composition. Ces deux cycles sont peu marqués sur les autres éléments qui restent relativement constants. Zhao et Ewing (2000) soulignent que l'altération enrichie l'uraninite en éléments tels que Si, Ca et P, mais également Ti, et cet enrichissement est plus important pour les phases uranyles secondaires (2,74 %poids TiO<sub>2</sub> contre 0,54 %poids TiO<sub>2</sub>).

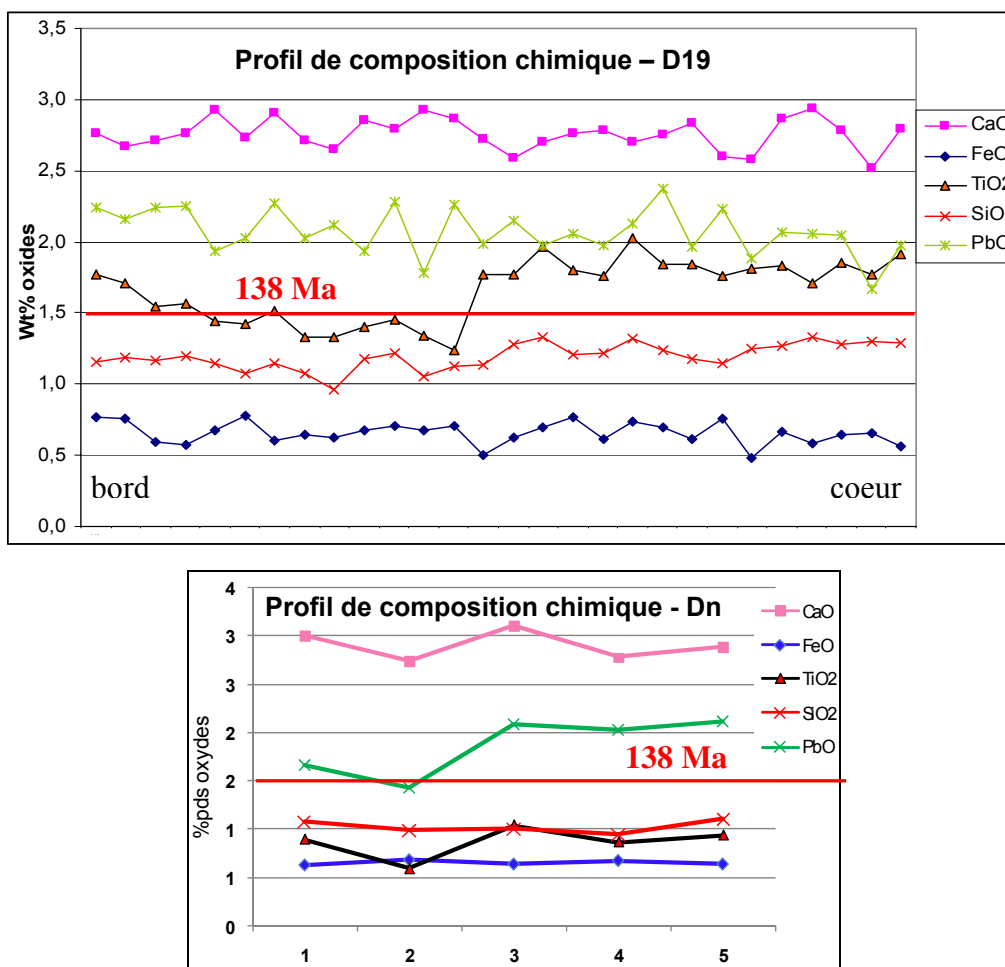


Figure 22 : Variations des concentrations élémentaires le long d'un rubanement de pechblende de D19, et pour les 5 points d'analyse de Dn, échantillons provenant du gisement de Dornot (Mongolie). Ce profil montre la grande homogénéité de la composition du minéral. La droite rouge correspond à la teneur en PbO correspondant à l'âge isotopique de ~138 Ma.

### 2.3.4. Datation isotopique U-Pb

Les données isotopiques acquises par microsonde ionique sur les plages les plus homogènes des pechblendes ont permis de définir une discordia qui intercepte la Concordia  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  (Photo 14, Fig. 23) à  $136 \pm 14$  Ma, en excellent accord avec les précédentes déterminations (**136-138 Ma**, Golubev *et al.*, 1994). Ces résultats ont des ellipses d'incertitude assez larges, mais ils sont très proches de la Concordia (voire à cheval dessus pour 5 analyses), ce qui

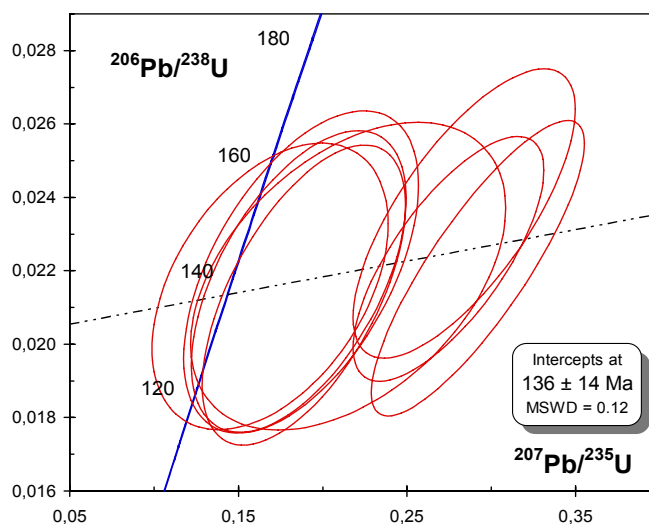


Figure 23 : Age isotopique U-Pb pour l'oxyde d'uranium D-19 du gisement de Dornot (Mongolie)

### 2.3.5. Géochimie des éléments de terres rares

Les spectres des éléments de terres rares mesurés dans la pechblende provenant de l'échantillon D-19 (Photo 14) sont bien reproductibles. Ceci confirme l'homogénéité de l'échantillon analysé et l'absence d'altération significative (Fig. 24). Cependant les fractionnements observés sont très différents de ceux obtenus sur les oxydes d'uranium issus de la caldeira volcanique de Streltsovkoïe (cf. partie 2.1). En effet, les teneurs des éléments de terres rares légères normalisées sont plus faibles que celles des éléments de terres rares lourdes avec un faible fractionnement de chacune d'entre elles ( $La_N/Nd_N \sim 1,1$  ;  $Ho_N/Tm_N \sim 1,0$ ). Il n'y a pas d'anomalie positive notable en Nd mais une légère en Sm, et on observe une forte anomalie négative en Eu au lieu d'une anomalie positive. Les éléments de terres rares ne présentent pas d'effet tétrade.

L'origine de telles différences de spectres pour les pechblendes de Dornot et de Streltsovkoïe, toutes deux déposées dans le même contexte volcanique et associées au même type de volcanites, est difficile à expliquer. La seule différence majeure du gisement de Dornot est d'être spatialement près de pillow lavas. Les éléments de terres rares légères et l'euprotium peuvent avoir été préférentiellement piégés par des phases riches en Ca du fait d'une forte interaction avec les roches encaissantes basiques. Cependant, un des échantillons analysés de Streltsovkoïe est également encaissé dans des basaltes et ne montre pas de différence de spectre. Des phosphates ou carbonates à Ca-LREE (-Eu) avec une signature en éléments de terres rares complémentaire seraient éventuellement à rechercher dans ce gisement.

Par contre ces spectres sont très voisins de ceux des volcanites acides (Fig. 24) présentes dans la caldeira et analysées par Chemillac (2004), qui montrent un faible fractionnement des éléments de terres rares avec une anomalie fortement négative en Eu (Fig. 24). Cette anomalie s'explique par le piégeage de l'euporium dans les plagioclases. Le magma à partir duquel les rhyolites vont cristalliser sera ainsi appauvri en Eu. Par rapport aux rhyolites, les oxydes d'uranium ont cependant des abondances plus élevées en éléments de terres rares lourdes qu'en légères, et les teneurs globales sont plus élevées. La forme des spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium de Dornot semble donc héritée des rhyolites.

On pourrait également supposer que la nature des complexants des éléments de terres rares en solution ait été très différente entre les localités de Dornot et de Strelstovkoye, et que le fluide ait eu un plus faible pouvoir de complexation des éléments de terres rares légères pour cette dernière. Cependant, les analyses des fluides de ces deux minéralisations sont insuffisantes pour permettre d'identifier un tel facteur. De plus, la grande majorité des complexants des fluides minéralisateurs sont  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ , or ces espèces se retrouvent dans tous les fluides.

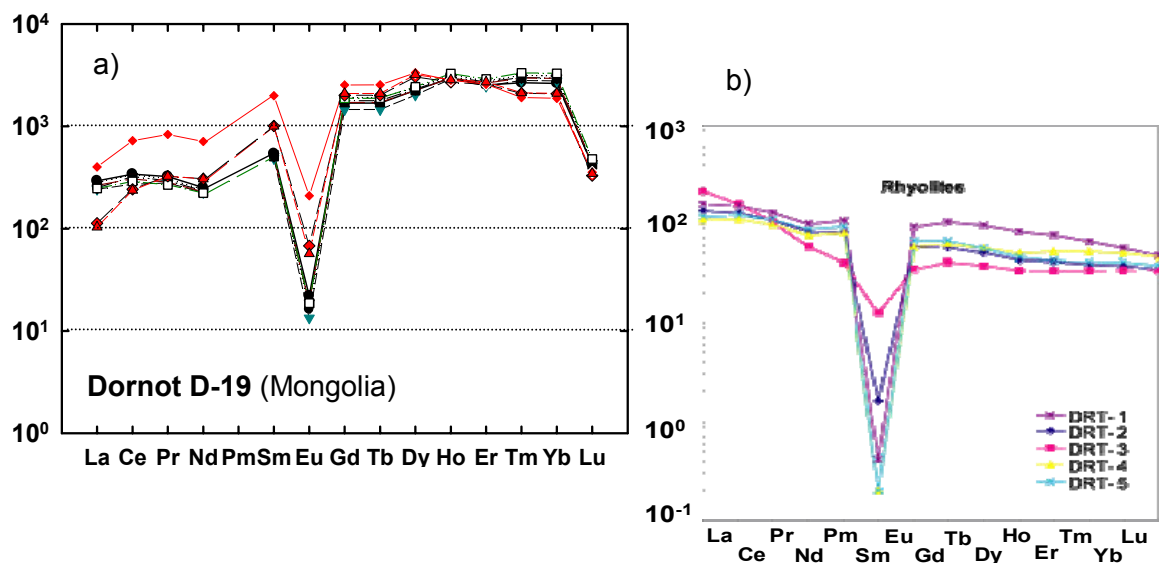


Figure 24 : a) spectres des éléments de terres rares de l'oxyde d'uranium D-19 du gisement de Dornot, Mongolie. Les 3 spectres rouges correspondent aux points de la photo 3. b) spectres des éléments de terres rares des rhyolites de Dornot (Chemillac, 2004).



## 2.4. Le gisement de Mardaingol

### 2.4.1. Géologie

Le gisement de Mardaingol se situe dans la province de Dornot, au Nord-Est de la Mongolie (Fig. 25). Il est encaissé dans des roches volcaniques acides et des sédiments. L'âge isotopique U-Pb est évalué à  $136 \pm 3$  Ma (Golubev, communication personnelle), semblable donc à celui des minéralisations de Streltsovkoje et de Dornot.

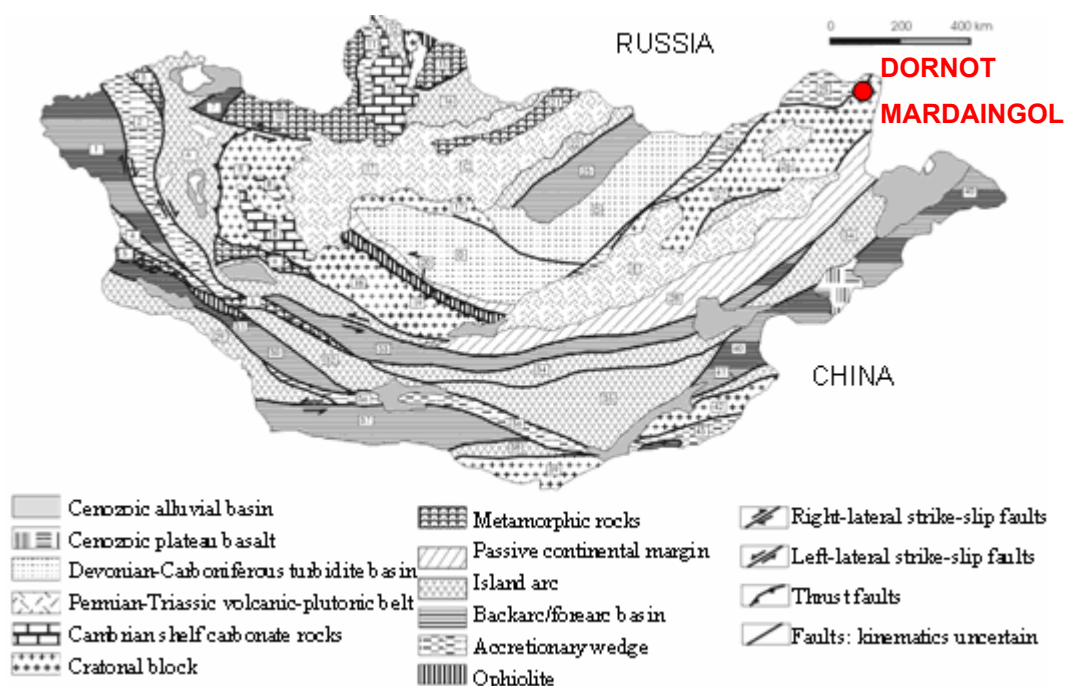


Figure 25 : Carte géologique de la Mongolie, le point rouge localise les gisements de Dornot et de Mardaingol, d'après D. Cunningham ([www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html](http://www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html)).

### 2.4.2. Géochimie des éléments de terres rares

Les analyses des éléments de terres rares, réalisées sur la pechblende de l'échantillon MP-1443/653 du bord vers le cœur d'une sphérule, ont donné des spectres reproductibles indiquant une bonne homogénéité et une faible altération des oxydes d'uranium (Fig. 26). Il n'y a pas de relation visible entre les abondances en éléments de terres rares et la localisation (bord-cœur) dans le minéral.

Ces spectres sont caractérisés par :

- (i) de fortes teneurs en éléments de terres rares ( $10^2$  à  $10^3$  fois les chondrites),
- (ii) une croissance de l'abondance de La à Sm suivie d'une baisse de Sm à Lu, en considérant les teneurs en Gd comme anormales, ce qui donne plus ou moins aux courbes une forme globale en cloche, qui serait centrée sur Sm,
- (iii) des anomalies positives en Sm (et voire Eu) qui rappelle celles des gisements uranifères liés au volcanisme de la caldeira de Streltsovkoïe, toutefois pour les oxydes d'uranium de ces derniers gisements l'anomalie positive est plus intense et concerne également souvent Gd, alors qu'ici cet élément présente une nette anomalie négative, difficile à expliquer sans avoir plus d'informations sur l'environnement de la minéralisation.
- (iv) Les éléments de terres rares les plus légères ont un fractionnement inverse très fort à Mardaingol ( $La_N/Nd_N \sim 0,1$ ), contre un faible fractionnement à Streltsovkoïe ( $La_N/Nd_N \sim 1,2$ ).

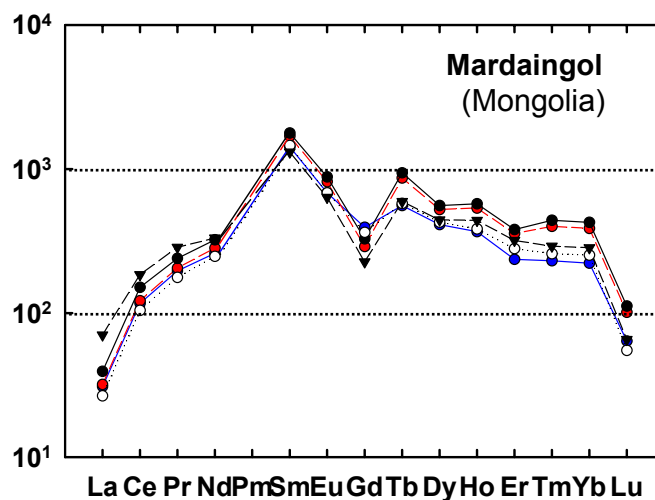


Figure 26 : Spectres des éléments de terres rares de l'échantillon MP-1443/653 du gisement de Mardaingol, Mongolie.



## 2.5. Le gisement de Chauli (Ouzbékistan)

### 2.5.1. Géologie

Situé dans un grand district minéralisé d'Asie centrale en Ouzbékistan, le gisement de Chauli s'est mis en place dans la dépression volcanique de Karabash (âges K-Ar du volcanisme allant de 305 à 264-280 Ma, Laverov *et al.*, 1993) près de la ville de Tashkent (Fig. 27). Le socle de cette dépression est composée de granitoïdes de différents âges (Laverov *et al.*, 1993), dans lesquels se trouvent également des schistes et des calcaires métamorphiques. La minéralisation uranifère est confinée dans des dômes et des dykes de volcanites acides datées à 264-279 Ma (datation K-Ar).

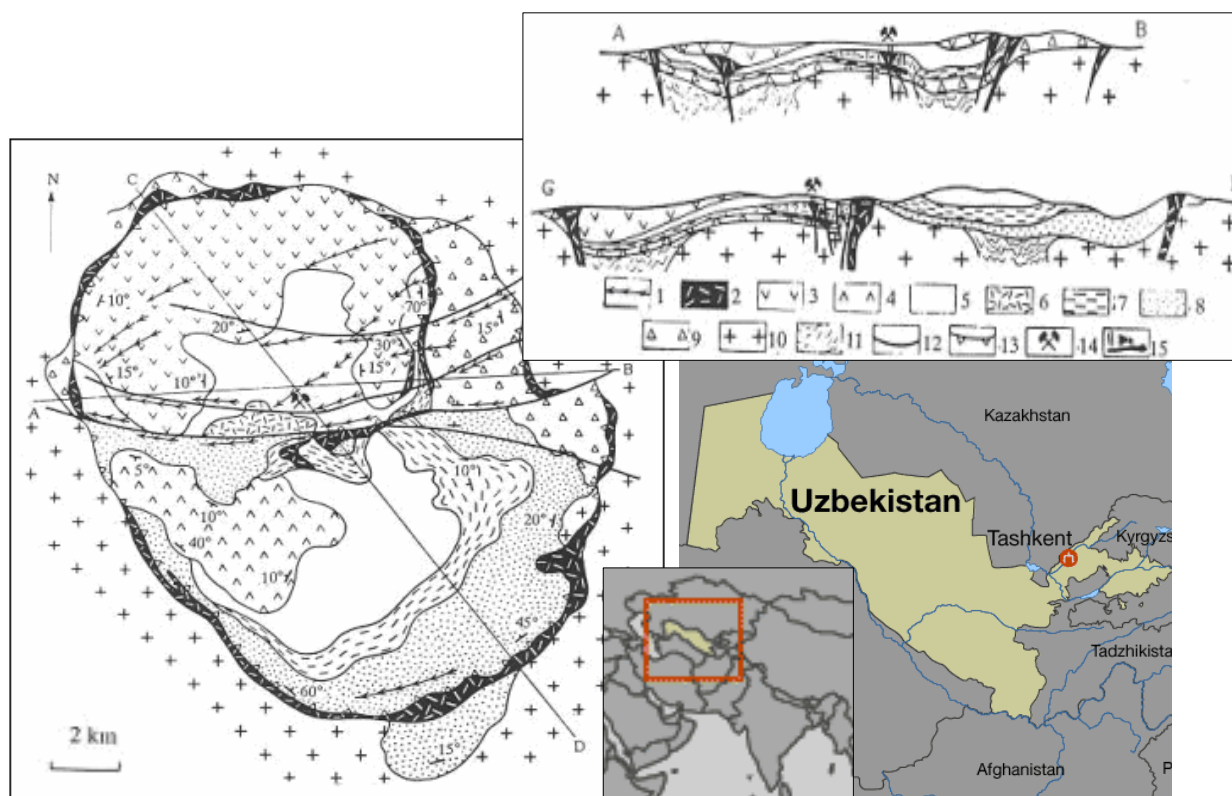


Figure 27: Carte géologique de la dépression volcanique de Karabash (Laverov *et al.*, 1993). 1-dikes, 2-porphyrés granitiques et extrusifs, 3,4,5,7-tufs, ignimbrites et brèches, 6-dôme de porphyres quartziques, 8-tufs dacitiques, 9-laves et basaltes andésitiques, 10-granitoïdes, 11-schistes, 12,13 - failles, 14-gisement d'uranium de Chauli, 15-corps minéralisés.

Ce gisement résulte d'une activité hydrothermale acide post-volcanique. Il présente deux épisodes de minéralisation (Laverov *et al.*, 1993) :

- (i) Episode à calcite-coffinite-pechblende daté par U-Pb à **267-275 Ma**;
- (ii) Episode à sulfures-pechblende daté par U-Pb à **212-259 Ma**.

La pechblende, principale forme de minéralisation uranifère, s'est déposée à des températures comprises entre 90°C et 200°C (Laverov *et al.*, 1993).

### 2.5.2. Géochimie des éléments majeurs

Les analyses chimiques ont été réalisées sur l'échantillon Chl 69-5 provenant du gisement de Chauli. La minéralisation se présente sous forme de bandes de pechblende fracturées, montrant une seconde petite bande minéralisée tardivement en périphérie de la minéralisation primaire qui est relativement massive. Elle est peu altérée et relativement homogène. Les données ne montrent pas de variations significatives depuis les zones internes à externes des sphérules (Tableau 14). L'échantillon est particulièrement riche en uranium ( $\sim 85,1 \pm 0,6$  % poids  $UO_2$ ), avec très peu de thorium (<d.l. à 0,14 % poids  $ThO_2$ ). Les teneurs en plomb et en calcium sont assez élevées ( $\sim 3,2 \pm 0,3$  % poids  $PbO$  ;  $\sim 3,2 \pm 0,2$  % poids  $CaO$ ), mais celles de fer, silicium, aluminium sont faibles (< 0,4 % poids en moyenne).

Tableau 14 : Compositions chimiques des pechblendes de l'échantillon Chl 69-5 du gisement de Chauli (Ouzbekistan), en % poids d'oxydes, sur 100 analyses. Th, P et S ont de faibles teneurs: <d.l. à <0,2 % poids oxydes.

Echantillon :	Chl 69-5
$UO_2$ %pds	82,3 à 86,2 $\sim 85,1 \pm 0,6$
$PbO$ %pds	1,2 to 3,8 $\sim 3,2 \pm 0,3$
$ThO_2$ %pds	< d.l à 0,18 $\sim \pm$
$ZrO_2$ %pds	0,7 à 1,8 $\sim 1,2 \pm 0,2$
$CaO$ %pds	2,8 à 3,8 $\sim 3,2 \pm 0,2$
$SiO_2$ %pds	0,2 à 2,4 $\sim 0,4 \pm 0,2$
$FeO$ %pds	0,2 à 0,7 $\sim 0,4 \pm 0,1$
$TiO_2$ %pds	0,9 à 1,4 $\sim 1,2 \pm 0,1$
$Al_2O_3$ %pds	<d.l. à 3,3 $\sim 0,1 \pm 0,4$
Total	$95,9 \pm 0,5$
<b>Ages</b>	<b><math>281 \pm 25</math> Ma</b>

### 2.5.3. Géochimie des éléments de terres rares

Les teneurs en éléments de terres rares ont été déterminées sur l'échantillon Chl 69-5. La grande homogénéité et la bonne conservation des oxydes d'uranium dans cet échantillon sont confirmées par la très bonne reproductibilité des spectres obtenus (Fig. 28). Les spectres sont caractérisés par (i) de hautes concentrations en éléments de terres rares ( $10^3$  à  $10^4$  fois les valeurs des chondrites), (ii) un léger fractionnement global décroissant depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes ( $Nd_N/Tm_N \sim 1,3$ ), (iii) des anomalies négatives : légère en Nd et très forte en Eu, à l'inverse des anomalies positives observées pour ces éléments dans les gisements liés au volcanisme de la caldeira de Streltsovkoje, et (iv) une décroissance forte des trois derniers éléments de terres rares (les plus lourdes, i.e. ayant le plus petit rayon ionique : ces trois éléments pourraient quitter plus facilement le réseau de l'uraninite).

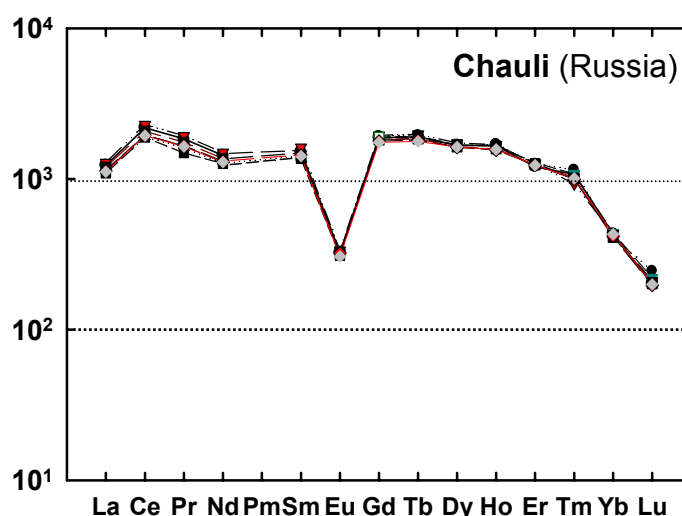


Figure 28 : Spectres des éléments de terres rares de l'oxyde d'uranium Chl-69-5 du gisement de Chauli, Ouzbékistan.

Les spectres des éléments de terres rares du gisement associé au volcanisme de Chauli sont similaires à ceux des roches volcaniques peralcalines, avec un faible fractionnement entre les éléments de terres rares légères et les éléments de terres rares lourdes et une forte anomalie négative en Europium, bien que l'on ne dispose pas des données terres rares pour les volcanites acides de cette caldeira. Ainsi, dans le gisement de Chauli on aurait une dissolution des éléments de terres rares sans fractionnement notable, comme dans le cas des gisements filoniens intragranitiques.

Un tel processus est très certainement conditionné par la nature des complexants en solution qui seraient donc différente dans les trois exemples traités :

- **Streltsovkoje**, avec des fluides complexant très différentiellement l'ensemble des éléments de terres rares par rapports aux concentrations dans les roches initiales, car l'influence des différences de fractionnements des éléments de terres rares entre les granites et les basaltes n'affecte pas l'abondance des éléments de terres rares en solution,
- **Dornot**, les fluides mobilisent les éléments de terres rares sans affecter leurs fractionnements initial dans la roche, mais avec un pouvoir complexant plus faible pour les éléments de terres rares légères que pour les lourdes par rapport aux volcanites acides peralcalines,
- **Chauli**, les fluides mobilisent les éléments de terres rares sans affecter leurs fractionnements et leurs abondances relatives initiales dans les volcanites acides peralcalines.

## 2.6. Le gisement de Gurvan Bulag (Gobi-Altay, Mongolie)

### 2.6.1. Géologie

Le gisement de Gurvan-bulag, comme celui de Dornot, est localisé dans les structures de volcano-plutoniques mésozoïques à l'extrémité Est de la chaîne du Gobi-Altay (Mongolie), à plus de 2000 km au Nord du front himalayen (Fig. 29). Ils appartiennent au district uranifère économique du Nord Choybalsan et ils sont de type fluorite-molybdenite-pitchblende (Mironov *et al.*, 1994, Mironov, 2006). Le gisement de Gurvan Bulag est placé au mur occidental du Bloc d'Ulaan dans la structure volcano-tectonique de Dornot (Fig. 30). La structure et le socle du dépôt sont composés de diorite gneissique, gabbrodiorite, amphibolite, schiste cristallin et calcaire. Ces roches sont coupées par un granite à biotite et un leucogranite paléozoïques. Le dépôt est lié à l'uplift (de 1,0-1,5 km) du socle.



Figure 29 : Localisation de la zone de Gurvan Bulag, à l'extrémité Est de la chaîne du Gobi-Altay en Mongolie.

Trois unités se distinguent (Fig. 30) :

- (i) le sub-complexe inférieur, à la base duquel arrive l'unité de roches sédimentaires tufacées. La surface érodée de ces roches est chevauchée par des porphyres à quartz-feldspath et des tufs siliceux, à leur tour recouverts par des andésites basaltiques. La section est couronnée par des grès fins et des marnes.
- (ii) le sub-complexe moyen, constitué de volcanites siliceuses avec une unité de tuf rhyolitique vitreux vert à sa base. Dans la partie centrale du gisement, cette unité est recouverte par des tufs felsiques et siliceux. Ces roches sont recouvertes par

des ignimbrites avec une unité basique d'obsidienne. L'épaisseur totale du complexe est de plus de 1000 m.

- (iii) Le complexe supérieur n'a été conservé que dans le sud-est du gisement, où il est représenté par des trachyandésites.

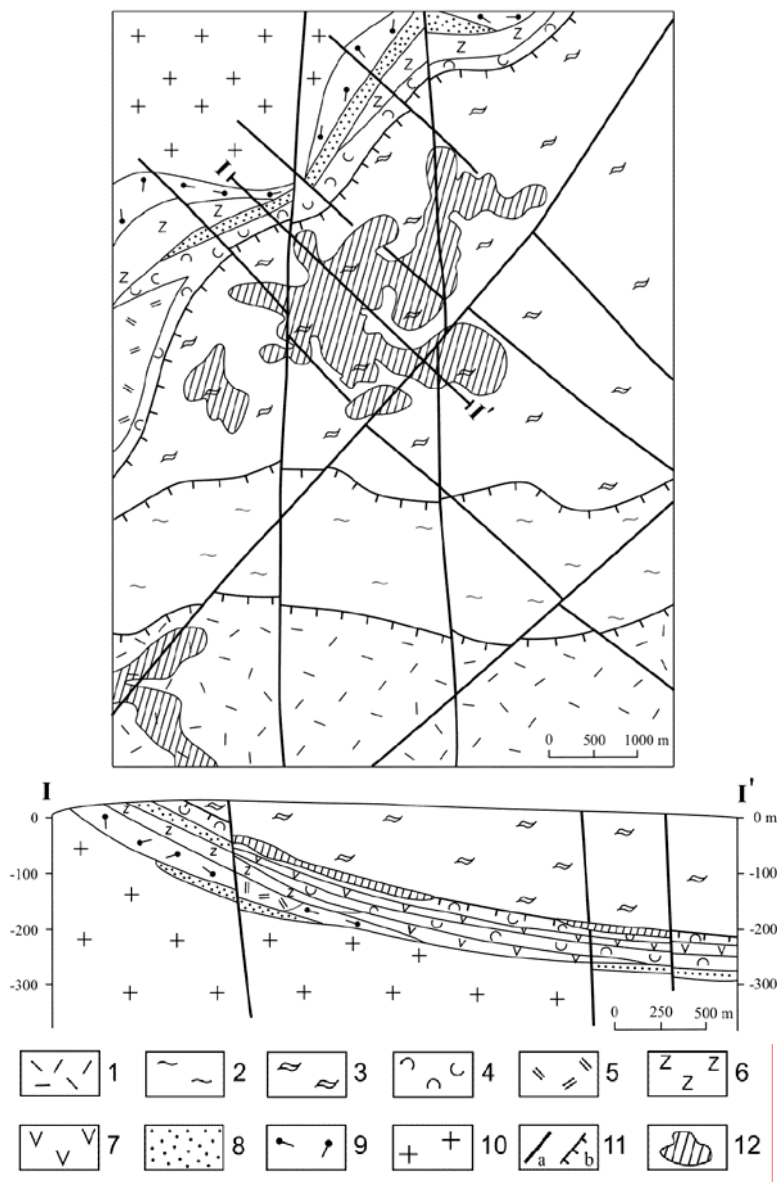


Figure 30 : Carte géologique schématique du gisement d'uranium de Gurvan-bulag, d'après Mironov *et al.* (1994). (1–9) roches volcaniques et sédimentaires d'âge Mésozoïque supérieur du Complexe de Dornot: (1) sanidine trachyrhyolite; (2) ignimbrite fluidale en fine bande; (3) ignimbrite massive; (4) tuf rhyolitique; (5) rhyolite oligophyrique; (6) trachydacite; (7) andésite basaltique; (8) grès et conglomérat; (9) porphyre à quartz–feldspath; (10) granitoïdes protérozoïques et paléozoïques et roches métamorphiques; (11) failles majeures (a) en pente raide et (b) en pente douce; (12) corps minéralisés (projetés en surface sur la carte).

La minéralisation uranifère se retrouve à trois niveaux. La minéralisation du niveau supérieur se situe dans le sud-ouest et est encaissée par deux branches du décrochement de Khurty-Bulag sous forme de filons de minerai stratiformes. La minéralisation du niveau



moyen est limitée au décrochement de Gurvan-Bulag. La minéralisation du niveau inférieur est encaissée dans le porphyre à quartz-feldspath, dans les tufs et au voisinage de la base de l'andésite basaltique. Les corps minéralisés consistent en des veines séparées et orientées dans diverses directions.

La minéralisation uranifère des filons des niveaux supérieurs et moyens est en grande partie liée aux microfractures. Des disséminations fines de minerai sont présentes à tous les niveaux, particulièrement à proximité des zones minéralisées. La composition du minerai est similaire à celle du gisement de Dornot.

## 2.6.2 Géochimie des éléments majeurs

Les analyses ont porté sur l'échantillon d'oxyde d'uranium 9345-7 du gisement de Gurvan Bulag. Deux domaines différents ont été analysés à la microsonde électronique, sur lesquels deux profils de 5 points (g7 et g7-2, Photo 15) ont été réalisés, au centre des cristaux les mieux préservés.

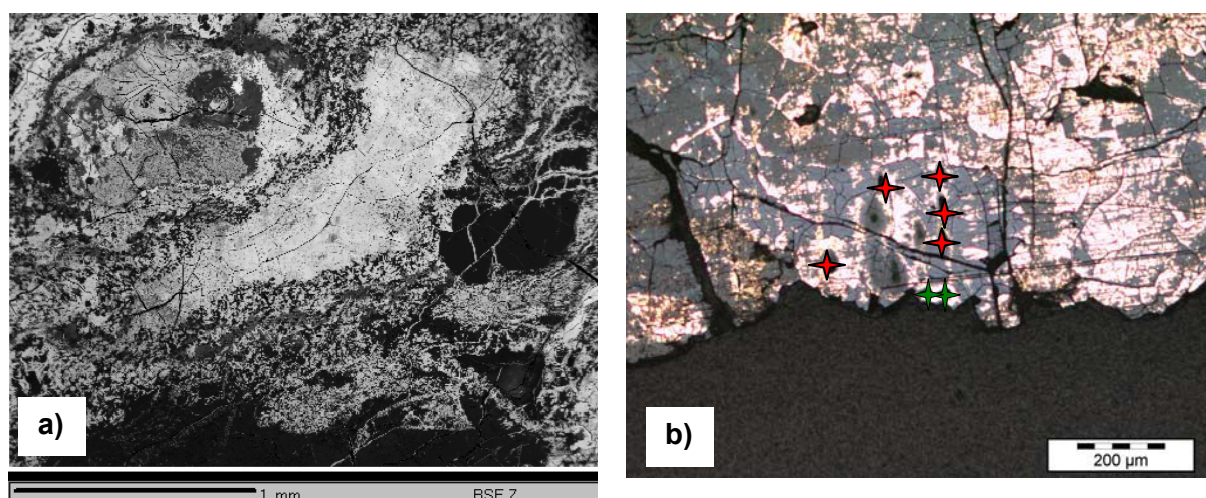


Photo 15 : Images BSEM et optique des zones analysées pour les deux échantillons de Gurvan Bulag a) échantillon g7 et b) échantillon g7-2 : les étoiles rouges et vertes localisent respectivement les points d'analyse SIMS des éléments de terres rares et U-Pb (seuls 2 points U-Pb sont visibles à cause du re-polissage de la section).

Le profil g7-2 contient plus d'uranium que le profil g7 (~78,3 contre ~67,4 % poids  $UO_2$ ), et moins de silice (~3,8 contre ~9,0 % poids  $SiO_2$ ) et d'aluminium (~0,3 contre ~1,6 % poids  $Al_2O_3$ ) (Tableau 15, Fig. 31). Par contre les teneurs en calcium (~5,2 et 6,0 % poids  $CaO$ ) et phosphore (~0,1 % poids  $P_2O_5$  et <d.l.) des deux profils sont comparables. Ces résultats indiquent que la zone g7-2 est moins altérée que la zone g7. La moyenne des âges

chimiques calculés à partir de ces analyses est cependant comparable pour les deux domaines : **36 ± 8 Ma** pour g7-2 et **35 ± 8 Ma** pour g7.

Tableau 15 : Compositions chimiques des pechblendes des échantillons g7-2 et g7 du gisement de Gurvan Bulag (Mongolie), en % poids d'oxydes. S, Ti, Fe, Zr et Th ont des teneurs négligeables (<d.l.).

Eléments :	UO <sub>2</sub> %pds	PbO %pds	SiO <sub>2</sub> %pds	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %pds	CaO %pds	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %pds	Agés (Ma)
profil g7-2	73,2 à 82,3 ~78,3 ± 3,5	0,2 à 0,5 ~0,4 ± 0,1	3,6 à 4,0 ~3,8 ± 0,2	0,2 à 0,5 ~0,3 ± 0,1	4,7 à 5,7 ~5,2 ± 0,4	0,1 à 0,2 ~0,1 ± 0,06	36 ± 8
profil g7	62,6 à 70,3 ~67,4 ± 3,3	0,2 à 0,4 ~0,3 ± 0,06	8,0 à 10,4 ~9,0 ± 1,2	0,8 à 3,1 ~1,6 ± 1,1	5,7 à 6,3 ~6,0 ± 0,3	<d.l. 1 valeur à 0,09	35 ± 8

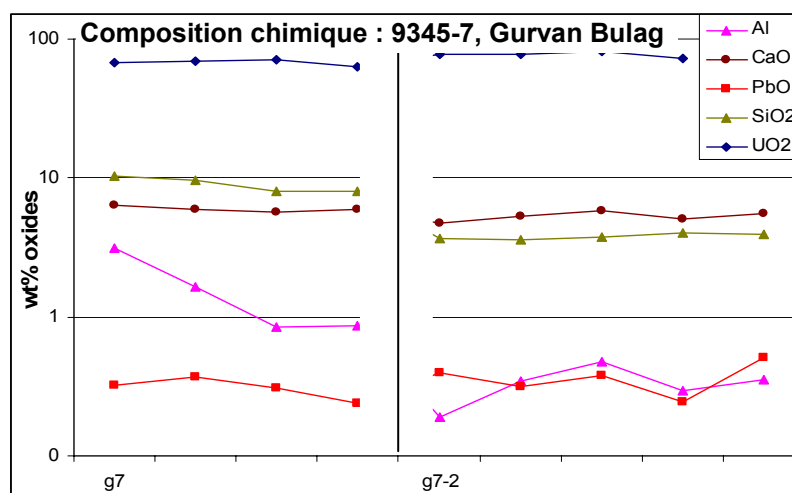


Figure 31 : Moyenne des compositions chimiques en pourcent poids de l'échantillon 9345-7 du gisement de Gurvan Bulag, Mongolie.

### 2.6.3. Datation isotopique U-Pb

Les analyses isotopiques réalisées sur l'échantillon g7-2 ont permis de définir une discordia qui recoupe la Concordia à **20 ± 1.7 Ma**. En considérant les ellipses d'erreurs, toutes les mesures sont situées autour de cet âge (Fig. 32). Cet âge est proche de celui du dernier évènement de gisement relevé dans la littérature dans ce domaine (16 Ma, par datation <sup>10</sup>Be, Mironov *et al.*, 1994).



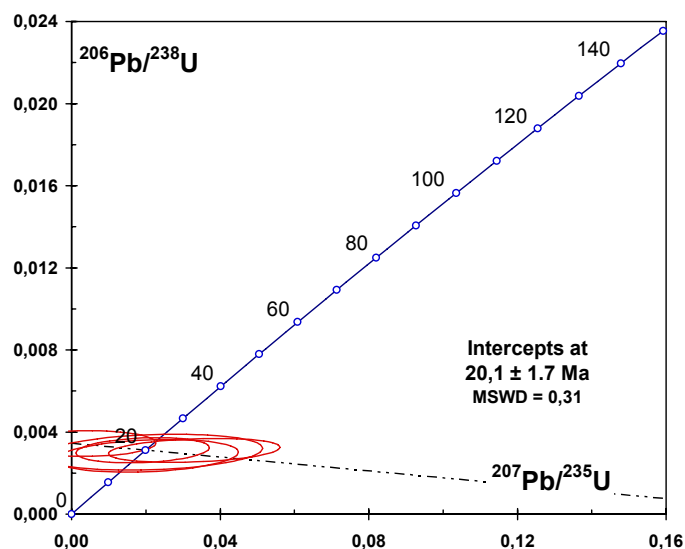


Figure 32 : Age isotopique U-Pb pour l'oxyde d'uranium g7-2 du gisement de Gurvan Bulag, Mongolie.

#### 2.6.4. Géochimie des éléments de terres rares

Les analyses des éléments de terres rares ont été réalisées sur une partie homogène et bien préservée de l'oxyde d'uranium de l'échantillon 9345-7 du gisement de Gurvan Bulag, (Photo 15) correspondant à la zone g7-2, celle-ci étant apparue la moins altérée lors de l'étude à la microsonde électronique.

Les spectres des éléments de terres rares présentent la même forme pour les différents points d'analyse, mais les abondances totales varient de plus d'un ordre de grandeur, sans régularité particulière depuis la bordure jusqu'au cœur du minéral (Fig. 33). Les spectres montrent un léger fractionnement entre les éléments de terres rares légères et les lourdes, souligné par l'horizontale rouge sur le graphique ( $\text{Nd}_N/\text{Tm}_N \sim 2$ ). Les éléments de terres rares légères définissent un fractionnement en cuvette. Les spectres présentent également une anomalie négative modérée en Eu, ainsi que deux anomalies très fortement négatives en Ho et Er puisque ces éléments ne sont pas détectables à l'analyse.

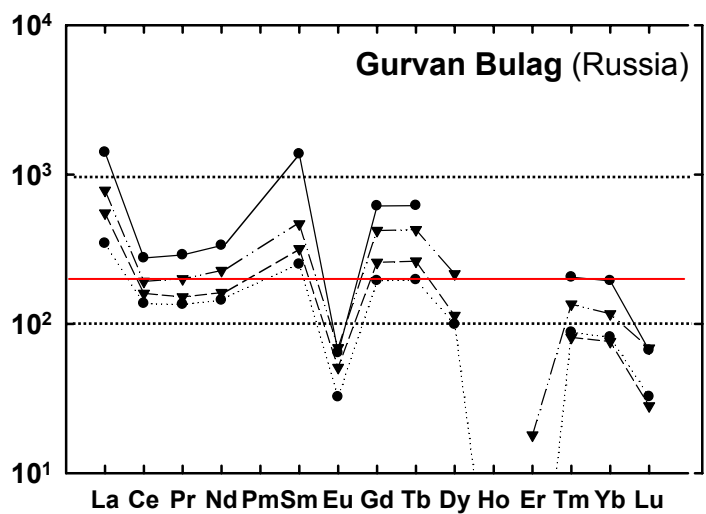


Figure 33 : Spectres des éléments de terres rares des l'échantillon 9345-7 du gisement de Gurvan Bulag, Russie.

## 2.7. Conclusion sur les gisements de type volcanique

Les oxydes d'uranium associés aux volcanites de la caldeira de Streltsovkoïe sont caractérisés par une signature en éléments de terres rares spécifique quelque soit le type d'encaissant des minéralisations. Les abondances des éléments de terres rares légères et des lourdes sont similaires, sans fractionnement marqué, sauf pour les zones altérées qui montrent un enrichissement en éléments de terres rares légères. Les abondances maximales sont observées pour Sm, Eu et Gd, avec un fractionnement décroissant de Sm à Gd et sont d'un à deux ordres de grandeur plus grandes que celles des autres éléments de terres rares. Les spectres les plus typiques de ce type de gisement sont ceux de la région de Streltsovkoïe, en Russie ( $219 \pm 46$  Ma). La grande homogénéité des spectres obtenus pour ces oxydes d'uranium indique qu'ils ont eu une histoire post-dépôt simple.

Les études réalisées sur les roches environnantes du gisement de Streltsovkoïe ont révélé que quelque soit la roche encaissante de la minéralisation uranifère les spectres des éléments de terres rares ont la même forme, avec cependant un fractionnement plus marqué dans un encaissant basaltique que granitique, à l'inverse des spectres caractéristiques de ces roches (un spectre d'éléments de terres rares de granite est généralement plus fractionné que celui d'un basalte).

Dans les veines de calcites post-minéralisation des trachybasaltes les zones des épontes (proches de la minéralisation) ont des spectres enrichis en Sm, Eu, Gd, alors que les zones centrales de ces veines ont des spectres similaires à ceux des trachybasaltes. De plus, les analyses de fluorite se trouvant dans une zone fortement minéralisée au niveau des trachydacites, ont montré des spectres des éléments de terres rares similaires à ceux de la pechblende au niveau du cœur du corps minéralisé, alors qu'en marge de ce corps la fluorite a un spectre proche de celui des trachydacites mais avec une anomalie positive en Gd au lieu de négative en Eu. Ceci montre l'importance de la roche encaissante dans la composition en éléments de terres rares de la minéralisation, puisqu'à son voisinage les spectres prennent la signature de cet encaissant : cependant il est à noter que si ce phénomène est net pour les éléments de terres rares légères et lourdes, les intermédiaires gardent l'empreinte du fluide minéralisateur.

Dans la fluorite de la zone polychrome post-minéralisation, située à 100 m au-dessus de la minéralisation uranifère, les spectres des éléments de terres rares sont similaires à celui de la pechblende : ce qui semble indiquer que les fluides ont traversé la minéralisation avant de déposer la fluorite qui a alors pris la signature en éléments de terres rares de l'oxyde d'uranium.

La nature des complexants en solution dans les fluides minéralisateurs conditionne le degré de dissolution des éléments de terres rares : dans le gisement de Chauli la dissolution se serait faite sans affecter leur fractionnement et leurs abondances relatives initiales (comme pour les gisements filoniens intragranitiques). Dans le cas du gisement de Dornot, bien que le fractionnement ne soit pas modifié, le pouvoir complexant des fluides est plus faible pour les éléments de terres rares légères que pour les lourdes par rapport aux volcanites acides peralcalines. Enfin, la complexation des éléments de terres rares dans le gisement de Streltsovkoïe est très différente par rapport aux roches initiales, et l'influence des différences de fractionnement des éléments de terres rares entre les granites et les basaltes n'affecte pas l'abondance des éléments de terres rares en solution.

Le tableau 16 récapitule les principales données des gisements liés au volcanisme étudiés. Notons que les âges sont proches pour les gisements de Streltsovkoïe, Dornot et Mardaïngol, alors qu'ils sont bien plus récents pour Gurvan Bulag et bien plus anciens pour Pen Ar Ran (ce dernier n'ayant d'ailleurs pas montré de signature en éléments de terres rares similaire à celle des gisements de type volcaniques, mais une signature du type veine : voir paragraphe suivant).

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des différents gisements étudiés liés au volcanisme.

Gisement	Echantillon	Age chimique	Age isotopique SIMS	Age de littérature	Fractionnement terres rares
Streltsovkoïe	St220-h	<b>157 ± 28 Ma</b>	219 ± 46 Ma (?)	133 ± 4 Ma <sup>1</sup>	La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub> ~1,2
	85-67	<b>150 ± 12 Ma</b>			
Pen Ar Ran	PAR 1	<b>286 ± 28 Ma</b>		320 ± 9 Ma <sup>2</sup>	Nd <sub>N</sub> /Tm <sub>N</sub> ~1.1
	PAR 2	<b>399 ± 85 Ma</b>			Nd <sub>N</sub> /Tm <sub>N</sub> ~1.5
Dornot	Dn	<b>167 ± 29 Ma</b>	<b>136 ± 14 Ma</b>	136-138 ± 3 Ma <sup>3</sup>	
	D19	<b>193 ± 15 Ma</b>			
Mardaïngol	MP-1443/653		<b>136 ± 3 Ma</b>	136 ± 3 Ma <sup>4</sup>	La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub> ~0,1
Chauli	Chl	<b>281 ± 25 Ma</b>		212-275 Ma <sup>5</sup>	Nd <sub>N</sub> /Tm <sub>N</sub> ~1,3
Gurvan Bulag	g7-2	<b>36 ± 8 Ma</b>	<b>20 ± 1.7 Ma</b>	16 Ma <sup>6</sup>	Nd <sub>N</sub> /Tm <sub>N</sub> ~2
	g7	<b>35 ± 8 Ma</b>			

<sup>1</sup> Chernyshev et Golubev, 1996<sup>2</sup> Holliger, 1992<sup>3</sup> Golubev *et al.*, 1994<sup>4</sup> Golubev, com. Pers.<sup>5</sup> Laverov *et al.*, 1993<sup>6</sup> datation <sup>10</sup>Be, Mironov *et al.*, 1994

## Chapitre 3- Les autres types de gisements

### 3.1. Les gisements de type veine

#### 3.1.1. Le gisement de Sarkijärvi

##### 3.1.1.1. Géologie

L'occurrence uranifère de Sarkijärvi se situe à 12 km de la bordure du batholite de Wiborg correspondant à un granite de type Rapakivi (Cavajani *et al.*, 2005). La mise en place des intrusions plutonique a été datée de 1,65 à 1,62 Ga (Cavajani *et al.*, 2005). Une auréole de contact est développée autour des granites rapakivi d'Onas et Wiborg, au Sud-Ouest de Porvoo présentés sur la figure 34 (Vorma, 1972). Le batholithe rapakivi de Wiborg se serait mis en place entre 1650 et 1625 Ma, associé aux roches mafiques du sud-est de la Finlande, et serait à l'origine de la formation de dykes (1665 Ma) et de l'intrusion de porphyres dans ces granites rapakivi (1615 Ma) (Vaasjoki *et al.*, 1991, 2003). Le socle cristallin de cette région (zone d'Itä-Uusimaa) appartient principalement aux métavolcanites et métasédiments svécofenniens du Sud de la Finlande (Koistinen, 1996; Korsman *et al.*, 1997).

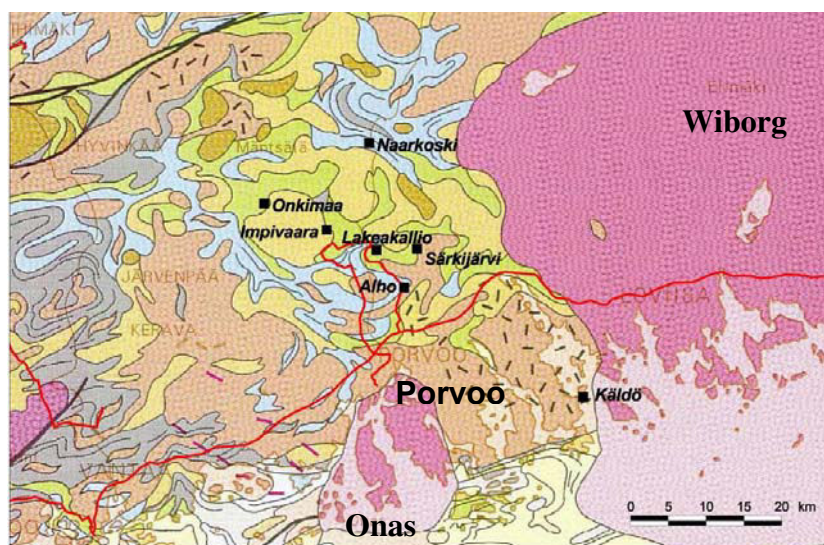


Figure 34: Carte géologique de la région d'Itä-Uusimaa (Koistinen, 1996). Les granites tardi-orogéniques potassiques sont en orange. Les trois granites rapakivi ici présents (en violet), d'Ouest en Est, sont ceux de Bodom, d'Onas et de Wiborg. Les carrés indiquent la présence d'anomalies radioactives.

Dans ces formations se sont mises en place plusieurs générations de granitoïdes : syn-orogéniques (1,89 à 1,87 Ga), tardifs et post-orogéniques (1,84 à 1,82 Ga). Les granitoïdes tardi-orogéniques sont les plus radioactifs, très riches en K, U et Th, et sont synchrones de la migmatisation des métavolcanites et métasédiments svécofenniens.

L'encaissant des minéralisations uranifères de Sarkijärvi est un granite tardi-orogénique potassique svécofennien, associé à des gneiss à hornblende (Laitakari et Simonen, 1962).

Les échantillons minéralisés de Sakijärvi correspondent à des boulders granitiques altérés et minéralisés avec des teneurs en U allant jusqu'à 3,5 % poids. L'uranium se trouve pour une partie sous forme de pechblende associée à de la goethite, et principalement sous forme d'hydroxydes de  $U^{6+}$  enrichi en Ca-Si associés à des oxy-hydroxydes de  $Fe^{3+}$ . Des filonnets de calcite recoupent les échantillons. Les datations radiométriques des uraninites des boulders granitiques les moins altérés donnent un âge concordant de 445 Ma (Vaasjoki *et al.*, 2003). Les boulders granitiques altérés et leur minéralisation uranifère présentent des caractéristiques similaires aux boulders de Alho. L'enjeu ici est donc d'identifier le type de gisement à partir desquels ces boulders de provenance inconnue peuvent dériver.

### 3.1.1.2. Géochimie des éléments majeurs

La pechblende de l'occurrence de Sarkijärvi a été analysée dans les échantillons 9266-1 et 9266-3. L'uranium s'y trouve sous forme de pechblende et les phases à U-Si correspondent principalement au type coffinite.

Les lames minces 9266-1 et 9266-3 comportent des clastes rouges-rosés de taille pluri-millimétrique à micrométrique, pris dans une matrice grise métallifère (Photo 16). Ils sont très fracturés et restent anguleux : la texture est de type bréchique. Des veinules minéralisées, elles-mêmes reprises par des fractures, traversent par endroit les lames minces.

La pechblende de l'échantillon 9266-1 se présente sous forme de veinules, où se distingue un assemblage de sphérules radiaires, de texture très hétérogène (Photo 17 a). Le total relativement bas des analyses chimiques, également très hétérogènes, sur l'échantillon 9266-1 (environ 90 %poids d'oxydes) indique une hydratation significative du minéral. Sur les trois analyses effectuées, seules deux ont des teneurs en plomb supérieures à la limite de détection et ces dernières sont très différentes (3,7 et 10,2 % poids PbO). La pechblende est caractérisée par une forte teneur en uranium (Tableau 17), sans thorium détectable, mais

avec des quantités de calcium élevées et variables dans l'échantillon. Les teneurs en silicium et en fer sont également variables, elles sont faibles pour FeO et élevées pour deux points en CaO. L'yttrium par contre est négligeable (inférieur à la limite de détection).

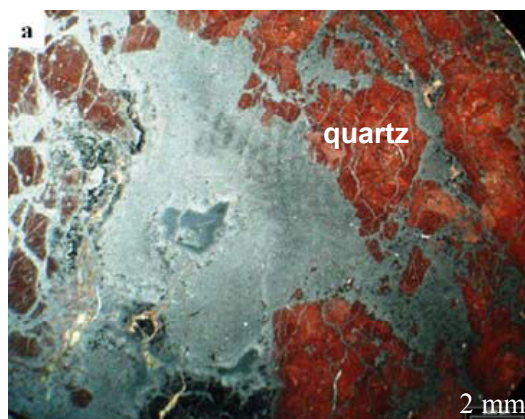


Photo 16 : Image optique de l'échantillon 9266-3 du dépôt de Sarkijärvi (Finlande).

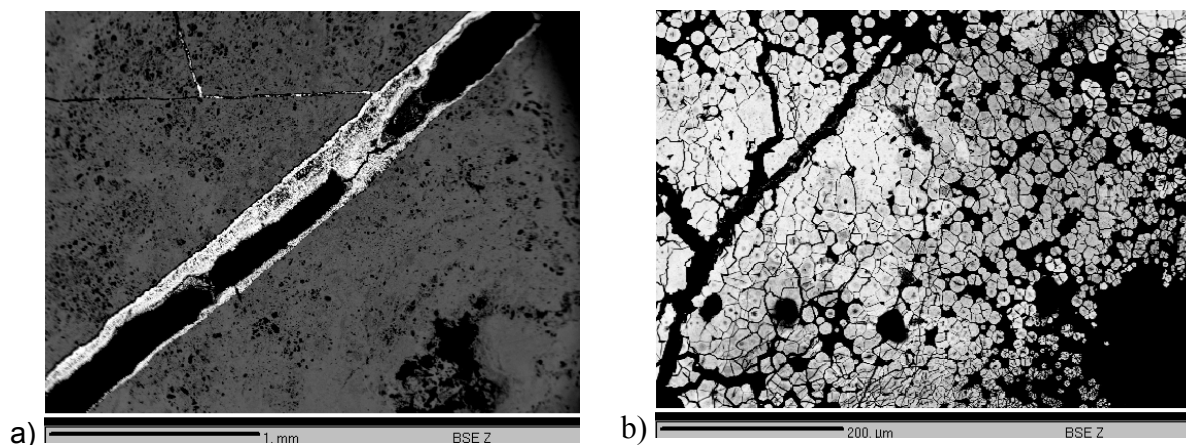


Photo 17 : Image BSEM a) de la pechblende 9266-1 en veinules et b) de la zone 1 de la pechblende 9266-3 du dépôt de Sarkijärvi.

Tableau 17 : Composition moyenne de la pechblende de l'échantillon 9266-1 de Sarkijärvi, sur 3 analyses.

n° d'analyse	UO <sub>2</sub> %pds	CaO %pds	SiO <sub>2</sub> %pds	FeO %pds	PbO %pds
1	67,9	6,3	14,5	0,4	<d.l.
2	63,1	4,4	12,7	0,5	10,2
3	77,1	6,5	2,3	2,0	3,7

Les âges chimiques correspondants sont très variables dans cet échantillon, puisque l'un est de **350 Ma** et l'autre de 1090 Ma (cet âge le plus ancien correspond à une phase U-Si).

L'échantillon 9266-3 est également très hétérogène, il est composé de pechblende sous forme de sphérules englobant les clastes de quartz hématitisés dans une texture de type brèche (Photo 17 b). Les teneurs en uranium de la pechblende sont relativement faibles pour un oxyde d'uranium, indiquant une hydratation importante (de 63,1 % poids à 79,2 % poids  $\text{UO}_2$ ) et il n'y a pas de thorium détectable (Tableau 18). Les teneurs en calcium sont assez élevées à la différence de la silice et du fer, mais leur répartition est homogène. Les teneurs en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ne sont par contre pas négligeables avec une moyenne de  $2,2 \pm 0,2$  % poids.

La phase de type coffinite montre pour les deux échantillons une composition très variable pour tous les éléments, avec notamment des teneurs en silicium variant de 8,5 à 14,5 % poids  $\text{SiO}_2$ . Les teneurs en plomb sont en dessous de la limite de détection.

Tableau 18 : Composition moyenne de la pechblende de l'échantillon 9266-3 de Sarkijärvi, sur 7 analyses.

$\text{UO}_2$ %pds	CaO %pds	$\text{SiO}_2$ %pds	FeO %pds	PbO %pds	$\text{Y}_2\text{O}_3$ %pds
75,0 à 77,6	3,4 à 5,7	1,5 à 2,0	1,2 à 1,5	2,7 à 4,1	1,7 à 2,4
$\sim 75,9 \pm 0,8$	$\sim 4,8 \pm 0,8$	$\sim 1,7 \pm 0,2$	$\sim 1,4 \pm 0,1$	$\sim 3,4 \pm 0,5$	$\sim 2,2 \pm 0,2$

L'âge chimique moyen sur 7 points d'analyse est de  **$326 \pm 48$  Ma**, ce qui est proche de celui obtenu pour la pechblende 9266-1 (350 Ma). Cet âge est inférieur à celui donné par les analyses isotopiques U-Pb menées sur le boulder de Sarkijärvi ( $417 \pm 52$  Ma, Kister et Cuney, 2004), sur la pechblende du boulder d'Alho ( $457 \pm 29$  Ma, Brouand et Cuney, 2004), ainsi que celles de Vaasjoki *et al.* (1982, 2003) sur les occurrences uranifères de Sarkijärvi, Kälö, Lakeakallio et Alho dans la même zone.

### 3.1.1.3. Datation isotopique U-Pb

Les âges U-Pb ont été calculés à partir de 14 analyses du cœur et 4 du bord de l'oxyde d'uranium 9266-3 et sont présentés sur la figure 35. La partie supérieure de la discordia intercepte la Concordia à  **$356 \pm 38$  Ma**, un âge comparable aux âges chimiques déterminés précédemment. Les points étant très proches de la Concordia l'intercept inférieur est très mal défini.



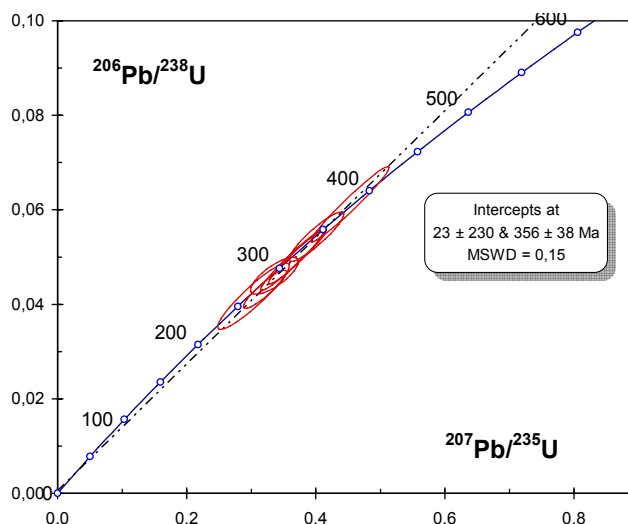


Figure 35 : Ages isotopiques U-Pb de la pechblende de l'occurrence de Sarkijärvi (Finlande).

### 3.1.1.4. Géochimie des éléments de terres rares

9 points d'analyse à la microsonde ionique ont été réalisés sur l'échantillon 9266-3 pour déterminer les concentrations en éléments de terres rares sur la pechblende provenant d'un échantillon de boulder de Sarkijärvi (Fig. 36). L'ensemble des spectres présente des abondances et des fractionnements similaires, ce qui indique une bonne homogénéité des éléments de terres rares dans l'échantillon et une bonne reproductibilité des analyses. Ces spectres ne montrent pas de fractionnement significatif entre les éléments de terres rares légères et les lourdes, seule une légère décroissance des plus lourdes et une anomalie négative en Eu sont observées. Enfin, les abondances globales des éléments de terres rares sont élevées : environ  $10^4$  fois les valeurs chondritiques. Les éléments de terres rares montrent un effet tétrade de type M bien marqué.

Le fractionnement global des spectres des éléments de terres rares est proche de celui des minéralisations intragranitiques disséminées de haute température telles que l'occurrence des pegmatoïdes des Monts Otish (Québec) ou du gisement de Rössing (Namibie). On observe effectivement la même forme de courbe, avec un fractionnement très faible sauf pour les éléments de terres rares les plus légères et les plus lourdes, ainsi qu'une forte anomalie négative en Eu. Cependant quelques différences sont à noter : (i) les abondances globales à Sarkijärvi sont supérieures d'environ un ordre de grandeur par rapport aux deux autres gisements, (ii) un effet tétrade est bien marqué au niveau des éléments de terres rares légères et intermédiaire à Sarkijärvi, et (iii) la décroissance des abondances au niveau des éléments de terres rares lourdes est bien plus forte à Sarkijärvi.

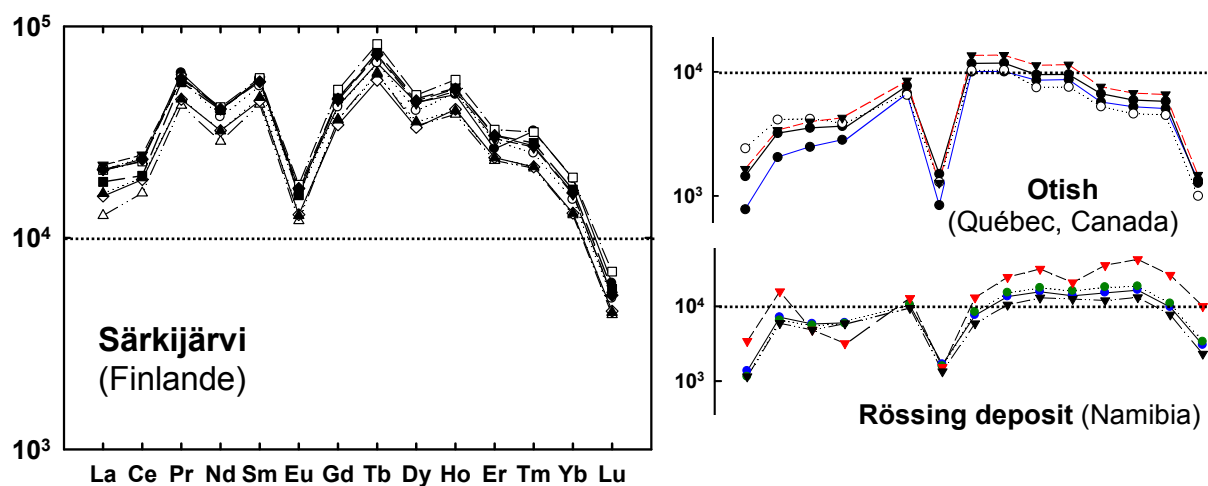


Figure 36 : Spectres des éléments de terres rares de la pechblende de l'occurrence 9266-3 de Särkijärvi, Finlande. Comparaison avec les spectres des gisements des Monts Otish et de Rössing à droite.

## 3.2. Les gisements de type filonien

### 3.2.1. Les gisements du Limousin (Massif Central, France)

#### 3.2.1.1. Géologie

Le complexe granitique de Saint Sylvestre (Massif Central, France) est le district uranifère le plus important de France. Un premier évènement d'altération hydrothermale a engendré des épisyénites à 305 Ma (Scaillet *et al.*, 1996) qui ont servi de piège et de réservoir à la minéralisation. Un essaim de filons de lamprophyres recoupe ensuite le massif granitique à **290-300 Ma** (par méthode Rb-Sr) (Leroy et Sonet, 1976). La minéralisation uranifère est déposée lors d'un second évènement hydrothermal, daté par isotopie U-Pb à **276 Ma** (Leroy et Holliger, 1984) soit sous forme de filons dans des failles soit sous forme disséminée dans les épisyénites. L'intercepte inférieur de la discordia de cette datation passe par l'origine ce qui correspond une perte de plomb soit récente du fait de l'altération, soit liée à une diffusion continue. Par la suite une autre re-mobilisation de pechblende a eu lieu vers **170-175 Ma** (Leroy et Holliger, 1984).

#### Les paragenèses

Différentes séquences paragénetiques ont pu être identifiées dans le massif granitique de Saint Sylvestre.

##### Altération hydrothermale 1 : épisyénitisation

L'épisyénitisation a affecté la partie supérieure du massif, elle est due à des circulations de fluides hydrothermaux aqueux, faiblement salés, à des températures élevées voisines de 350°C, se développant dans le granite le long de réseaux de fractures (Leroy et Holliger, 1984). Elle se caractérise par une déquartzification et la formation de micas blancs (phengite notamment) aux dépens des plagioclases essentiellement, ainsi que d'une métasomatose potassique accompagnée d'un lessivage de SiO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>O.

##### Altération hydrothermale 2 : dépôts uranifères

Cette deuxième phase d'altération hydrothermale est responsable de la mise en place des dépôts uranifères dans le massif. Le volume de roches affectées est plus important que le seul volume déquartzifié, il associe donc une fracturation et microfracturation locale. Les fluides d'origine météorique ayant conduit à ces dépôts ont été réchauffés lors de l'activité magmatique lamprophyrique (formation de filons). Cette phase se compose de deux processus successifs (Leroy et Holliger, 1984) :

(i) Mise en place d'une minéralisation uranifère primaire il y a environ 276 Ma (pechblende étroitement associée à de la pyrite).

(ii) Modification de la minéralisation primaire. Après un épisode de faible bréchification, la minéralisation primaire a été modifiée par les cristallisations de quartz, coffinite et marcassite à partir de fluides de basses températures (diminution progressive de 330°C à 100°C à pression constante, Leroy et Holliger, 1984).

### Phase d'altération supergène

Ces processus supergènes sont dus à des circulations d'eaux météoriques qui peuvent remanier les minéralisations primaires (cristallisation d'autunite<sup>1</sup> dans la zone oxydante et de « produits noirs » dans la zone réductrice, Leroy et Holliger, 1984).

Trois échantillons de minéralisation (Photos 18 à 22) provenant des mines souterraines de Fanay (472-36) et de Margnac (D631-15 et 22) ont été fournis par Jacques Leroy (Fig. 37).

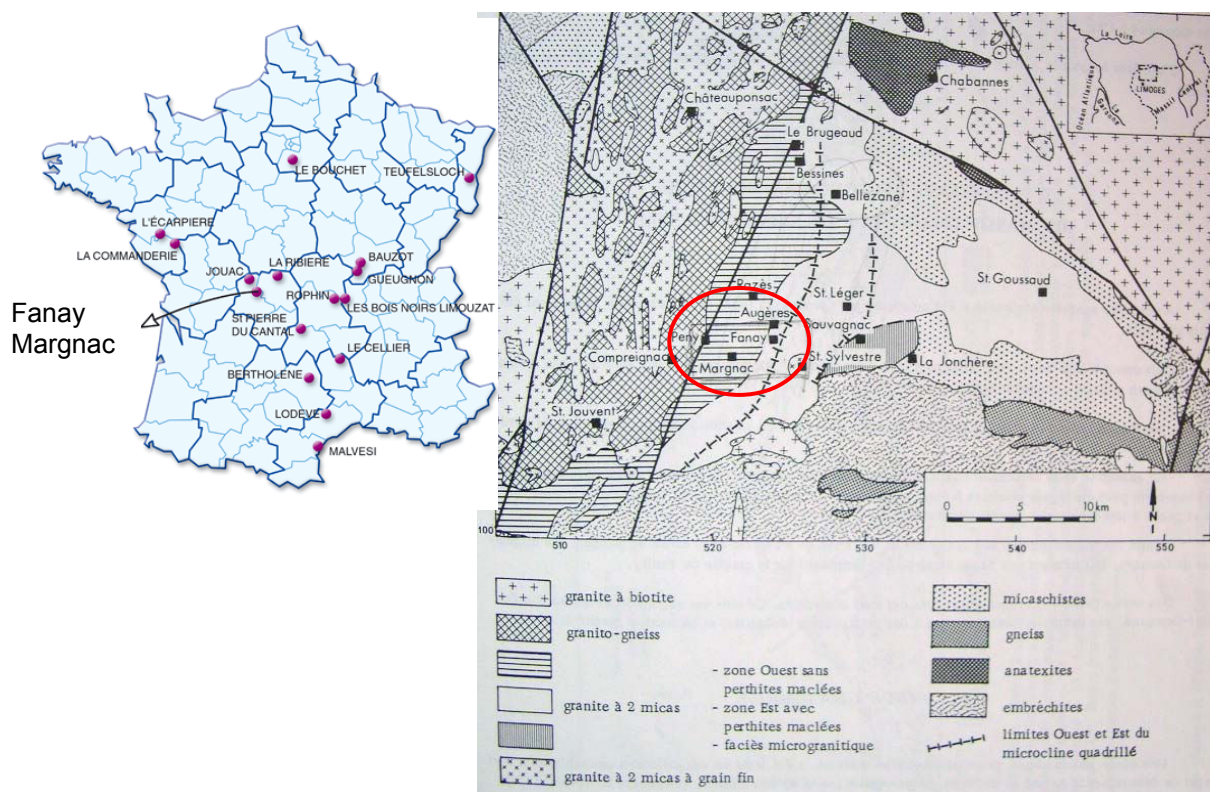


Figure 37 : Localisation et carte géologique des gisements de Fanay et de Margnac, en Haute-Vienne, Massif Central français.

<sup>1</sup> Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 10H<sub>2</sub>O

Ces gisements sont encaissés dans des leucogranites à deux micas peralumineux, la minéralisation se présente sous forme de pechblendes intragranitiques associées à de la pyrite et du quartz microcristallin. Les études menées sur ces oxydes d'uranium (Cathelineau et Leroy, 1981) montrent clairement que les échanges entre les roches encaissantes et les solutions uranifères se reflètent dans la composition chimique des pechblendes.

- Fanay-Augères : 472-36

L'échantillon 472-36 se compose de deux phases principales : de la pechblende massive (~50%) et de la pyrite (~40%), ainsi que du quartz et de la marcassite (très localisée). La pechblende est craquelée et ses contours sont visiblement altérés. Les cœurs des sphérules de pechblende observés dans cette lame mince apparaissent plus clairs que les bords sur les images BSEM (i.e. ils sont plus riches en U et Pb) : les cœurs représentent donc les parties les plus anciennes et les moins altérées (Photo 18).

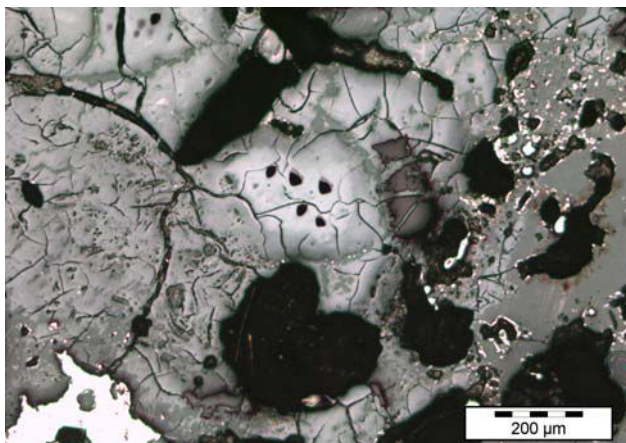


Photo 18 : Image optique des analyses isotopiques (points noirs), sur l'échantillon 472-36 du gisement de Fanay (Limousin).

- zone de Margnac : D631-15

Margnac correspond à une zone sans albitisation du granite de Saint Sylvestre (Leroy, 1978), dont la paragenèse se compose de quartz, feldspaths, biotite et muscovite primaires. Les minéraux accessoires y sont l'apatite et les minéraux radioactifs : uraninite, monazite et zircon. L'échantillon D631-15 a une composition un peu différente de celui de Fanay puisqu'il contient une gangue siliceuse microcristalline hématitique (~70%), en contact avec de petites veines minéralisées constituées en quasi-totalité de pechblende. Des structures sphérolitiques typiques de la pechblende y sont également observées (Photo 19), elles montrent clairement le sens de croissance du minéral depuis le cœur du sphérolite à sa bordure. De nombreuses sphérules de pechblende sont localisées dans la gangue mais restent très voisines des filonnets. Les rubans de pechblende font de 100 à plusieurs



centaines de microns de large, comme l'illustrent les photos ci-dessous. Des microfissures sont remplies de calcite tardive.

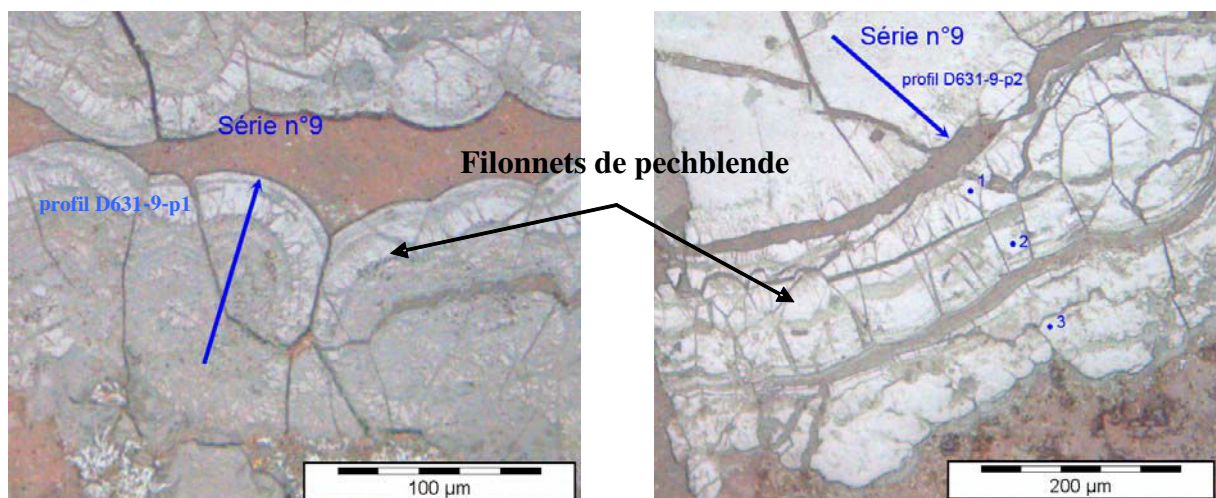


Photo 19 : Localisation sur images optiques des analyses de la série 9 sur l'échantillon D631-15 du gisement de Margnac (Limousin).

- filon Henriette-Margnac : 22.

L'échantillon 22 de Margnac a une grande proportion de gangue orange (~80%) formée de silice microcristalline hématitique, en contact emballant une minéralisation principalement composée de pyrite (70%) et de veines de pechblende présentant des évidences de croissance synchrone (Photos 20 à 22). Ces veines sont craquelées, mais la minéralisation semble peu altérée. L'échantillon 22 présente dans ses parties minéralisées, associés à la pechblende, de la pyrite, de la chalcopryrite, du quartz et très localement de la covellite (minéral typique des filons hydrothermaux issus de l'altération de la chalcopryrite).

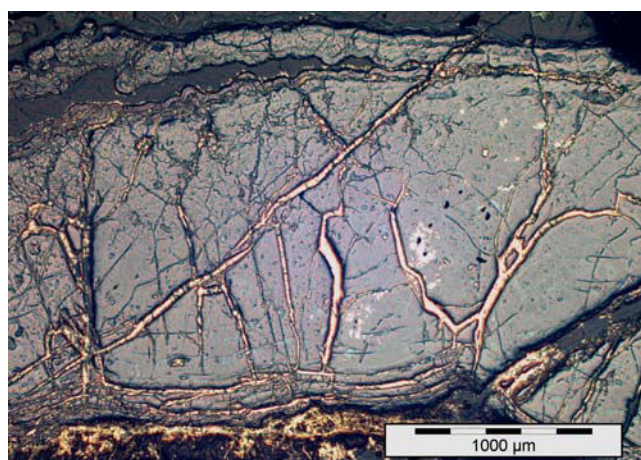


Photo 20 : Localisation en image optique des analyses isotopiques (points noirs), sur 22, Margnac.

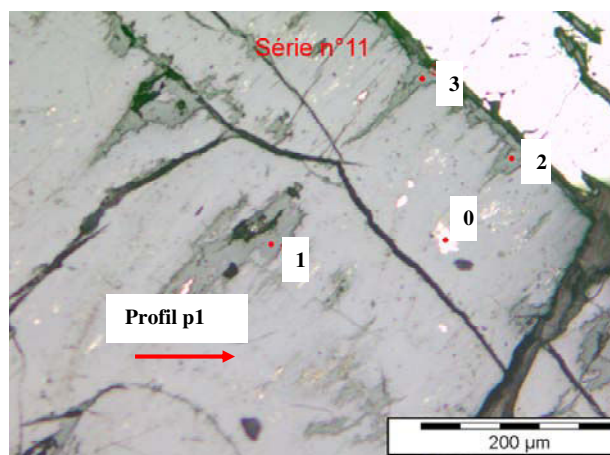


Photo 21 : Localisation en image optique des analyses BSEM de la série 11, sur 22, Margnac.

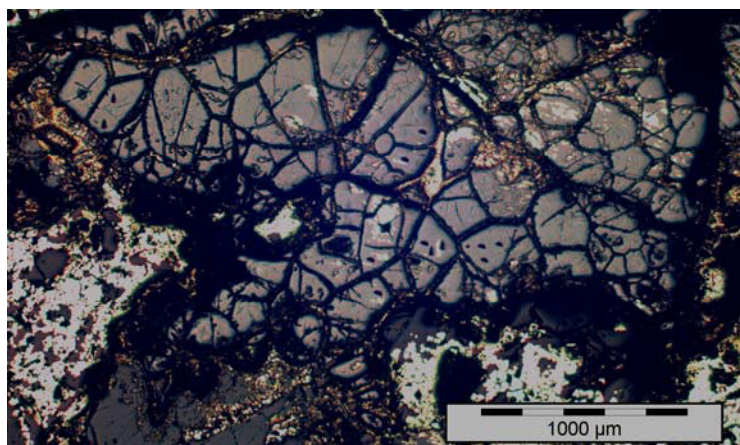


Photo 22 : Localisation en image optique des analyses isotopiques (points noirs), sur l'échantillon 22, Margnac.

### 3.2.1.2. Géochimie des éléments majeurs

Les trois échantillons ont fait l'objet d'analyses à la microsonde électronique.

#### a) Pechblende de Margnac (D631-15)

Le sens de croissance du minéral de pechblende est clairement visible sur les structures sphérolitiques de cet échantillon (Photo 19), du cœur du sphérolite à sa bordure. Les analyses à la microsonde électronique ont été réalisées selon deux profils p1 et p2 du cœur au bord d'un sphérolite, et trois points ont été analysés perpendiculairement à un petit filonnet de pechblende (Photo 19). Ces deux zones présentent une bonne homogénéité de composition indiquant une faible altération et/ou une faible modification de la chimie du fluide minéralisateur (Fig. 38).

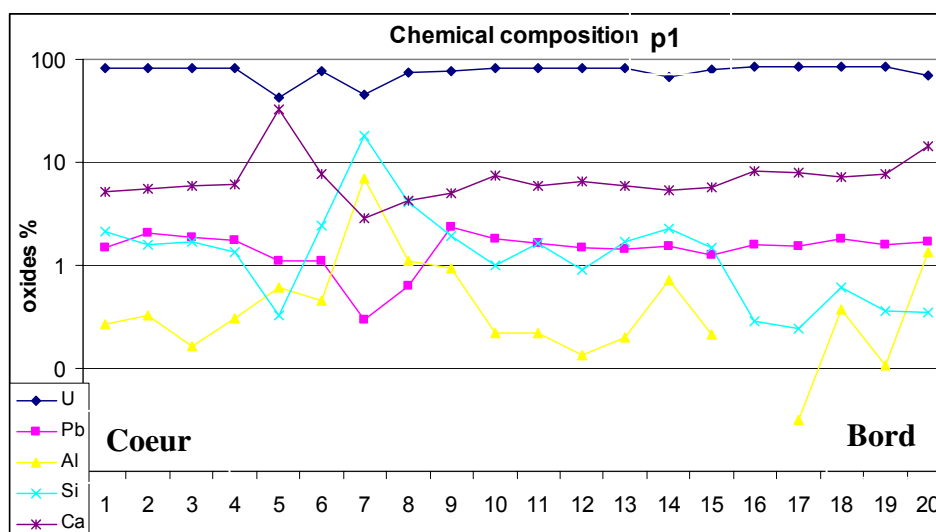


Figure 38 : Variations des concentrations en éléments des profils p1 et p2 dans la pechblende de l'échantillon D631-15 du gisement de Margnac (Limousin, France), en échelle logarithmique.

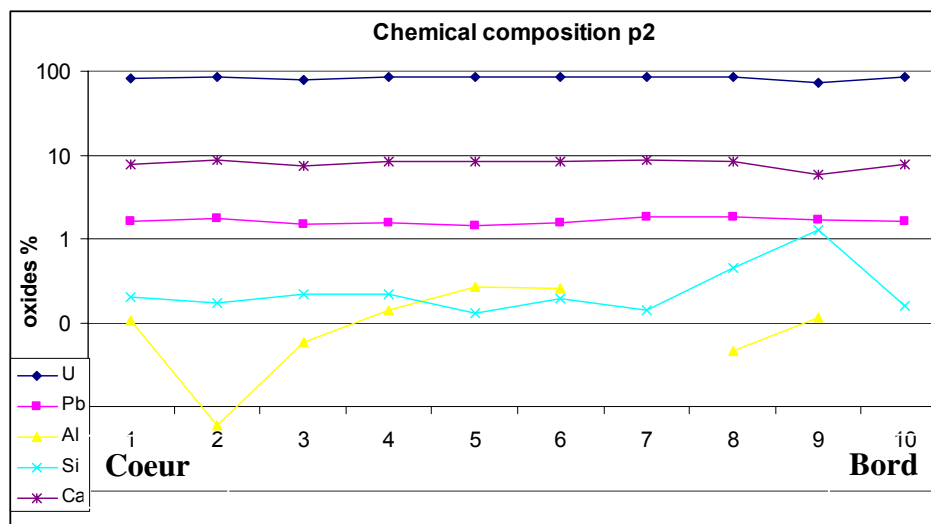


Figure 38 (suite) : Variations des concentrations en éléments des profils p1 et p2 dans la pechblende de l'échantillon D631-15 du gisement de Margnac (Limousin, France), en échelle logarithmique.

Les points 5 et 7 du profil p1 montrent des compositions plus variables du fait de leur localisation au voisinage de microfractures. Le point 20 en bordure du profil p1 est plus pauvre en uranium (68,6 % poids  $UO_2$ ) et plus riche en Al et Ca (1,4 % poids  $Al_2O_3$ ; 14,3 % poids CaO), indiquant une altération de la pechblende. Hormis ces trois points, les concentrations en éléments marqueurs de l'altération sont très basses et parfois inférieures aux limites de détection de la microsonde électronique (Al, Si, Fe et S, Tableau 19). Les teneurs en plomb sont de l'ordre de 1,6 % poids PbO en moyenne donnant un âge moyen de la minéralisation uranifère de **149 ± 14 Ma** (à partir des données de p2 seulement), ce qui est plus jeune que celui du dépôt initial de la pechblende (~276 Ma, Leroy et Holliger, 1984), mais voisin de celui de la remobilisation Jurassique (170-175 Ma, Leroy et Holliger, 1978) lors de l'ouverture de l'Atlantique Nord. Les teneurs en calcium sont élevées :  $6,7 \pm 2,2$  % poids CaO pour p1 et  $8,0 \pm 0,8$  % poids CaO pour p2, et relativement constantes, en faveur d'un dépôt synchrone du calcium avec la pechblende.

Tableau 19 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium de l'échantillon D631-15 de Margnac, sur 20 analyses pour p1 et 10 pour p2.

Profiles	$UO_2$ %pds	PbO %pds	$Al_2O_3$ %pds	$SiO_2$ %pds	CaO %pds	Total	Ages (Ma)
p1	68,4 à 85,0 ~79,8 ± 5,1	0,6 à 2,3 ~1,6 ± 0,4	<d.l. à 1,3 ~0,4 ± 0,4	0,9 ± 4,1 ~1,4 ± 0,9	4,2 à 14,3 ~6,7 ± 2,2	91,6 ± 2,3	<b>150 ± 29</b>
p2	73,4 à 86,6 ~83,0 ± 4,0	1,5 à 1,8 ~1,6 ± 0,1	<d.l. à 0,27 0,1 ± 0,1	0,1 à 1,3 ~0,3 ± 0,3	5,9 à 8,7 ~8,0 ± 0,8	95,3 ± 2,0	<b>149 ± 14</b>
points	75,5 à 85,6 ~82,2 ± 5,8	1,6 à 2,0 1,9 ± 0,2	<d.l.	0,2 à 0,6 ~0,4 ± 0,2	8,0 à 8,6 ~8,2 ± 0,3	96,1 ± 1,5	<b>151 ± 28</b>



Les trois points isolés montrent des teneurs en uranium élevées ( $\sim 82,2 \pm 5,8$  % poids  $\text{UO}_2$ ), faibles en plomb et en silice ( $\sim 1,9 \pm 0,2$  % poids  $\text{PbO}$ ,  $\sim 0,4 \pm 0,2$  % poids  $\text{SiO}_2$ ) et très fortes en calcium ( $\sim 8,2 \pm 0,3$  % pds  $\text{CaO}$ ). Les teneurs homogènes en Ca, également observées dans les profils, indiquent que Ca et U se sont bien déposés de façon synchrone. Ces trois points donnent un âge chimique moyen de  **$151 \pm 28$  Ma**, similaire à l'âge chimique précédent.

### b) Pechblende d'Henriette-Magnac (22)

Trois profils p1, p2 et p3 ont été réalisés dans une guirlande de pechblende préservée, domaine clair en image BSEM (Photos 20 et 21). Les teneurs en uranium sont élevées et homogènes, mais les teneurs en plomb sont modérées ( $1,6 \pm 0,1$  % poids  $\text{PbO}$ ), semblables à celles de la pechblende D631-15 de Magnac et réparties régulièrement dans l'échantillon (Tableau 20). Le calcium a des teneurs élevées ( $7,4 \pm 1,2$  % poids  $\text{CaO}$  en moyenne) du même ordre de grandeur de celles de la pechblende D631-15 de Magnac. Les teneurs en Si sont assez variables le long des profils. Le fer, le soufre et l'aluminium ont des teneurs faibles (bien que l'on relève un point à  $11,2$  % poids  $\text{FeO}$  associé à  $14,6$  % poids  $\text{SO}_2$  correspondant à un microcristal de pyrite, non pris en compte dans les calculs) et le phosphore reste significatif mais variable.

Tableau 20 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes de la pechblende de l'échantillon 22 du filon Henriette-Magnac, sur 15 analyses.

$\text{UO}_2$ %pds	$\text{PbO}$ %pds	$\text{CaO}$ %pds	$\text{SiO}_2$ %pds	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %pds	$\text{FeO}$ %pds	$\text{P}_2\text{O}_5$ %pds	total
83,1 à 85,8	1,4 à 1,8	5,1 à 8,7	0,1 à 0,9	<d.l.	0,2 à 0,5	0,05 à 0,6	$94,6 \pm 0,8$
$\sim 84,6 \pm 0,9$	$\sim 1,6 \pm 0,1$	$\sim 7,4 \pm 1,2$	$\sim 0,4 \pm 0,3$	(2 points à 0,1)	$\sim 0,4 \pm 0,1$	$\sim 0,3 \pm 0,1$	

L'âge chimique moyen calculé à partir de ces profils est de  **$144 \pm 9$  Ma**, ce qui est voisin de l'âge calculé pour la pechblende D631-15 de Magnac.

### c) Pechblende de Fanay-Augères (472-36)

Le profil p1 a été mesuré sur un sphérolite de pechblende, depuis le cœur jusqu'au bord du minéral (Fig. 39). La zone du profil encadrée sur cette figure contient beaucoup moins d'uranium ( $\sim 45,5$  % poids  $\text{UO}_2$ ) que le reste du minéral, mais plus de Ca, P, Fe et Zr ( $\sim 12,2$  % poids  $\text{CaO}$ ,  $\sim 28$  % poids  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\sim 1$  % poids  $\text{FeO}$ ,  $\sim 0,3$  % poids  $\text{ZrO}_2$ ). Il s'agit très probablement ici d'une zone fragilisée du minéral (microfracture) et plus fortement altérée : elle sera à éviter pour les analyses microsondes.

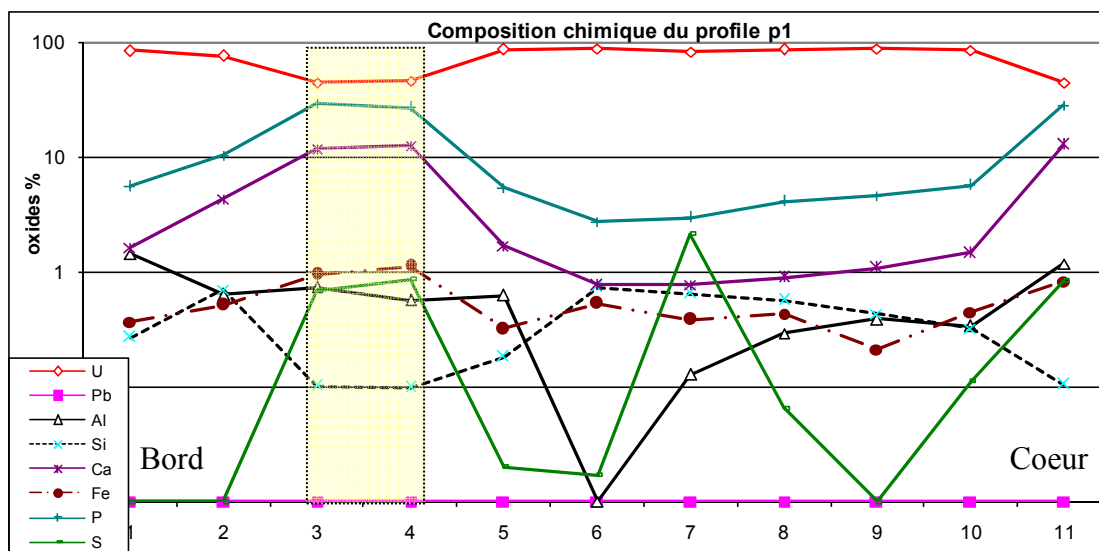


Figure 39 : Variations des concentrations des éléments majeurs le long du profil p1 sur l'échantillon 472-36 du gisement de Fanay-Augères, en échelle logarithmique.

Cet échantillon de pechblende est caractérisé par de fortes teneurs en uranium, mais des valeurs extrêmement faibles en plomb (inférieures à la limite de détection d.l.). Au cœur du minéral la teneur en uranium n'est que de 44,9 % poids  $\text{UO}_2$  et les teneurs en Ca (12,8 % poids CaO) et P (28,5 % poids  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) élevées (Al tend à croître également aux environs de 1 % poids  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) indiquent une altération en phosphate d'uranium calcique de type autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (en lumière réfléchie sur lame mince ces domaines ont un pouvoir réflecteur plus bas que l'oxyde d'uranium). Les teneurs en fer et en soufre sont basses et assez variables ce qui reflète la présence de petits cristaux de pyrite disséminés. Les teneurs en calcium et phosphore relativement élevées (plusieurs %) dans l'ensemble de l'échantillon et l'absence de plomb confirme l'état d'altération important de l'oxyde d'uranium en voie de transformation en autunite (Tableau 21). Les variations observées des teneurs (0,77 à 12,8 % poids CaO ; 2,7 à 28,5 % poids  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) indiquent une redistribution aléatoire des éléments lors d'une altération supergène.

Tableau 21 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium de la pechblende de l'échantillon 472-36 de Fanay-Augères.

$\text{UO}_2$ %pds	PbO %pds	FeO %pds	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %pds	CaO %pds	$\text{SO}_2$ %pds	$\text{P}_2\text{O}_5$ %pds
44,7 à 89,8 ~80,8 ± 13,8	<d.l.	<d.l. à 0,82	<d.l. à 1,18	0,77 à 12,8 ~2,8 ± 3,7	<d.l. à 2,14	2,7 à 28,5 ~7,7 ± 7,9

Cette zone a été choisie pour étudier l'effet de l'altération sur la géochimie des oxydes d'uranium pour les éléments majeurs et les éléments de terres rares.

D'après Cathelineau et Leroy (1981), la composition des pechblendes de ces trois échantillons peut être expliquée par un enrichissement en Ca des fluides lors de leur contact avec les roches mafiques (lamprophyres).

### 3.2.1.3. Datation isotopique U-Pb

Les analyses réalisées sur les pechblendes D631-15 et 22 ont fourni des âges isotopiques (**190 ± 73 Ma** pour l'échantillon D631-15 ; **210 ± 17 Ma** pour l'échantillon 22), plus anciens que les âges chimiques calculés précédemment mais plus jeunes que l'âge de dépôt initial de la pechblende établi par Leroy et Holliger (1984). Les âges les plus précis ont été obtenus sur la pechblende 22, plus riche en Pb et ayant le plus faible écart type. Ces résultats sont présentés sur la figure 40 :

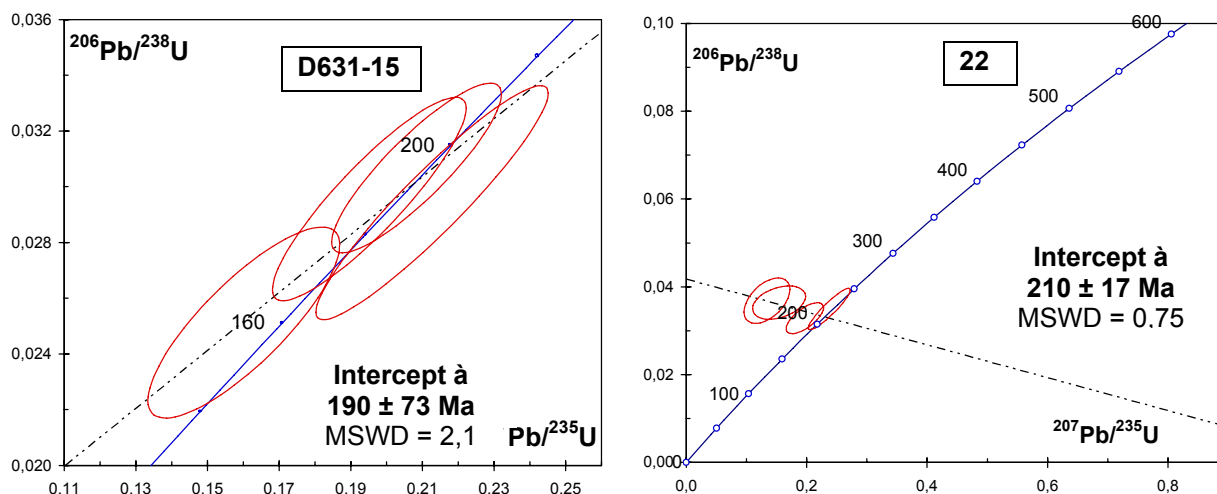


Figure 40: Ages isotopiques U-Pb des pechblendes des échantillons D631-15 (Margnac) et 22 (Henriette-Margnac, Limousin, France).

### 3.2.1.4. Géochimie des éléments de terres rares

Les spectres des éléments de terres rares obtenus pour les trois pechblendes sont présentés sur la figure 41. Les zones analysées ont été sélectionnées dans les domaines les mieux préservés, pour autant que le permet la taille du spot d'analyse (~40 µm). Tous les spectres montrent un fractionnement bien marqué depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux terres rares lourdes, cependant le fractionnement tend à être moins marqué pour la pechblende de Margnac. Les spectres de la pechblende d'Henriette (22) sont bien reproductibles ce qui confirme l'homogénéité de ce minéral observée lors des analyses chimiques. Par contre, les deux autres échantillons montrent des spectres beaucoup plus variables, probablement du fait d'une certaine hétérogénéité des zones analysées. Une très

faible anomalie négative en Eu est observée pour les pechblendes d'Henriette et de Margnac (sauf pour un point montrant les abondances en éléments de terres rares les plus basses), mais elle est absente sur le spectre Fanay-Augères. L'échantillon d'Henriette a des teneurs en éléments de terres rares particulièrement élevées :  $10^4$  fois les chondrites pour les légères) et  $10^2$  fois les chondrites pour les lourdes. Par contre, la pechblende de Margnac à des teneurs en éléments de terres rares beaucoup plus faibles ( $10^0$  à  $10^2$  fois celles des chondrites pour les éléments de terres rares légères) et beaucoup plus variables (la variation des abondances ne peut être reliée à la chronologie relative de la croissance dans les bandes de pechblende car celles-ci ne sont pas ou peu visibles sur les oxydes d'uranium craquelés et relativement altérés).

Ce type de spectres de terres rares régulièrement fractionnés depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux éléments de terres rares lourdes est donc caractéristique des gisements d'oxydes d'uranium de type filonien intragranitiques.

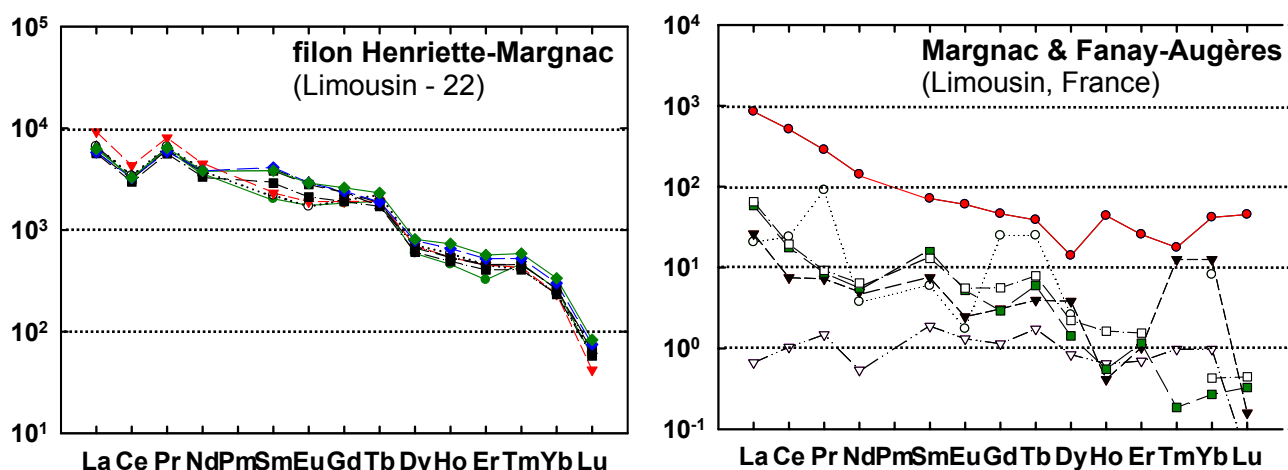


Figure 41: Spectres des éléments de terres rares des pechblendes des échantillons Margnac (D631-15), du filon Henriette 22 et Fanay-Augères (472-36), (Limousin, France). Le spectre de la pechblende altérée de Fanay-Augères (472-36) est en rouge sur le second graphique.

### 3.2.2. Le gisement de Schlema (Erzgebirge, Allemagne)

#### 3.2.2.1. Géologie

Le gisement d'uranium de type filonien de Schlema se situe dans l'Erzgebirge au sud-est de l'Allemagne (Saxe). La minéralisation uranifère forme un grand stockwerk encaissé dans des métasédiments ayant subi un métamorphisme au contact de leucogranites varisques à deux micas (Vlasov *et al.*, 1993). Les unités encaissantes sont constituées d'une alternance de shales riches en matière organique de l'Ordovicien inférieur – Dévonien supérieur et de siltites, et de schistes carbonatés. Presque toutes les minéralisations uranifères correspondent à de la pechblende hydrothermale avec plusieurs épisodes de dépôt (Golubev *et al.*, 2002).

L'évènement principal de précipitation de la pechblende daté par analyse isotopique U-Pb s'est produit entre **267** et **273 Ma** (Golubev *et al.*, 2002). Un stade de dépôt d'uranium plus tardif ou de régénération a été daté à 192-201 Ma.

#### 3.2.2.2. Géochimie des éléments majeurs

Les analyses chimiques ont été effectuées sur les sphérules de pechblende de l'échantillon 3146 du gisement de Schlema (photo 23). Les résultats sont présentés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des pechblendes de l'échantillon 3146 du gisement de Schlema (Allemagne), sur 10 analyses. Les teneurs en Ti, Zr, Al et Th sont inférieures aux limites de détection.

UO <sub>2</sub> %pds	PbO %pds	CaO %pds	SiO <sub>2</sub> %pds	FeO %pds	SO <sub>2</sub> %pds	K <sub>2</sub> O %pds	total
84,2 à 88,4	1,6 à 5,2	4,8 à 5,6	0,11 à 0,14	0,2 à 0,5	0,06 à 0,24	0,2 à 0,3	96,2 ± 0,9
~86,9 ± 1,4	~2,5 ± 1,1	~5,3 ± 0,3	~0,12 ± 0,01	~0,3 ± 0,1	~0,2 ± 0,08	~0,2 ± 0,02	

Les teneurs en uranium sont élevées, avec une moyenne de 86,9 ± 1,4 % poids, mais les valeurs de plomb sont par contre assez basses (~2,5 ± 1,1 % poids PbO) ce qui indique un âge relativement récent ou bien une altération significative de ces pechblendes. Elles sont par ailleurs assez riche en calcium (~5,3 ± 0,3 % poids CaO) mais pauvres en fer et silicium, autres éléments d'altération. Les teneurs en soufre et en potassium sont également très faibles.

La moyenne des âges chimiques calculés est de **211 ± 99 Ma**, ce qui est un peu plus jeune que ceux déterminés par Golubev *et al.* (2002) : l'altération des pechblendes expliquerait ce rajeunissement.

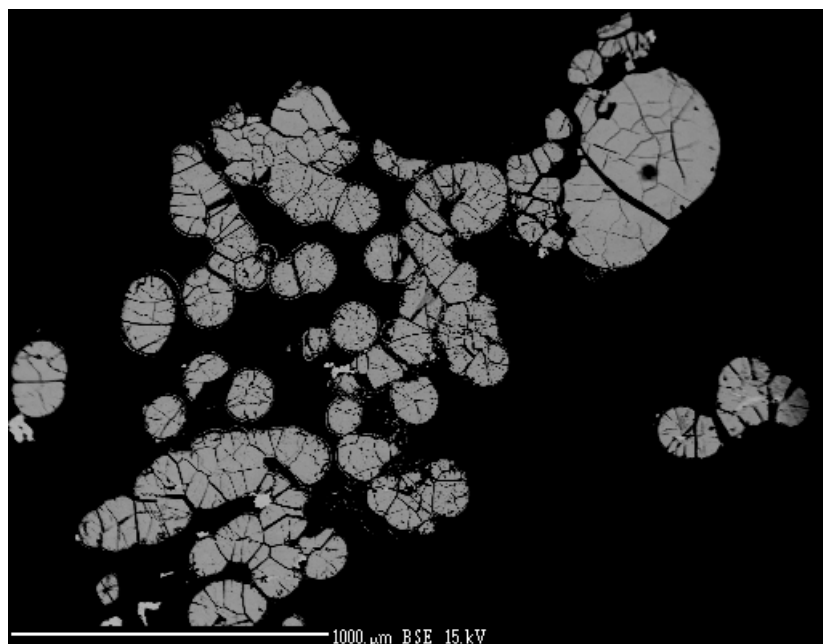


Photo 23: image en électrons secondaires BSE des sphérules de pechblende analysées par microsonde électronique.

### 3.2.2.3. Géochimie des éléments de terres rares

Les analyses des éléments de terres rares ont été réalisées sur la pechblende de l'échantillon 3146 du gisement de Schlemma, sur la zone 3146-1 (Photos 24, 25). La minéralisation se présente sous forme de pechblende assez massive, où se distinguent encore des sphérules de tailles variables. Elles semblent visuellement peu altérées, mais assez craquelées. Des microcristaux de pyrite sont ponctuellement observés dans la pechblende.

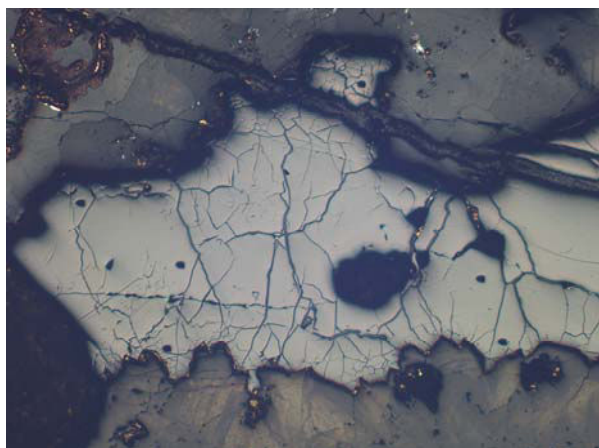


Photo 24: image optique de la pechblende 3146-1 du gisement de Schlemma. Les points noirs sont les spots d'analyse des éléments de terres rares.

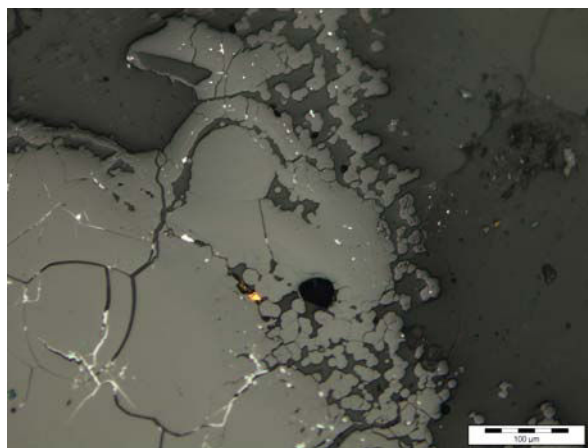


Photo 25: image optique de la pechblende 3146-2 du gisement de Schlemma.

Les spectres sont caractérisés par une très faible teneur en éléments de terres rares, de un à quatre ordres de grandeur inférieure aux abondances chondritiques (Fig. 42). Les abondances en éléments de terres rares varient de plus de deux ordres de grandeur avec une croissance des teneurs du cœur vers la bordure des sphérolites. Les éléments de terres rares légères et lourdes ont des fractionnements en forme de cuvettes indépendantes séparées par une anomalie en europium. Le degré de creusement des cuvettes et l'intensité de l'anomalie en europium décroissent avec l'augmentation de l'abondance des éléments de terres rares. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution, car les abondances sont très faibles. Un échantillon du même gisement a été analysé par Slava Golubev (2007, communication personnelle), et les résultats ont montré des spectres des éléments de terres rares de type filonien, avec un fractionnement très fort depuis les éléments de terres rares légères aux lourdes, et des abondances allant de  $10^3$  à  $10^1$ .

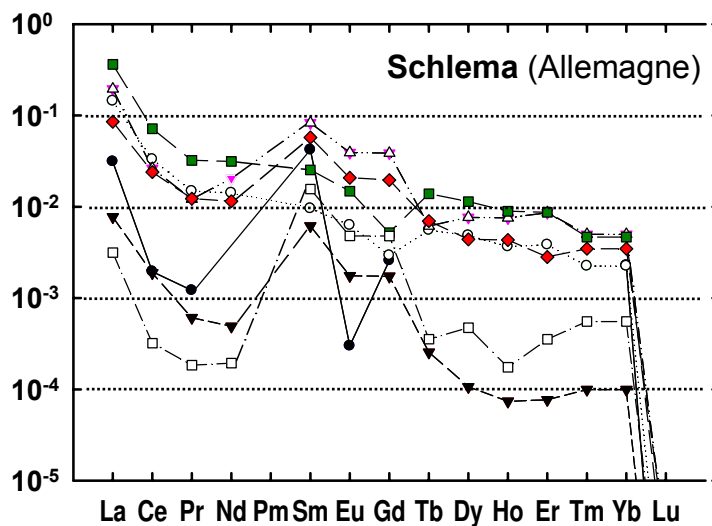


Figure 42 : Spectres des éléments de terres rares de l'échantillon d'oxyde d'uranium 3146-1 du gisement de Schlema (Allemagne).



### 3.2.3. Conclusion sur les gisements de type filonien

Tous les gisements liés à des systèmes filoniens ont des spectres des éléments de terres rares présentant une décroissance depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes. Les abondances globales sont assez élevées pour certains gisements (filon Henriette-Margnac, France : de  $10^4$  à  $<10^2$  fois les valeurs des chondrites) localisés au sein des granites, mais elles sont très basses pour le gisement de Schlema (Allemagne,  $<10^0$  fois les valeurs des chondrites) encaissé dans des roches métamorphiques au voisinage des granites. Ces résultats semblent indiquer que si le fractionnement des spectres des éléments de terres rares est le même pour les gisements de même type, en revanche les abondances de ces éléments dépendent de leurs concentrations dans les solutions minéralisantes, éventuellement en fonction du type d'encaissant. Ces concentrations peuvent de plus varier dans le temps pour un même gisement, comme le montre les variations des teneurs en éléments de terres rares au fur et à mesure de la cristallisation des oxydes d'uranium (comme illustré sur les spectres de la pechblende de Schlema). L'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons dans des environnements bien caractérisés serait toutefois nécessaire pour mieux comprendre les variations des abondances en éléments de terres rares entre les différents échantillons.



### 3.3. Les gisements liés au métasomatisme

#### 3.3.1. Le gisement de Zheltorechensk

##### 3.3.1.1. Géologie

La province uranifère de type métasomatite sodique d'Ukraine est localisée dans le craton Sarmatia composé de roches archéennes anciennes (jusqu'à 3,5 Ma) et protérozoïques. La Sarmatia est accolée au sud du craton Fennoscandia et Volgo-Uralia (Fig. 43). La Sarmatia est formée d'un ensemble de blocs allongés Nord-Sud et séparés par des grandes structures. Chacun de ces blocs semble avoir une histoire tectono-métamorphique qui lui est propre jusqu'à la fin du Paléoprotérozoïque. La Sarmatia est recoupée ensuite par des granites de type rapakivi vers 1,8 Ga, puis par le bassin Dniepr-Donetsk développé du Dévonien au Tertiaire et formant un rift très profond (jusqu'à 6 km).

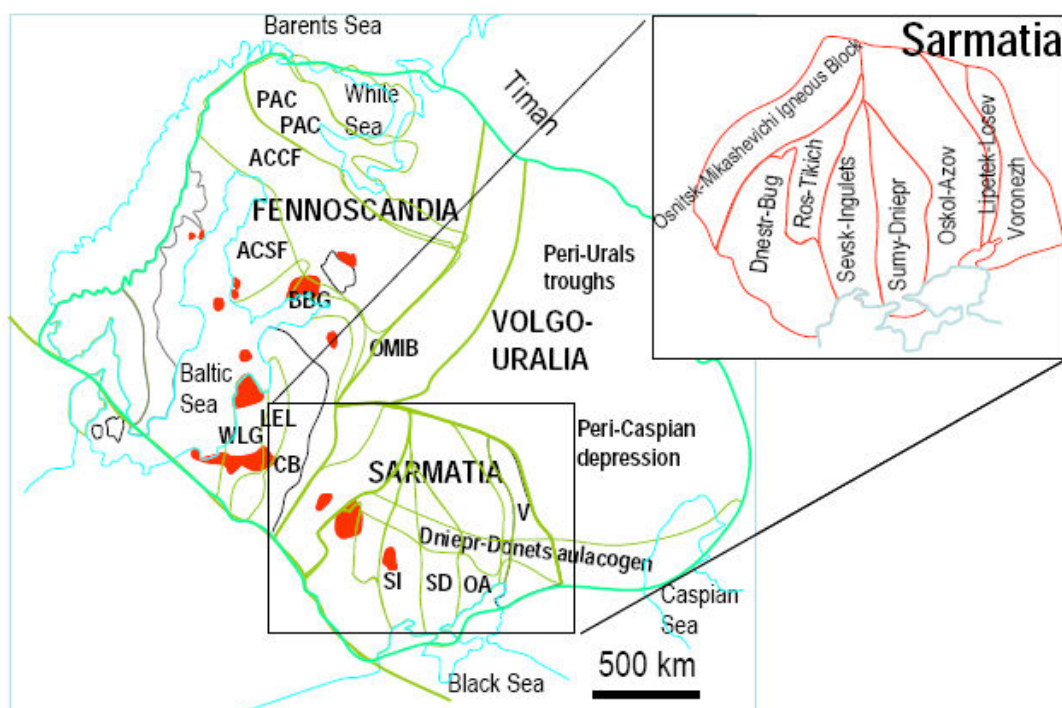


Figure 43 : Position du bloc cratonique Sarmatia (Ukraine). En insert, carte détaillée des blocs crustaux composant la Sarmatia. Ages des principales formations géologiques : Sevsik-Ingulets (2,1 Ga), Sumy-Dniepr, Oskol-Azov (3,3 - 2,6 Ga), Voronezh (2,1 - 2,0 Ga). En rouge sont figurés les granites rapakivis.

Les minéralisations uranifères associées à de la métasomatose sodique d'Ukraine sont localisées dans le bloc de socle archéen à paléoprotérozoïque de Kirovograd-

Novoukrainsk (Fig. 44), correspondant au bloc de Sevsk-Ingulets dans la figure 43 (Tarasov, 2004). Ce bloc est limité par deux grandes structures méridionales majeures : à l'Ouest celle de Bug-Mironovsk et à l'Est celle de Krivorozhsk (Fig. 44).

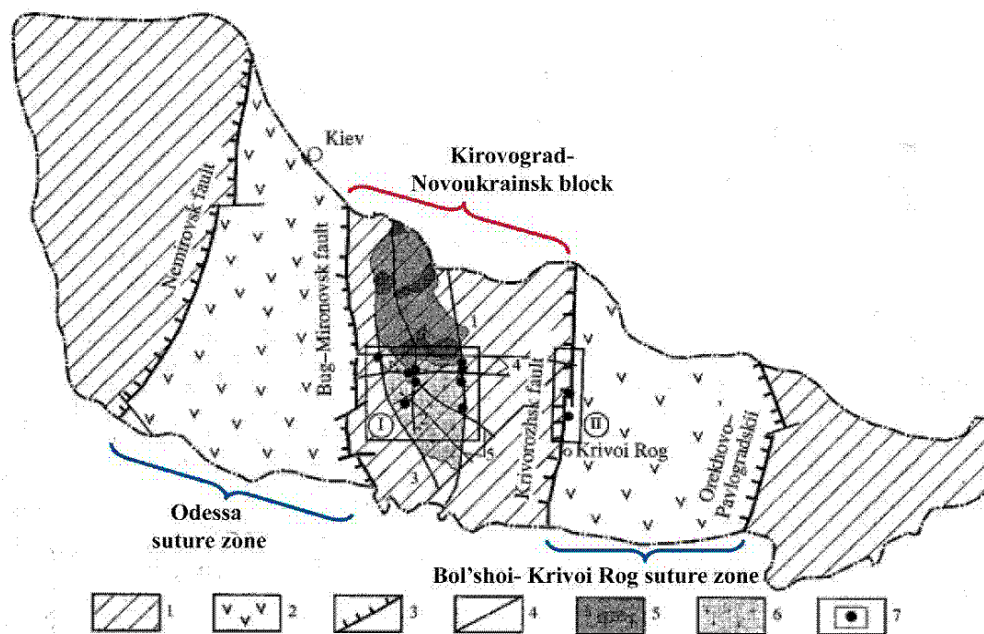


Figure 44 : Position du district uranifère de Kirovograd-Novoukrainsk au sein du bouclier ukrainien. 1 : blocs de type protoplateforme ; 2 : « géosynclinaux » ; 3 : failles profondes séparant les géoblocs de 1er ordre : (1) Kirovograd, (2) Novokonstantinovsk, (3) Zvenigorod-Annovsk, (4) Subbotsk-Moshorinsk, (5) Central ; 5 – Korson-Novomirgorodsk massif : (a) granite rapakivi, (b) gabbro-anorthosites ; 6 – granitoïdes du pluton Kirovograd-Novoukrainsk ; 7 - gisements d'uranium : (I) Kirovograd-Novoukrainsk, (II) Krivorozhsk.

Les gisements d'uranium se distribuent le long de trois grandes structures crustales profondément enracinées, correspondant à l'une des grandes structures méridionales limitant ce bloc à l'Est, ainsi qu'à des structures parallèles au sein du bloc Kirovograd-Novoukrainsk et le long de structures Nord-Ouest branchées en épis sur ces dernières :

(i) La première grande structure minéralisée, celle qui nous concerne ici, est celle de **Krivorozhsk** bordant à l'Est le bloc de Kirovograd-Novoukrainsk et au voisinage de laquelle se trouve la ville de Krivoi Rog. Les formations métamorphiques appartiennent à un grand synclinorium de 100 km de long sur 2 à 7 km de large. Les minéralisations uranifères sont localisées dans la partie nord du synclinorium (nord des synclinaux de Saksagansk et de Zheltorechensk) (Belevtsev *et al.*, 1984). Les premiers gisements associés à la métasomatose sodique y ont été découverts dans les années 40. Il s'agit de ceux de Zheltorechenskoe et Pervomaiskoe situés dans des formations métasédimentaires (quartzites, quartzites à magnétite, amphibolites, schistes à magnétite-amphibole, métapélites, talc-schistes, marbres) de Krivoi Rog renfermant les très grands gisements de fer de type quartzite ferrugineuse rubanée. Tous les types de roches de ces formations

peuvent avoir une métasomatose sodique, même les quartzites ferrugineuses qui donnent alors des aegyrinites (l'aegyrine étant un silicate de fer sodique du groupe des pyroxènes) .

(ii) La deuxième grande structure minéralisée est celle de **Kirovograd** qui affecte des formations métamorphiques et granitiques datées vers 2,1 – 2,2 Ga.

(iii) La troisième structure appelée **Novokonstantinovka** présente une extension plus limitée et recoupe la partie centrale-septentrionale du granite de Kirovograd-Novounkrainsk.

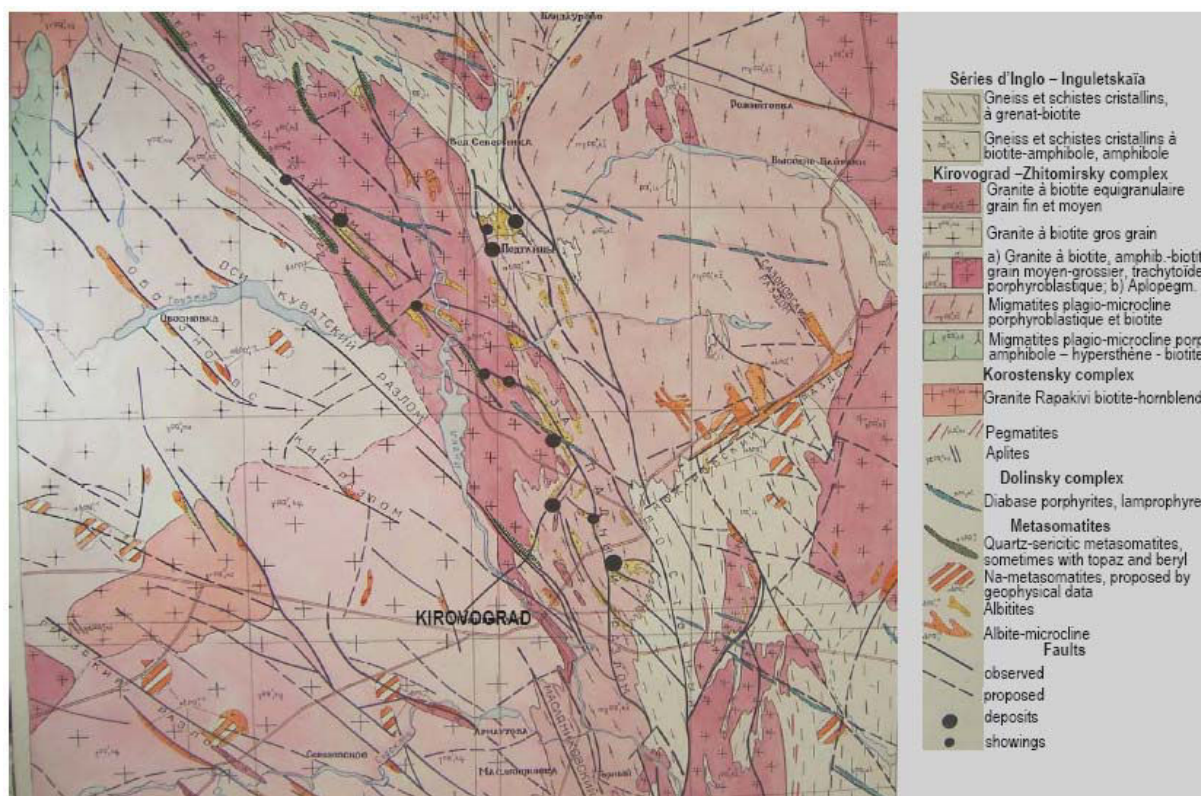


Figure 45 : Carte géologique de la structure de Kirovograd avec la localisation des zones de métasomatose sodique, les gisements (6) et des indices. Le granite rapakivi n'apparaît qu'à l'extrême Nord - Est de la carte.

Quatre stades de minéralisation ont été déterminés au cours des différents épisodes de métasomatose (Belevtsev *et al.*, 1984 ; Zhukova 1980), cependant seules les métasomatites albitiques et carbonatées contiennent de fortes teneurs en U. Les niveaux à conglomérats et migmatites peuvent avoir des teneurs en U et Th atteignant plusieurs dizaines de ppm ( $\leq 50$  et  $30$  ppm respectivement), et pourraient donc représenter une des sources potentielles de la minéralisation uranifère de Zheltorechensk. Les albites uranifères (à brannérite et pechblende) ont des teneurs en Th semblables à celles des migmatites ou des conglomérats : il n'y a pas d'apport de thorium lors de la minéralisation.



### 3.3.1.2. Pétrographie des oxydes d'uranium

L'échantillon 1245-10M est une albitite minéralisée à aegyrine (Maruéjol et Cathelineau, 1987). Selon Maruéjol et Cathelineau (1987) et Mercadier (2005), la roche est principalement constituée d'une mosaïque de petits cristaux d'albite avec des cristaux d'oxydes de fer, d'aegyrine, de riebeckite et de biotite. De petits cristaux d'uraninite sont dispersés dans la matrice, principalement dans l'albite. De petits cristaux de chalcopryrite s'observent localement. La roche est recoupée par des veines d'albite formant des cristaux automorphes développés perpendiculairement aux épontes et recouverts de pechblende massive. Enfin, des filonnets d'albite secondaire et de sulfures recourent ces structures. De la galène dont le plomb est probablement d'origine radiogénique est également présente.

### 3.3.1.3. Géochimie des éléments majeurs

Sur la pechblende de l'échantillon NO/1245-10M (Photo 26) cinq profils (non visibles sur cette photo) ont été analysés à la microsonde électronique :

- p1, p2 et p3 perpendiculairement au rubanement des pechblendes,
- p4 et p5 réalisés à partir du bord jusqu'au cœur du minéral ainsi que 4 points isolés.

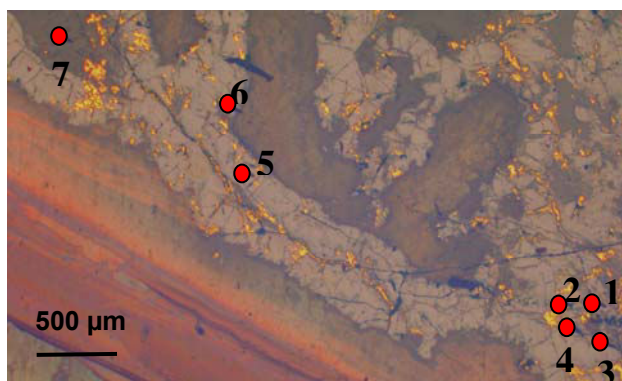


Photo 26 : Image optique des analyses isotopiques (points rouges) des éléments de terres rares, sur l'échantillon NO/1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine).

Il n'y a pas de variation systématique de la concentration des éléments depuis le bord jusqu'au cœur des rubans de pechblende. Cet échantillon est caractérisé par des teneurs en uranium et plomb élevées et il est dépourvu de thorium (Tableau 23). Les teneurs en calcium sont relativement basses, et celles du titane, du fer, et du silicium sont variables mais restent significatives. Des quantités de zirconium très variables en fonction de la zone analysée ont été mesurées : la zone correspondant à une sphérule de pechblende craquelée a une teneur

en  $ZrO_2$  de  $\sim 0,9 \pm 0,3$  %poids (4 points), alors que la zone située sur une petite bande de pechblende à une teneur en  $ZrO_2$  de  $3,3 \pm 0,4$  %poids (4 points).

Tableau 23 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des pechblendes de l'échantillon 1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine), sur 23 analyses.

UO <sub>2</sub> %pds	PbO %pds	CaO %pds	TiO <sub>2</sub> %pds	Fe %pds	SiO <sub>2</sub> %pds	ZrO <sub>2</sub> %pds
69,9 à 80,2	5,6 à 20,5	1,4 à 3,7	0,1 à 1,5	<d.l. à 1,4	0,3 à 3,7	0,9 à 3,9
$\sim 76,0 \pm 2,9$	$\sim 11,6 \pm 3,8$	$\sim 3,0 \pm 0,5$	$\sim 0,4 \pm 0,4$	$\sim 0,7 \pm 0,3$	$\sim 1,1 \pm 0,7$	$\sim 2,9 \pm 0,7$

Les âges chimiques sur les profils p2 et p3 ont été calculés afin de déterminer le degré d'homogénéité de l'échantillon, en vue des analyses SIMS. Ils varient du bord au cœur des pechblendes de 1550 à 1695 Ma. La moyenne de ces âges est de **1599 ± 90 Ma** (seul un point est daté à 710 Ma, mais ses teneurs en plomb sont très basses). Ceci montre que cette zone est assez homogène pour les analyses de microsonde ionique. Les données analytiques des profils p4 et p5 donnent des âges qui deviennent plus anciens du bord au cœur des oxydes d'uranium : depuis 1570 Ma jusqu'à 1665 Ma, ce qui correspond bien aux âges calculés pour les profils p2 et p3. De ces résultats, nous pouvons conclure que l'âge minimum de la minéralisation primaire est probablement de l'ordre de **1665 à 1695 Ma**.

Une seconde analyse menée sur une zone altérée a donné des âges très variables : de 585 à 1565 Ma. Cette zone bien plus altérée et ne sera pas utilisée pour les analyses SIMS.

#### 3.3.1.4. Datation isotopique U-Pb

La première génération d'oxydes d'uranium représentée par les uraninites disséminées dans les albites n'a pas pu être analysée car les cristaux sont de trop petite taille. Les analyses isotopiques menées sur la pechblende de l'échantillon NO/1245-10M (Fig. 46) du gisement de Zheltorechensk ont donné un âge U-Pb très fortement discordant de **1926 ± 310 Ma** (intercept supérieur avec la Concordia). Cet âge est particulièrement élevé connaissant les âges isotopiques précédemment déterminés et les âges chimiques calculés ci-dessus. L'intercept inférieur n'est pas très significatif du fait de l'incertitude assez importante sur la valeur : **406 ± 210 Ma**, mais il pourrait indiquer qu'il y a eu un épisode de rajeunissement aux alentours de 400 Ma.

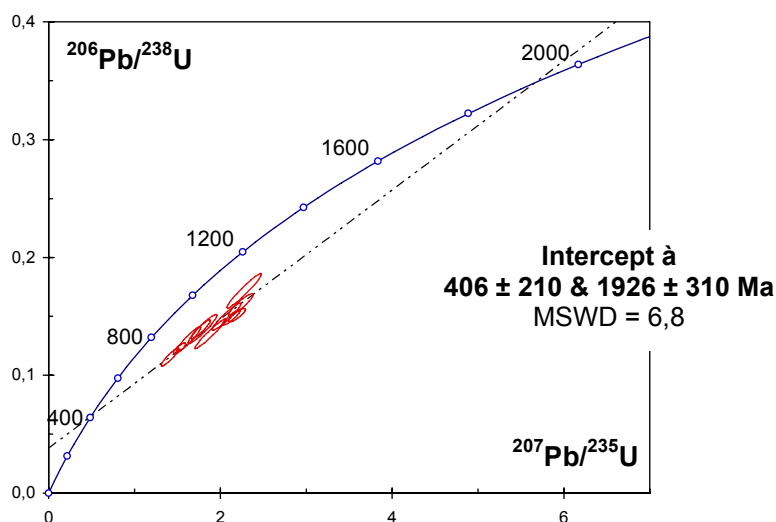


Figure 46 : Ages isotopiques U-Pb de pechblende rubanée de l'échantillon NO/1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine).

### 3.3.1.5. Géochimie des éléments de terres rares

La morphologie des spectres des éléments de terres rares de la pechblende de l'échantillon NO/1245-10M est bien reproductible entre les différentes analyses, mais les abondances de ces éléments de terres rares varient d'un facteur 4 à 5 du sommet à la base de la guirlande c'est-à-dire dans le sens inverse à la croissance (Fig. 47, Photo 26). Ils se caractérisent par un enrichissement marqué en Sm, Eu et Gd, comme pour les spectres de type volcanique de Pen Ar Ran et de Streltsovkoje. Ces résultats sont cohérents avec la présence relativement importante de zirconium mesurée dans le même échantillon et qui sont caractéristiques des gisements de type volcanique. Cependant de fortes teneurs en zirconium peuvent être également le reflet de solutions fortement alcalines caractéristiques des gisements associés à la métasomatose sodique, car le zirconium est particulièrement soluble en conditions fortement alcalines (Dziedzic, 1984 ; Bowden, 1985 ; Kinnaird, 1985 ; Jackson *et al.*, 1985 ; Smith *et al.*, 1991).



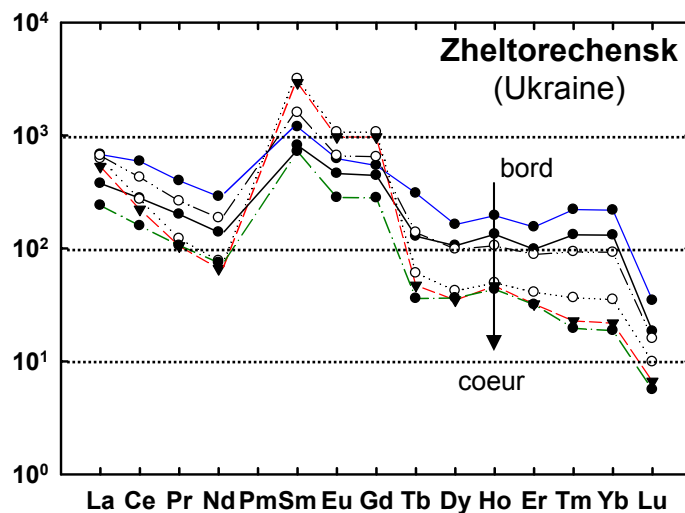


Figure 47 : Spectres des éléments de terres rares de la pechblende de l'échantillon 1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine).



### 3.3.2. Le gisement de Kawanga (Zambie)

#### 3.3.2.1. Géologie

Cet échantillon est utilisé comme standard pour déterminer la composition isotopique U-Pb des oxydes d'uranium à la microsonde ionique, car son âge isotopique, concordant dans des diagrammes Concordia, a été défini précisément par Holliger (1992). L'échantillon provient d'une minéralisation uranifère située dans la formation du Roan inférieur, dans la partie la plus basse du système de Kawanga en Zambie (Afrique) (Lancelot, 1986). Ce système de Kawanga forme une ceinture métasédimentaire autour des dômes cristallins de Kabompo, Mwombezi et Solwezi (Fig. 48 a et b). Les dômes sont composés de gneiss, schistes, migmatites, amphiboles, granites et gabbros. Ils ont été datés à plus de **1300 Ma** (Lancelot, 1986).

Dans le secteur de Kawanga (dôme de Kabompo), l'uranium se présente en surface principalement sous forme de traces d'autunite dans des micaschistes coupant une zone où se trouvent deux petites anomalies radiométriques. Les forages interceptent la minéralisation uranifère dans les micaschistes au-dessous de l'horizon à quartzite. La minéralisation, discontinue, se situe à un ou plusieurs niveaux dont l'épaisseur peut être de plusieurs mètres, avec une teneur en  $U_3O_8$  de plus de 1 % (Meneghel, 1981). La minéralisation primaire se compose de pechblende sans thorium, disséminée dans les schistes ou remplissant des fractures de plusieurs centimètres de large. Des remobilisations tardives de l'uranium apparaissent en dissémination ou en veines de pechblende dépourvue de Th, ou sous forme de minéraux d'U hexavalent (Meneghel, 1981). Les schistes à kyanite de la zone minéralisée comportent du quartz, de l'épidote, de la kyanite et de la muscovite. Ces schistes ont des textures granoblastique et poïkiloblastique. Les quartz ont une texture en mosaïque, l'épidote se présente en grains irréguliers ou en cristaux prismatiques. La kyanite se présente en cristaux individuels ou en agrégats. Les minéraux accessoires se composent d'oxydes de fer, d'apatite, de monazite et de rutile. Le minéral d'uranium est l'autunite. Des schistes noirs à biotites, dans lesquels la schistosité est marquée par les paillettes de biotite et de muscovite et des grains de quartz, apparaissent sous la zone minéralisée. On y trouve également de la tourmaline, de l'apatite, du zircon et des minéraux opaques. La roche surplombant la zone minéralisée est un talc-schiste à pyroxène et kyanite (Meneghel, 1981).

La minéralisation proviendrait de la remobilisation d'uranium syn-sédimentaire lors des événements tectoniques et métamorphiques de faible degré (> 400°C) mais de très haute pression (présence de l'association disthène + quartz + talc + phlogopite) pan-africains. Les fluides minéralisateurs sont des saumures chlorurées extrêmement concentrées dérivant du métamorphisme d'évaporites présentes dans les séries régionales. La cristallisation de l'uraninite pour Kawanga a été datée par la méthode isotopique U-Pb à **530 ± 6 Ma** (Lancelot, 1986).

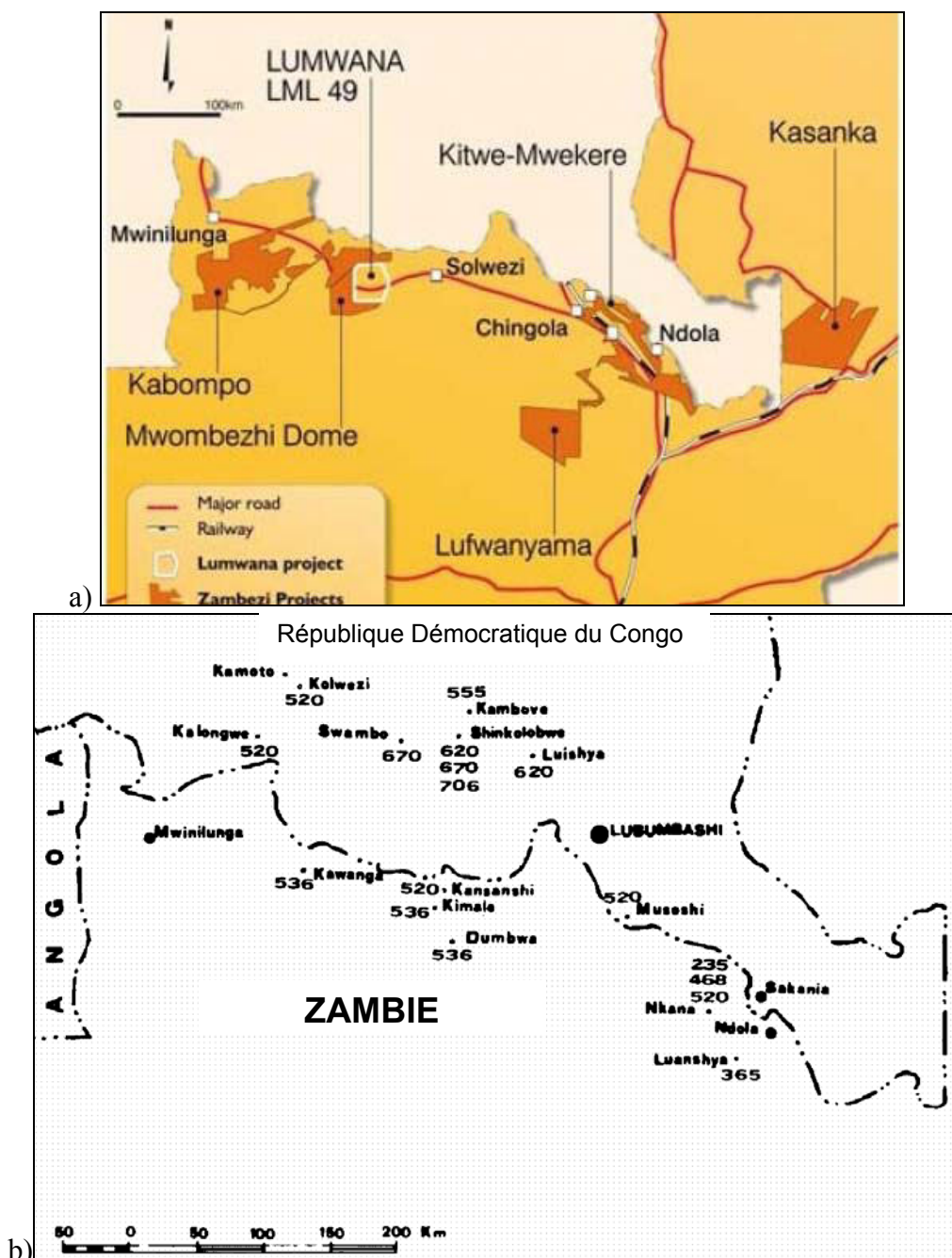


Figure 48 : Cartes de Zambie (Afrique), présentant a) le système de Kawanga (dômes cristallins de Kabompo, Mwombezi et Solwezi) ; b) la zone de Kawanga, à la frontière avec la République Démocratique du Congo.

### 3.3.2.2. Géochimie des éléments de terres rares

Sept analyses ont été réalisées sur l'échantillon de Kawanga (Fig. 49, Photo 27). Les résultats ont été associés à ceux précédemment obtenus par Philippe Kister (2004, communication personnelle). Il en ressort que tous les spectres des éléments de terres rares montrent la même forme générale avec un fractionnement très faible depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes avec une forme en cloche très aplatie reflétant un fractionnement inverse entre les éléments de terres rares légères et les lourdes. Les abondances totales en éléments de terres rares varient d'un ordre de grandeur. Ils présentent une légère anomalie négative en Ce, de la même intensité pour toutes les analyses, ce qui indiquerait que la source uranifère a été fortement oxydée permettant ainsi au  $Ce^{3+}$  de s'oxyder en  $Ce^{4+}$ , insoluble sous forme de cérianite forme sous laquelle il est alors immobilisé. On note également une petite anomalie négative en europium, présente sur tous les spectres. Les analyses les plus pauvres en éléments de terres rares présentent un fractionnement inverse des éléments de terres rares légères très important par rapport aux autres analyses.

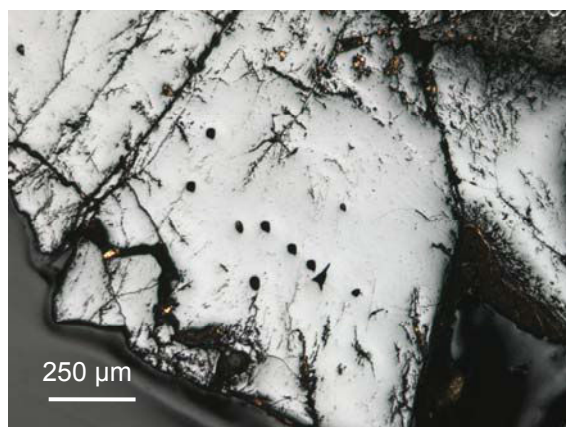


Photo 27 : Image optique de l'échantillon de Kawanga, Zambie.

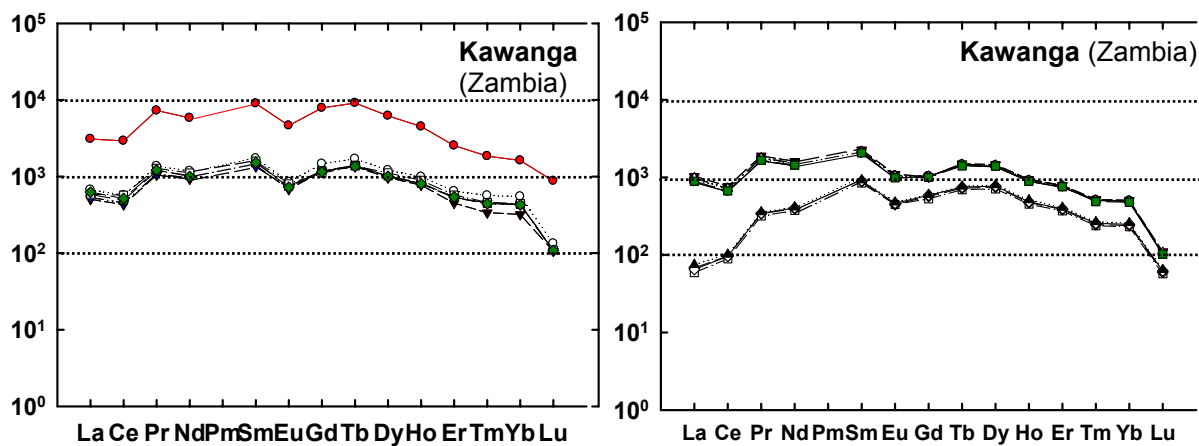


Figure 49 : Spectres des éléments de terres rares d'oxyde d'uranium du gisement de Kawanga (Zambie) : à gauche les valeurs de cette étude, à droite les valeurs de Kister (2004).

### 3.3.3. Les gisements d'uranothorianite du Tranomaro (Madagascar)

#### 3.3.3.1. Géologie

La zone du Tranomaro est localisée au sud-est de Madagascar au pied des chaînes Anosyennes (Fig. 50). Le métamorphisme régional y est de type granulitique de très basse pression (850°C, 5 kbar, Ramambazafy *et al.*, 1998). Les sédiments de type plateforme épicontinentale, composés initialement de calcaires, marnes, shales et volcanites acides, ont été métamorphisés lors de l'orogène Pan Africain (565-580 Ma, Paquette *et al.*, 1994; Kröner *et al.*, 1999). Localement se développent des skarns pouvant atteindre des puissances pluri-décamétriques. Ils dérivent de la circulation de fluides métamorphiques et se développent parfois au contact de petites injections granitiques. Au contact des petites intrusions granitiques se forment des endoskarns (développés aux dépends du granite) et des exoskarns (développés aux dépends du marbre encaissant). Les endoskarns sont principalement constitués de syénites à diopside et de scapolitites, et localement de wollastonitite. Les exoskarns se composent surtout de pyroxénites et de marbres à pyroxène. Les zones les plus minéralisés sont les diopsidites (pyroxénites de composition :  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ). L'uranothorianite ( $\{\text{Th,U}\}\text{O}_2$ ) est le minéral caractéristique des zone minéralisées (Moine *et al.*, 1985). La minéralisation à U-Th s'est surtout développée dans les pyroxénites (diopsidites), elle est moins importante dans les marbres diopsidiques ou les scapolitites lors du premier stade de cristallisation (570-580 Ma, Paquette *et al.*, 1994) avec des pressions de 5 kbar et 850°C. Elle est beaucoup moins importante durant le second stade de cristallisation à fluor-phlogopite  $\pm$  uranothorianite, avec des pressions de 2 à 3 kbars et 800°C (daté à 545 Ma). Boulvais *et al.* (2000) ont montré qu'au travers du front métasomatique, Th et U se sont surtout déposés dans les pyroxénites alors que Sr et Nd (éléments de terres rares) sont surtout enrichis dans les marbres.

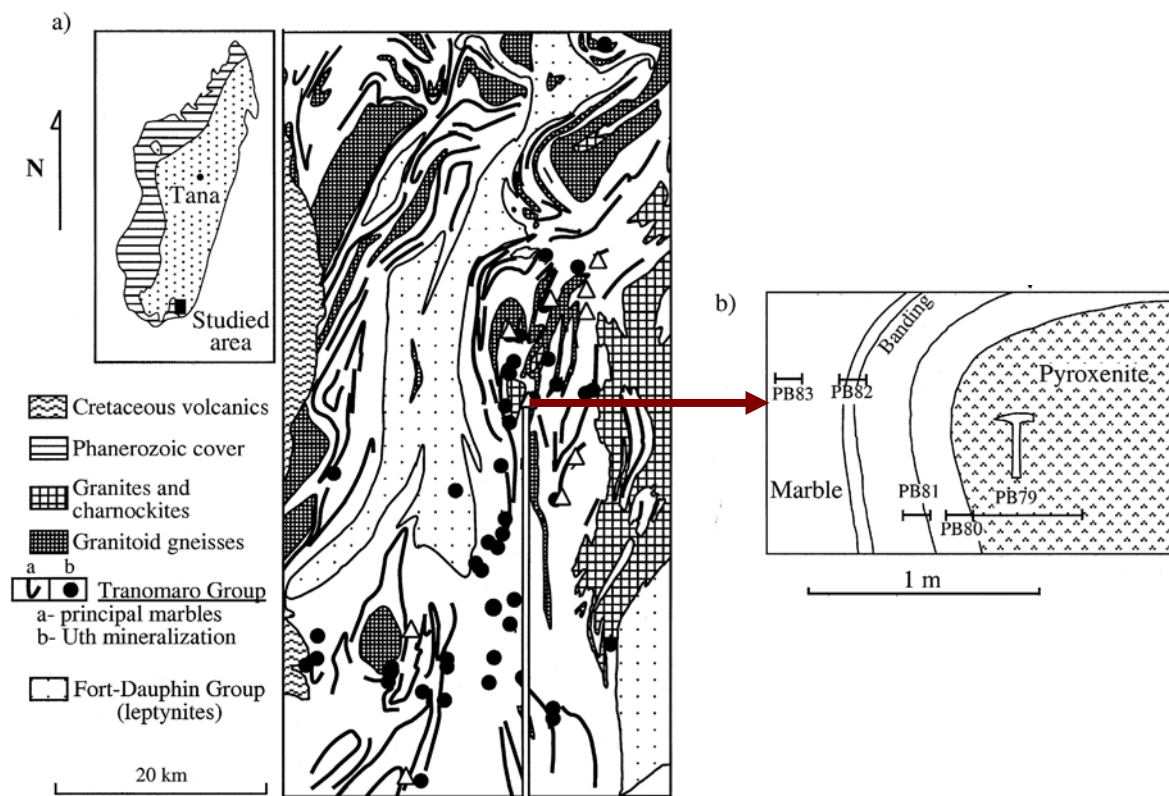


Figure 50 : a) Carte géologique simplifiée de la zone de Tranomaro (d'après Boulvais *et al.*, 2000). Parmi les nombreuses intrusions granitiques seules les plus grandes sont représentées. Les minéralisations à uranothorianite (points noirs) sont situées au centre du domaine, dans les pyroxénites du groupe de Tranomaro. b) Coupe schématique d'un contact marbre-pyroxénite.

### 3.3.3.2. Géochimie des éléments de terres rares

Les spectres des éléments de terres rares analysés sur un échantillon d'uranothorianite du Tranomaro (Photo 28), montrent tous le même fractionnement assez régulier des éléments de terres rares lourdes et légères, mais avec des concentrations variant de plus d'un ordre de grandeur entre les différents spectres (Fig. 52), ce qui souligne une zonation du cristal : les abondances sont plus grandes au cœur de celui-ci qu'à sa bordure (les analyses ont été réalisées en partant du bord vers le cœur de l'échantillon). Le minéral a ainsi incorporé des quantités d'éléments de terres rares de plus en plus grandes au cours de sa croissance. Ceci peut résulter d'une augmentation des teneurs en éléments de terres rares du fluide minéralisateur au cours du processus minéralisateur. Les spectres présentent un fractionnement négatif fort depuis les éléments de terres rares légères aux plus lourdes de plus de deux ordres de grandeur. Aucun effet tétrade n'est observé.



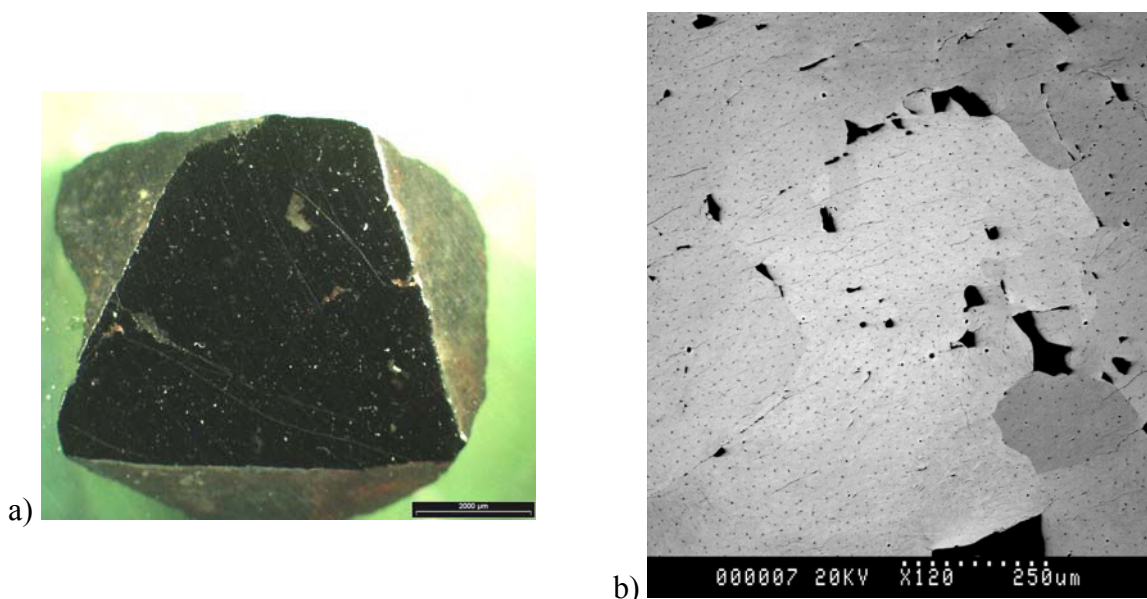


Photo 28 : Photo de l'uranothorianite UTH provenant du Tranomaro (Madagascar). a) photo macroscopique de la minéralisation massive ; b) image MEB montrant l'homogénéité de l'uranothorianite et sa porosité (les différences de teintes de gris sont dues à sa texture polycristalline).

Au travers du contact marbre-pyroxénite, les éléments de terres rares augmentent depuis le marbre le plus éloigné jusqu'au contact avec la pyroxénite (La de 19,6 à 129 ppm, Boulvais *et al.*, 2000, Fig. 51). Ainsi, ces auteurs concluent que l'enrichissement en éléments de terres rares depuis le marbre vers la pyroxénite est contrôlé par l'infiltration du fluide synchrone de la formation de la pyroxénite. Le marbre et la pyroxénite montrent une forte anomalie négative en Eu (un ordre de grandeur), ce que Boulvais associe à une caractéristique du fluide. Certains spectres montrent une anomalie en Gd difficilement explicable.

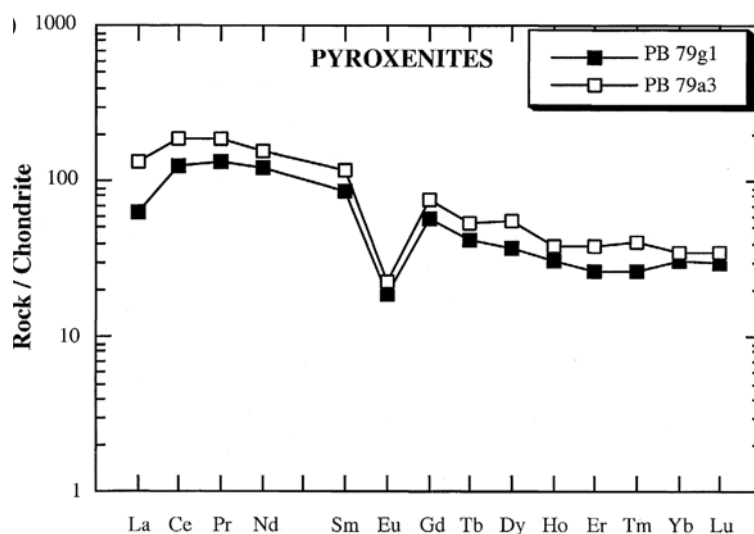


Figure 51 : Spectres des éléments de terres rares de la pyroxénite (Boulvais *et al.*, 2000).

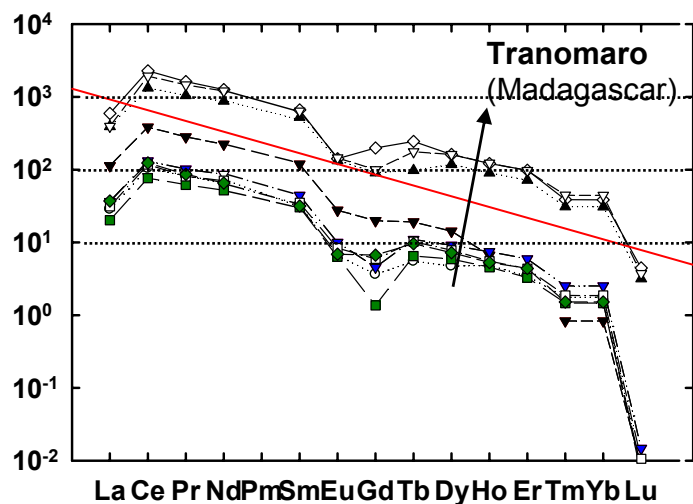


Figure 52 : Spectres des éléments de terres rares d'un cristal d'uranothorianite provenant du Tranomaro (Sud-Est de Madagascar).

### 3.3.4. Le gisement de Korennoye (Russie)

#### 3.3.4.1. Géologie

Le gisement d'uranium de Korennoye se situe au nord du district de Ladoga, dans la partie sud du dôme granitique de Korennoya-Pitkyaranta AR-PR<sub>1</sub>, à proximité du contact avec la série Ludicovienne (Protérozoïque supérieur) de Pitkyaranta PR<sub>1</sub>, à une distance de 20 à 50m. Cette zone est composée de gneiss à biotite-plagioclase et à hornblende, de gneiss granitiques, de migmatites à amphiboles et à plagioclase - microcline. Toutes les roches ont été microclinisées à divers degrés. La série de Pitkyaranta voisine de l'occurrence renferme des schistes à amphiboles avec des bandes de schistes à amphibole-trémolite et trémolite.

La minéralisation riche en uranium est localisée au croisement de deux zones tectoniques. Elle est associée à des métasomatites à séricite-albite-quartz. La structure située au contact entre le dôme et les roches de la série Pitkyaranta présente de petits déplacements parallèles au toit de cette dernière. Les fractures sont souvent remplies par des chlorites, quartz et albite.

Le corps minéralisé en uranium de Korennoye ne se retrouve que dans les roches du dôme de Korennoye. Il est encaissé dans des gneiss à biotite-amphibole et des amphibolites migmatisés. Il forme des bandes et des lentilles de 0,1 à 0,7 m d'épaisseur (Shurilov, personnel communication 2007). Les roches encaissantes ont subi diverses altérations : séricitisation, quartzification, albitisation, hématitisation et biotitisation.

#### **Minéralisation uranifère :**

La minéralisation uranifère se présente de façon disséminée ou en veinules, sous la forme de lentilles de plus de 6 x 10 m ou de petits stockwerks d'épaisseur supérieure à 30 m. Les teneurs moyennes en uranium sont de 0,05 % (1,512 % poids maximum).

Ces corps minéralisés sont principalement constitués d'uraninite et de pechblende, avec ponctuellement la présence de schoepite et d'uranophane. La minéralisation uranifère est associée à de l'hématite, pyrite, chalcopryrite, galène, et plus rarement de la molybdénite. L'uraninite se trouvant de manière disséminée est rare, elle est surtout présente dans les plagioclases et souvent proche ou incluse dans les minéraux mafiques (amphiboles et biotites). La pechblende se retrouve en petits nids et en remplissage de veines.

Les échantillons minéralisés analysés sont les pechblendes Co-1-1 et Co-2-1. Elles se présentent sous forme de morceaux de minéraux craquelés, de quelques dizaines de micromètres de large (Photos 29 et 30). Elles sont par endroit altérées en coffinite, et comportent des micro-cristaux d'hématite.

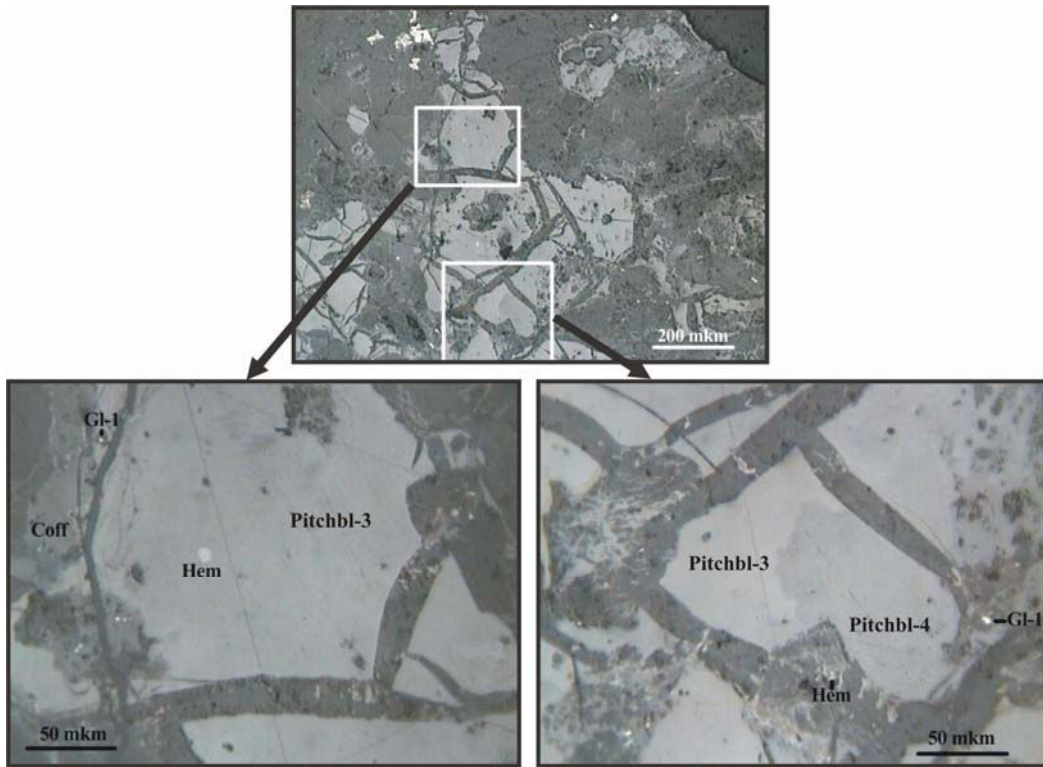


Photo 29 : Images optiques de l'échantillon de pechblende Co-1-1 de Korennoye (Russie).

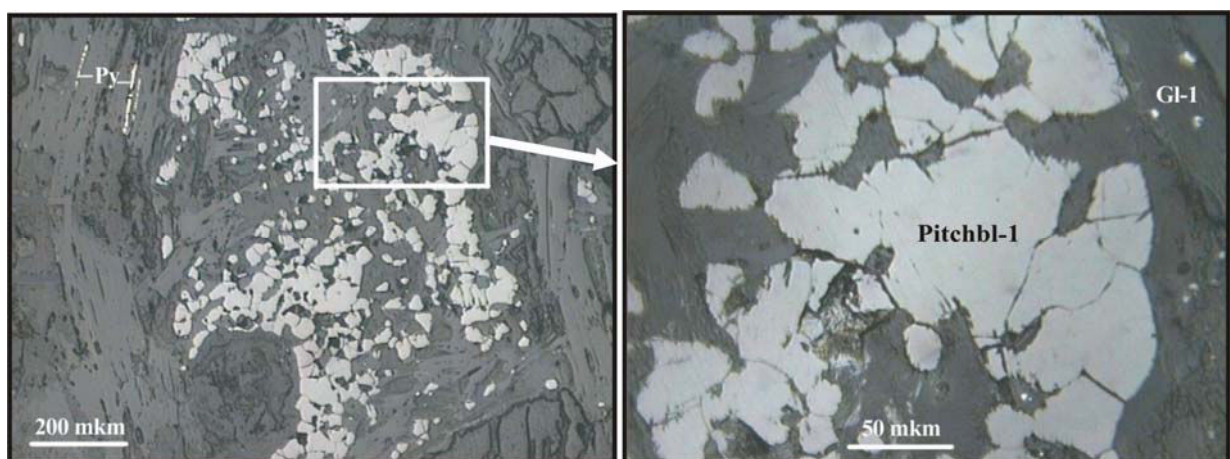


Photo 30 : Images optiques de l'échantillon de pechblende Co-2-1 de Korennoye (Russie).

### 3.3.4.2. Datation isotopique U-Pb

Les deux échantillons de Korennoye Co-1-1 et Co-2-1 ont été analysés pour en déterminer l'âge isotopique U-Pb, par microsonde ionique.

Les données isotopiques de l'échantillon Co-1-1 s'étalent le long de la Concordia (Fig. 53), ce qui rend difficile la détermination exacte d'un âge. Néanmoins, l'alignement bien marqué de ces points permet d'obtenir une intersection avec la Concordia à **469 ± 180 Ma**.

Les données isotopiques de l'échantillon Co-2-1 définissent un alignement recoupant la Concordia à **1592 ± 220 Ma** (Fig. 53). Cet âge est à prendre avec précaution car les trois mesures ont des ellipses d'incertitude très étalées.

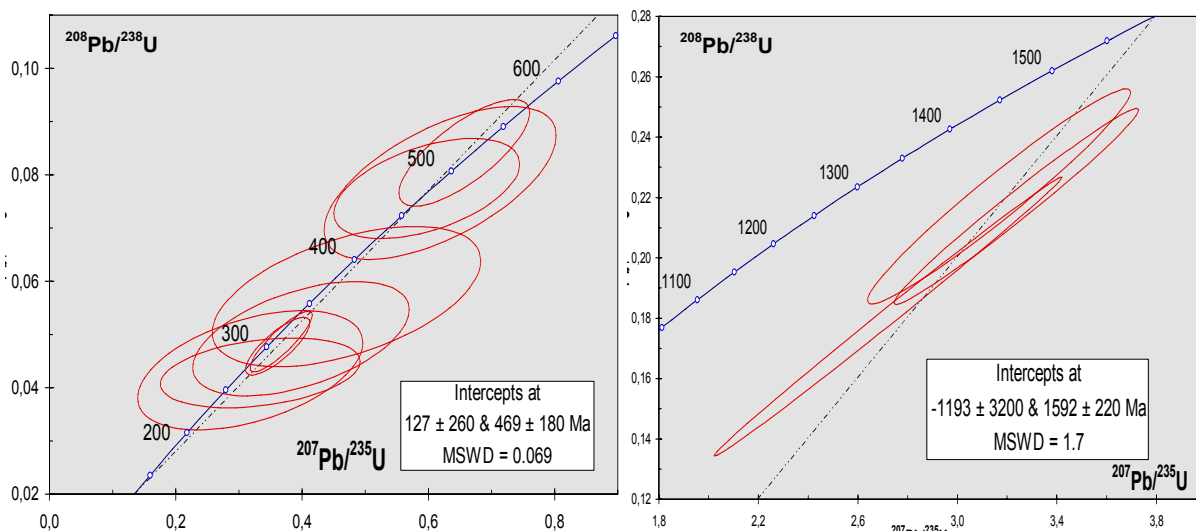


Figure 53 : Pechblende de Korennoye. Diagramme Concordia pour Co-1-1 (à gauche) et Co-2-1 (à droite).

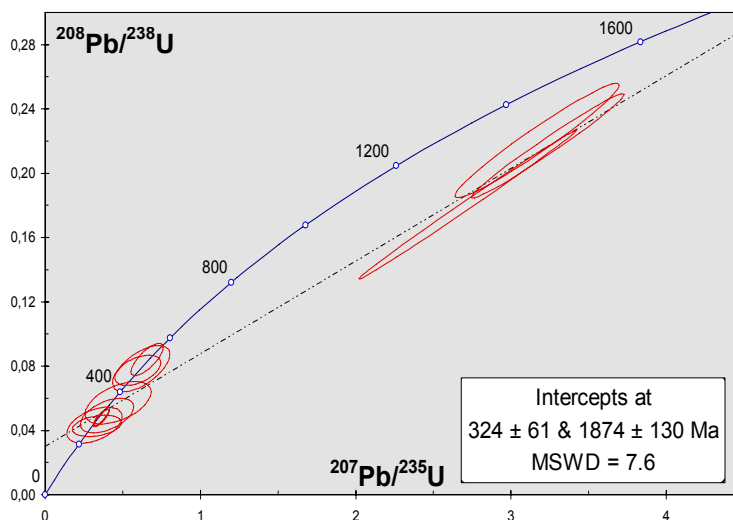


Figure 54 : Occurrence uranifère de Korennoye. Diagramme Concordia incluant Co-1-1 et Co-2-1.

Afin de mieux contraindre la discordia et de préciser l'âge de dépôt de cet oxyde d'uranium, les 2 séries de mesures ont été reportées sur le même diagramme figure 54. Ainsi, deux épisodes sont enregistrés dans ces oxydes d'uranium dans l'occurrence de Korennoye : un précoce – d'âge Svecofennien ( $1834 \pm 130$  Ma), et un autre plus tardif (probablement dû à une remobilisation de l'uranium initial) Paléozoïque ( $324 \pm 61$  Ma).

### 3.3.4.3. Géochimie des éléments de terres rares

Les analyses des éléments de terres rares ont été menées sur cinq zones de l'échantillon Co-1-1. Les spectres des éléments de terres rares obtenus (Fig. 55) montrent tous le même fractionnement et les mêmes concentrations, excepté pour une analyse qui est plus riche en éléments de terres rares intermédiaires et lourdes de près d'un demi-ordre de grandeur. Sur tous les spectres on observe un fort fractionnement négatif depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes (de plus de quatre ordres de grandeurs), associé à de petites anomalies positives en Gd, Tb et Er et sans effet tétrade notable.

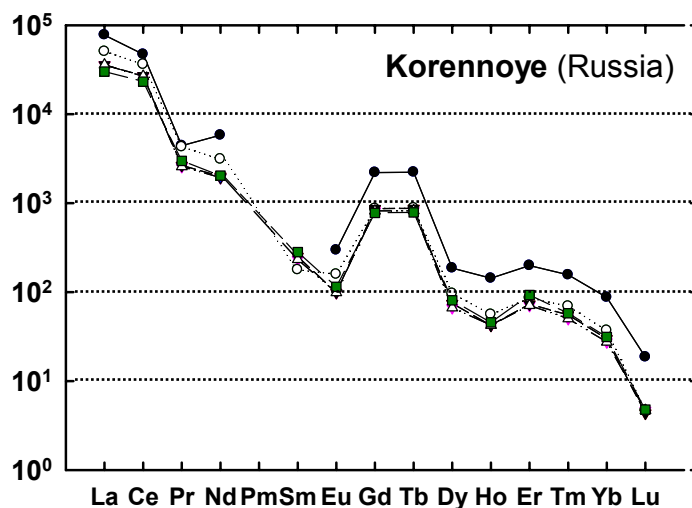


Figure 55 : Spectres des éléments de terres rares du gisement uranifère de Korennoye (localisé dans des pegmatoïdes et migmatites), Russie.

### 3.3.5. Conclusion sur les gisements liés au métasomatisme

Il ressort des analyses de ces différents gisements, localisés dans des contextes géologiques différents mais ayant tous subi un métasomatisme, que leurs spectres des éléments de terres rares ont une forme rappelant de façon plus ou moins claire celle du type de gisement auquel ils appartiennent : par exemple le gisement de Zheltorechensk (Ukraine), à minéralisation filonienne probablement incluse dans des roches volcaniques, à un spectre proche de celui des types volcaniques avec un enrichissement marqué en Sm, Eu et Gd (de hautes teneurs en zirconium sont systématiquement observées dans les gisements associés au volcanisme, comme ici, par conséquent il faudrait rechercher la présence de roches volcaniques dans les formations métamorphiques environnant ces gisements); le gisement de Kawanga (Zambie), localisé près de dômes cristallins, a un fractionnement très faible semblable à celui des types intrusifs. Les spectres des gisements du Tranomaro (Madagascar) et de Korennoye (Russie) ont tous un fractionnement négatif fort depuis les éléments de terres rares légères aux plus lourdes.

Tous ces gisements ont toutefois des caractéristiques communes : un fractionnement général des éléments de terres rares légères aux lourdes, ainsi qu'un enrichissement plus ou moins marqué au niveau des éléments de terres rares intermédiaires (Gd-Tb-Dy).

Notons que la variation des abondances des éléments de terres rares dans l'échantillon du gisement du Tranomaro (Madagascar), plus grandes au cœur qu'au bord, souligne une zonation du cristal due à l'augmentation des teneurs en éléments de terres rares du fluide minéralisateur.





### 3.4. Les gisements de type magmatique disséminé

#### 3.4.1. Les occurrences du bassin des Monts Otish associées aux pegmatoïdes

##### 3.4.1.1. Géologie

Le bassin des Monts Otish se situe dans la partie centrale de la province du Québec, au Canada (Fig. 56). Il s'agit d'un bassin Paléoprotérozoïque, essentiellement rempli par des sédiments silico-clastiques déposés en discordance sur un socle Archéen granitique et migmatitique. Le socle et la couverture sédimentaire sont intrudés par des dykes et des sills de gabbros, au voisinage desquels sont localisées les principales occurrences uranifères. Le bassin des Monts Otish est proche de la limite nord de la zone d'influence tectono-métamorphique de l'orogène de Grenville. Des contributions volcaniques ont été identifiées à différents endroits du bassin, notamment à sa base au voisinage de la discordance avec le socle Archéen. Les gabbros ont été datés à 1730 Ma, ils sont ainsi synchrones de l'étape de disparition de l'orogène Hudsonien.



Figure 56 : Carte localisant la zone des Monts Otish, Québec, Canada.

Le bassin des Monts Otish a une histoire métallogénique polyphasée. Il a subi un métasomatisme sodique, principalement développé au voisinage des dykes de gabbro. Les minéralisations uranifères dans ce bassin sont généralement liées à un processus d'albitisation. La remobilisation des éléments (y compris l'uranium) résulte de la migration de

saumures depuis le fond des sédiments Paléoproterozoïques lors d'un épisode tectono-métamorphique et magmatique d'âge Hudsonien.

Trois types d'occurrences uranifères ont été identifiées : (i) à uranium et thorium, situé dans les minéraux accessoires des formations sédimentaires, (ii) à albite – uraninite, et enfin (iii) à pechblende – sulfures. Deux épisodes de minéralisation uranifère ont précédemment été datés par méthode isotopique U-Pb par Lancelot *et al.* (1984) à **1724 ± 3 Ma** (uraninite) et à **306 ± 2 Ma** (pechblende).

### 3.4.1.2. Géochimie des éléments majeurs

Les analyses des éléments majeurs ont été réalisées sur six profils localisés sur six cristaux d'uraninite de l'échantillon OA5 (Photo 31). Cet échantillon provient des pegmatoïdes archéennes du socle du bassin des Monts Otish. Les teneurs des éléments sont homogènes non seulement dans le même cristal mais également entre les différents cristaux (Fig. 57). Comme illustré dans le tableau 24, les uraninites de cet échantillon d'Otish ont des teneurs en uranium relativement hautes et sont assez riches en plomb. Par contre les teneurs en Al, Si, Ca et Fe sont très basses.

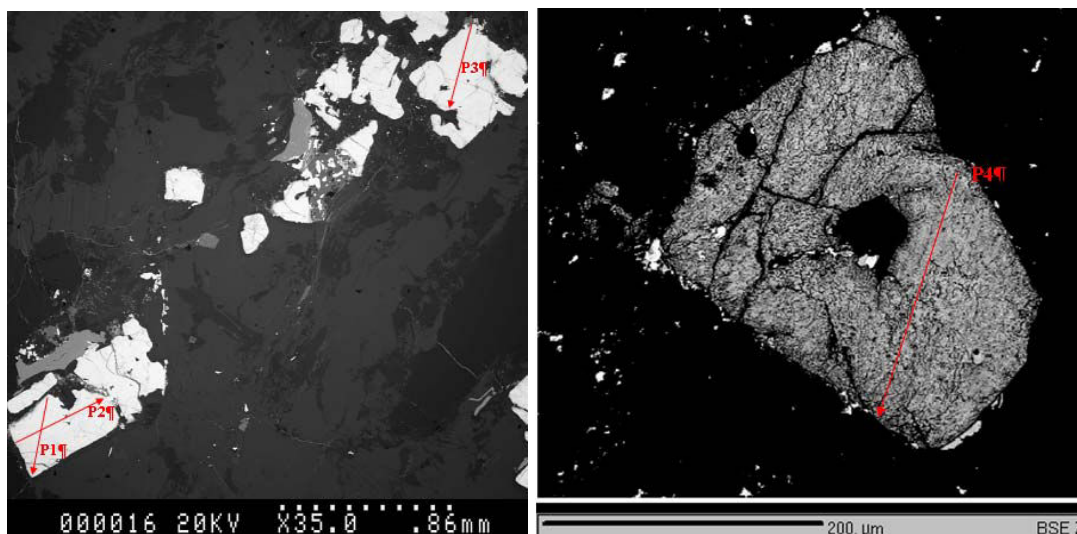


Photo 31 : Localisation en image BSEM des profils analysés sur l'échantillon OA5 du dépôt des Monts Otish, Québec.

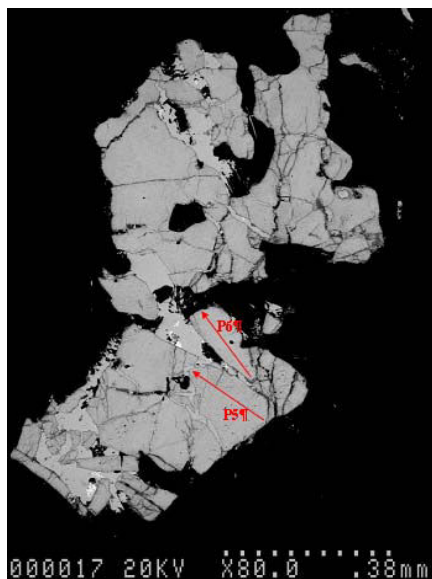


Photo 31 (suite) : Localisation en image BSEM des profils analysés sur l'échantillon OA5 du dépôt des Monts Otish, Québec.

Tableau 24 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des uraninites de l'échantillon OA5 provenant des pegmatoides archéennes du socle du bassin des Monts Otish (Québec), sur 102 analyses.

UO <sub>2</sub> %pds	PbO %pds	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %pds	SiO <sub>2</sub> %pds	CaO %pds	FeO %pds
61,2 à 74,5	10,4 à 25,6	<d.l. à 0,7	0,07 à 3,4	0,3 à 2,4	0,02 à 1,4
~69,7 ± 2,6	~16,6 ± 2,6	~0,09 ± 0,13	~0,9 ± 0,7	~1,1 ± 0,4	~0,3 ± 0,2

L'âge chimique moyen calculé est de **1496 ± 314 Ma**, mais les âges sont assez hétérogènes : de 2863 à 1043 Ma, avec un point à 963 Ma. Néanmoins, on observe que la majorité de ces âges chimiques sont entre 1325 et 1350 Ma (Fig. 58).

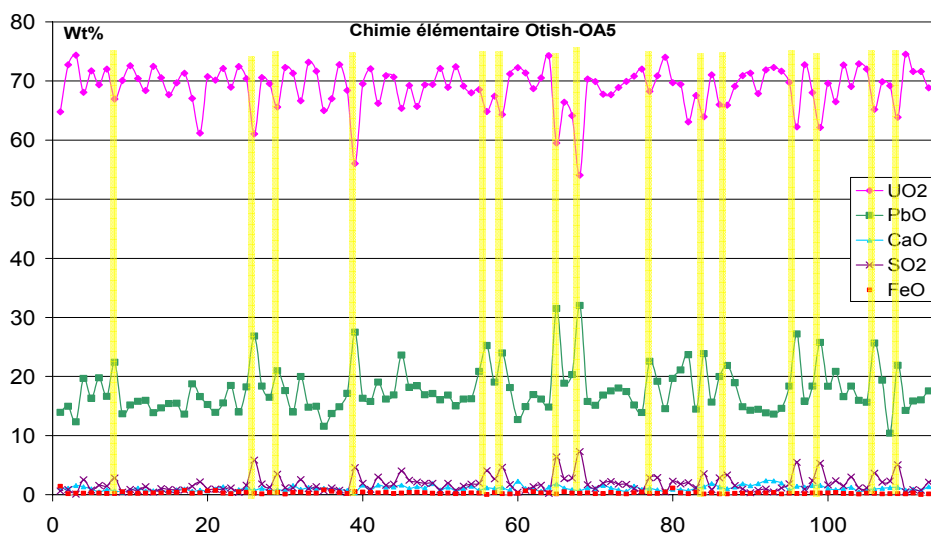


Figure 57 : Graphique des variations des concentrations en éléments le long du profil traversant l'échantillon OA5 des Monts Otish. Les teneurs en Fe, S et Ca sont très basses alors que celles en U et Pb sont très élevées. Les bandes jaunes correspondent à de micro-inclusions de galène.

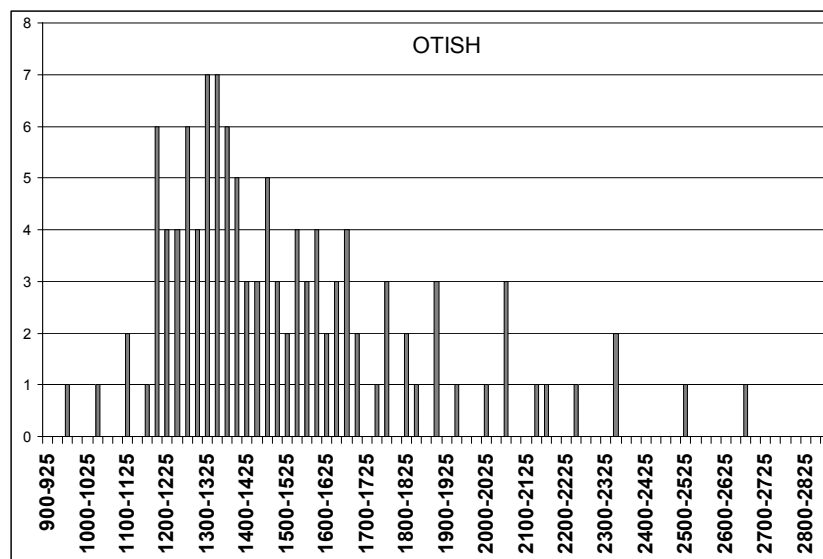


Figure 58 : Histogramme des âges chimiques U-Th-Pb calculés pour l'échantillon d'oxyde d'uranium OA5 situé dans les pegmatoïdes du bassin des Monts Otish.

### 3.4.1.3. Datation isotopique U-Pb

Les analyses isotopiques réalisées sur l'échantillon OA3 ont fourni un âge bien discordant de **1733 ± 160 Ma** (intercepte supérieur avec la Concordia, Fig. 59). L'intercepte inférieur n'est pas significatif à cause de sa trop grande incertitude. Cet âge isotopique est beaucoup plus grand que l'âge chimique calculé (1496 ± 314 Ma) pour l'échantillon OA5 de la même occurrence.

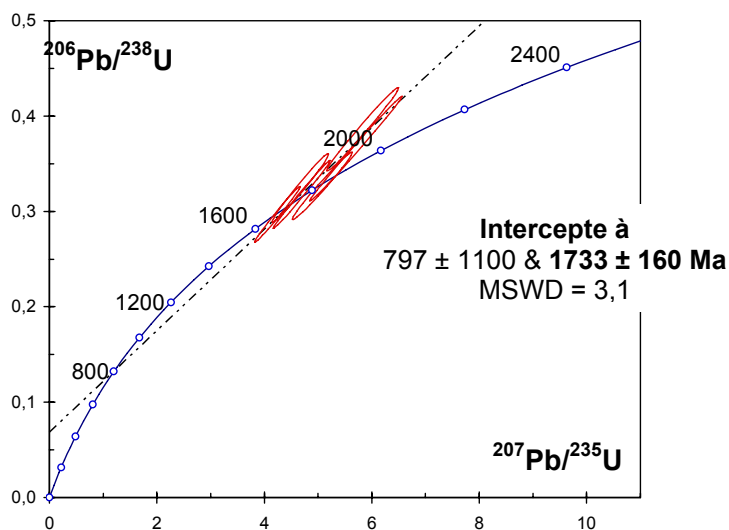


Figure 59 : Age isotopique U-Pb de l'oxyde d'uranium localisé dans les pegmatoïdes OA3 du gisement des Monts Otish (Québec, Canada).

### 3.4.1.4. Géochimie des éléments de terres rares

Les éléments de terres rares ont été mesurés sur l'échantillon OA5 et les résultats sont présentés sur la figure 60. Les spectres obtenus sont bien reproductibles entre les différents points d'analyse, indiquant une bonne homogénéité du minéral. Il n'y a pas de fractionnement significatif entre les éléments de terres rares légères et les éléments de terres rares lourdes, mais on observe une légère augmentation des légères suivie d'une petite diminution des abondances des plus lourdes, associées une anomalie négative en Eu de près d'un ordre de grandeur (peut être due au fractionnement lors de la cristallisation des plagioclases dans les systèmes magmatiques qui piègent préférentiellement l'euporium, ce qui en appauvri le fluide résiduel à partir duquel l'uraninite va cristalliser par la suite). Il en résulte une légère forme en cloche des spectres. Les abondances totales en éléments de terres rares sont élevées : près de  $10^4$  fois leurs abondances dans les chondrites.

En conclusion, les spectres des éléments de terres rares des uraninites provenant des pegmatoïdes archéennes du socle du bassin des Monts Otish ont la forme caractéristique des spectres des gisements de type intrusif, tels que l'occurrence de Sarkijärvi (Finlande), en termes d'abondance et de fractionnement. Cette forme de spectre est commune aux uraninites ayant une origine magmatique de haute température, comme pour les alaskites de Rössing (Namibie) (c.f. partie 3.3.2).

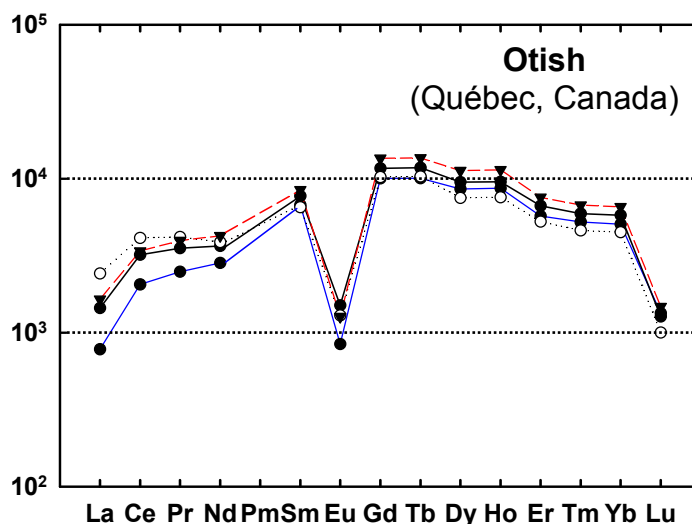


Figure 60 : Spectres des éléments de terres rares des uraninites de l'échantillon OA5 provenant des pegmatoïdes archéennes du socle du bassin des Monts Otish (Québec).



### 3.4.2. Le gisement de Rössing

#### 3.4.2.1. Géologie

Le gisement d'uranium de Rössing, encaissé dans des granites, se situe dans la Zone Centrale de l'Orogène Pan-Africain de Damara (Néoprotérozoïque –Paléozoïque inférieur) au sud-ouest du Dôme de Rössing, en Namibie (Fig. 61). Le gisement d'uranium semble lié à l'évolution tardi-cinématique de ce Dôme (Basson et Greenway, 2004). La minéralisation uranifère Paléozoïque, associée à des plutons granitiques, est exceptionnelle à la fois en Afrique et dans le monde de part son âge, la nature des roches encaissantes, sa taille et ses teneurs ainsi que son rapport U-Th. En effet, il y a au voisinage de Rössing des leucogranites volumineux avec un enrichissement en uranium exceptionnel par rapport aux autres granites environnants. L'évolution cinématique du Dôme de Rössing peut se résumer en quatre étapes de déformation : lors des deux premiers, la Zone Centrale du Dôme (notamment celle de Rössing) s'est mise en place. Puis, le Dôme a subi une rotation après une période de tectonisme prolongée dans la Zone Centrale (542 à 526 Ma). Enfin, une déformation tardi-cinématique a réactivé les contraintes ce qui a permis l'intrusion du granite enrichi en uranium ( $510 \pm 3$  Ma, Basson et Greenway, 2004), suivi par une circulation intense de fluides eux aussi enrichis en uranium (jusqu'à  $478 \pm 4$  Ma, Hawkesworth *et al.*, 1983).

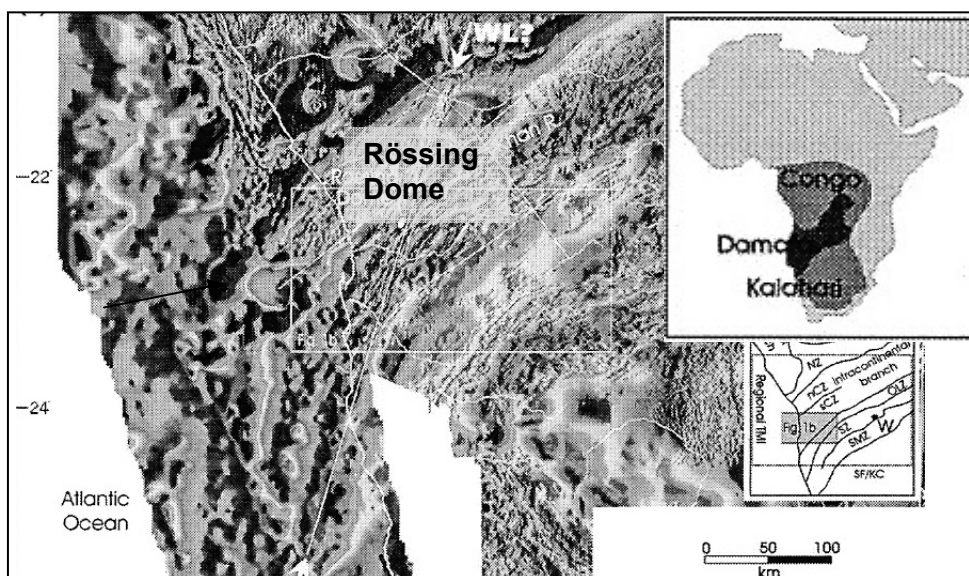


Figure 61: Localisation de la zone du Dôme de Rössing, Namibie.

La minéralisation uranifère primaire de Rössing se compose d'uraninites magmatiques (incluses dans du quartz, biotites et feldspaths). Une seconde minéralisation résulte de l'altération et se constitue principalement d'uranophane.



### 3.4.2.2. Géochimie des éléments majeurs

La minéralisation se présente sous forme de micro-cristaux d'uraninites (quelques centaines de microns), présentant des auréoles d'altération visibles en microscopie en lumière réfléchie comme en MEB (Photo 32, a et b).

Trois profils de 5 points (Rössing-1.7 à 1.10, Rössing-7 et Rössing-6), et 8 points isolés (Rössing-1.1 à 1.6, Rössing-2.12 et 2.13) ont été réalisés sur quatre cristaux d'uraninites différents de l'échantillon de Rössing (Rössing-1, Rössing-2, Rössing-6 et Rössing-7).

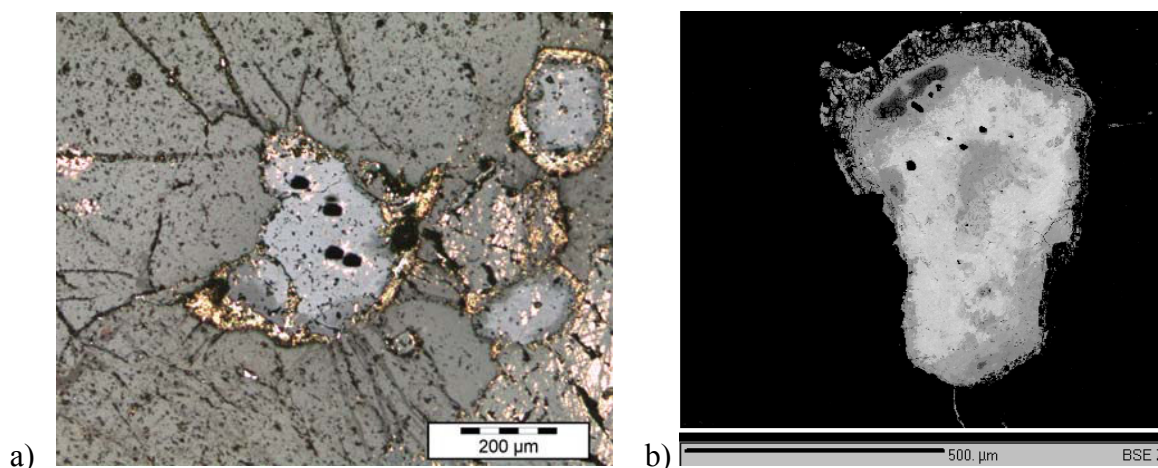


Photo 32 : Images optique des cristaux d'uraninites du gisement de Rössing (Namibie). a) photo d'un cristal analysé à la microsonde ionique (spots d'analyse noirs), b) image BSEM d'un autre cristal où se distinguent les zones les mieux préservées –en clair– en celles altérées –en gris sombre.

Les trois profils montrent des résultats comparables (Fig. 62). Sur le profil Rössing-1-7 les teneurs en uranium, calcium, thorium, yttrium et plomb sont constantes, alors que celles en soufre, phosphate, fer et titane sont basses. La silice a une teneur élevée pour 3 points centraux du profil (~16 %poids  $\text{SiO}_2$ ). Le cinquième point du profil n'est pas pris en compte car il s'agit d'un micro cristal de galène (concentrations élevées en soufre et plomb : 2,7 %poids  $\text{SO}_2$  et 12,7 %poids  $\text{PbO}$ ). Les résultats sont résumés dans le Tableau 25, en pourcentage d'oxydes.



Tableau 25 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium du profile Rössing-1.7 à 1.10 du gisement de Rössing.

	Rössing-1.7 à 1.10
UO <sub>2</sub> %pds	51,8 à 68,2 62,8 ± 5,7
CaO %pds	3,2 à 9,5 ~6,6 ± 2,2
SiO <sub>2</sub> %pds	0,5 à 4,3 ~2,2 ± 1,3
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %pds	1,6 à 5,0 ~3,4 ± 1,4
PbO %pds	<d.l. à 4,0 ~1,8 ± 1,4
FeO %pds	0,01 à 0,3 ~0,13 ± 0,10
ThO <sub>2</sub> %pds	5,8 à 6,8 ~6,2 ± 0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %pds	0,07 à 0,3 ~0,18 ± 0,07
TiO <sub>2</sub> %pds	<d.l. à 0,17 ~0,06 ± 0,07
Total %pds	89,7 ± 1,1

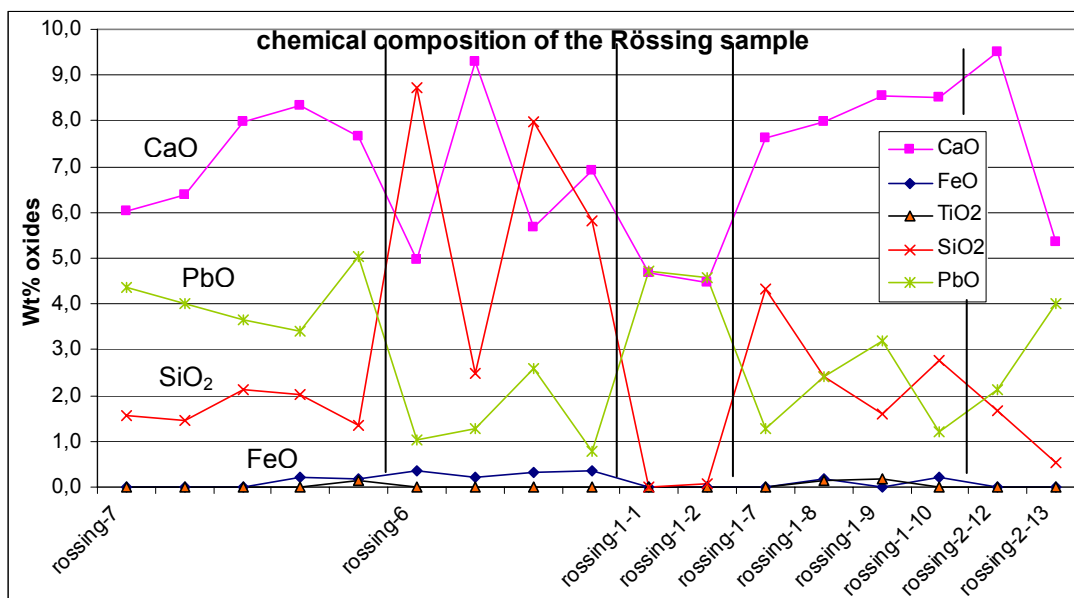


Figure 62 : Variations de la concentration des éléments majeurs dans les uraninites du gisement de Rössing, Namibie.

Chacun des profiles Rössing-7 et Rössing-6 a des teneurs relativement constantes en uranium, calcium, thorium, Yttrium et plomb, même si un léger enrichissement en Si est observable pour Rössing-6 par rapport aux autres cristaux (Tableau 26). PbO ne montre par contre aucune corrélation particulière avec les autres éléments. Le titane et le fer sont localement observés en faibles concentrations (<1 %poids oxydes).

Afin de compléter les observations, une série de points supplémentaires a été réalisée sur le cristal d'uraninite Rössing-1, depuis une zone faiblement à fortement altérée. Les graphiques de la figure 63 soulignent la corrélation inverse qu'il existe entre CaO et SiO<sub>2</sub>, et entre UO<sub>2</sub> et ThO<sub>2</sub> : ces observations indiquent un enrichissement du minéral en Si et Th avec l'altération, associé à une perte en U et Ca (ces deux éléments se seraient déposés ensemble à partir d'un fluide calcique enrichi en uranium). Les teneurs en titane et en plomb sont en dessous de la limite de détection.

Tableau 26 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium des profils Rössing-7 et Rössing-6 du gisement de Rössing.

Profile	UO <sub>2</sub> %pds	PbO %pds	CaO %pds	ThO <sub>2</sub> %pds	SiO <sub>2</sub> %pds	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %pds
Rössing-7	66,9 à 67,8 ~67.3 ± 0.4	3,4 à 5,0 ~4.1 ± 0.6	6,0 à 8,3 ~7.3 ± 1.0	6,1 à 6,7 ~6.4 ± 0.2	1,3 à 2,1 ~1.7 ± 0.3	3,5 à 4,5 ~3.9 ± 0.5
Rössing-6	62,4 à 65,8 ~64.6 ± 1.5	0,8 à 2,6 ~1.4 ± 0.8	5,0 à 9,3 ~6.7 ± 1.9	6,1 à 7,4 ~6.6 ± 0.6	2,5 à 8,7 ~6.3 ± 2.8	3,4 à 4,6 ~4.0 ± 0.5

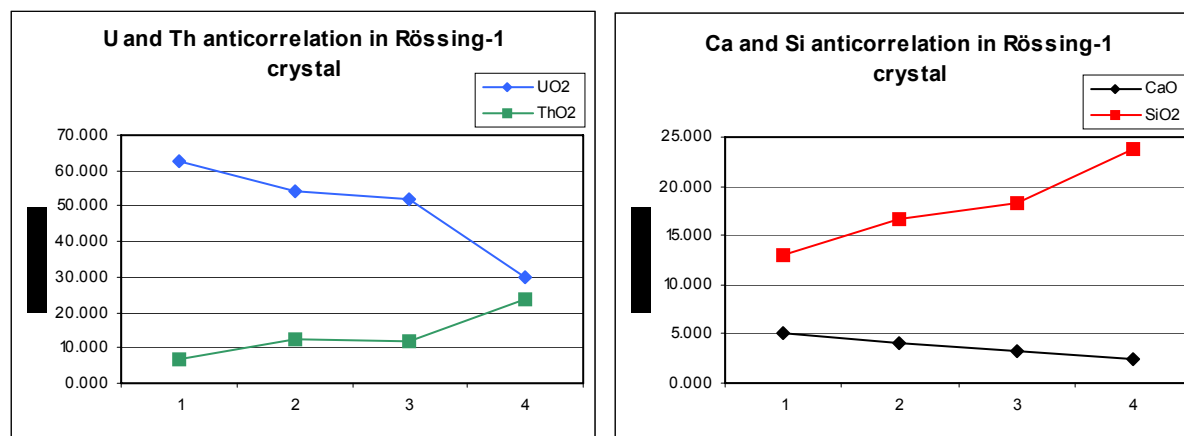


Figure 63 : Graphiques d'anti-corrélation des éléments U-Th et Ca-Si pour le cristal Rössing-1 analysé.

Les âges chimiques calculés s'étalent sur une large gamme (Fig. 64) : de 135 à 535 Ma. On ne peut pas relier les variations de teneurs en calcium et silicium avec les variations des âges, il semble qu'il y ait eu un ou plusieurs évènements d'altération qui ont modifié la chimie des uraninites. L'âge de ces uraninites est probablement proche de la valeur la plus

ancienne obtenue : **535 Ma**, ce qui se rapproche des datations U-Pb réalisées précédemment par SIMS ( $510 \pm 3$  Ma, Basson et Greenway, 2004).

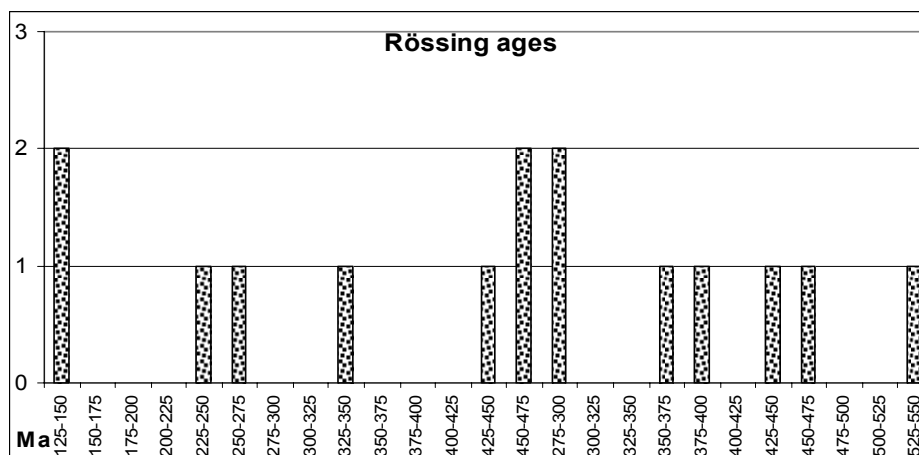


Figure 64 : Histogramme des âges chimiques calculés du gisement de Rössing, Namibie.

### 3.4.2.3. Géochimie des éléments de terres rares

Les spectres des éléments de terres rares réalisés à partir de l'analyse de ces uraninites sont présentés figure 65. Notons tout d'abord que les abondances globales des éléments de terres rares sont particulièrement élevées : plus de  $10^4$  fois les valeurs des chondrites. Le fractionnement entre les éléments de terres rares légères et les lourdes est faible avec une anomalie négative en Eu de près d'un ordre de grandeur, anomalie qui est probablement due au piégeage préférentiel de l'euporium par les plagioclases lors du fractionnement magmatique. Les abondances sont les plus fortes au niveau des éléments de terres rares lourdes de Gd à Yb. En conclusion, la forme des spectres des éléments de terres rares de l'occurrence de Rössing ressemble fortement à celle observée pour les uraninites des pegmatoïdes des Monts Otish, mais également à celle de l'échantillon 9266 de Finlande. Les éléments de terres rares lourdes tendent à avoir une forme en cloche ce qui est caractéristique des gisements de type intrusif : c'est typique des uraninites d'origine magmatique de haute température.

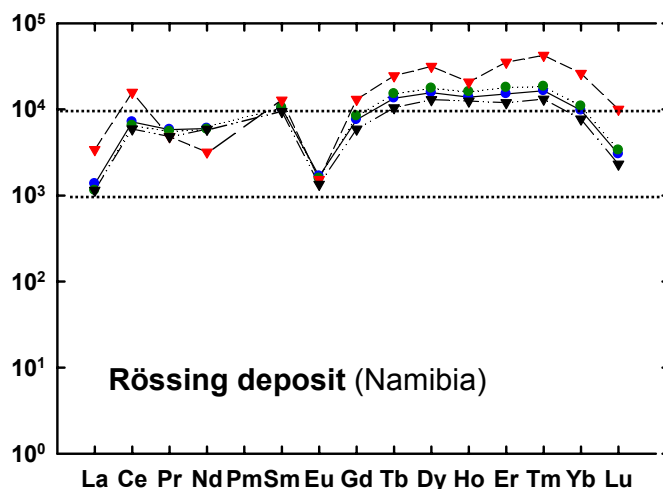


Figure 65: Spectres des éléments de terres rares des uraninites du gisement de Rössing, Namibie.

### 3.4.3. Conclusion sur les gisements de type magmatique disséminé

Les spectres des gisements de Rössing (Namibie) et des pegmatoïdes des Monts Otish (Québec), ont tous un fractionnement très faible entre les éléments de terres rares légères et les éléments de terres rares lourdes, avec des abondances totales des éléments de terres rares élevées : près de  $10^4$  fois leurs abondances dans les chondrites. Les éléments de terres rares lourdes tendent à avoir une forme en cloche, comme pour les gisements de type intrusif (cf. Sarkijärvi, Finlande). Enfin, tous les spectres montrent une forte anomalie négative en europium, probablement due à la faible présence de cet élément dans les roches magmatiques (piégeage préférentiel de l'europium par les plagioclases lors du fractionnement magmatique).

## **3.5. Les gisements liés à un complexe bréchique : type Olympic Dam**

### 3.5.1. Le gisement de Prominent Hill

#### 3.5.1.1. Géologie

Le gisement de Prominent Hill est un gisement à oxydes de fer -cuivre -or (« IOCG » : iron oxide copper gold), situé au Sud de l'Australie (Fig. 66), à la bordure Sud des Mount Woods Inlier, datés du Paléo- au Mésoprotérozoïque, entre les occurrences de Copper Pedy et d'Olympic Dam (Carter *et al.*, 2003). Le gisement est localisé dans un diatrème contenant des volcanites calc-alkalines potassiques (de même chimie que les volcanites régionales de Gawler Range) et encaissé dans le granite calc-alkalin potassique de Roxby Dawn. De plus, il se trouve sous environ 100 m de couverture, à l'intérieur d'un large complexe bréchique, qui intrude une séquence de volcanites mafiques à felsiques de bas degré métamorphique (c.1590 Ma Lower Gawler Range Volcanics, Belperio *et al.*, 2004) et associés à des sédiments volcano-clastiques. La zone de Prominent Hill est donc une brèche granitique hématitisée ayant une histoire complexe.

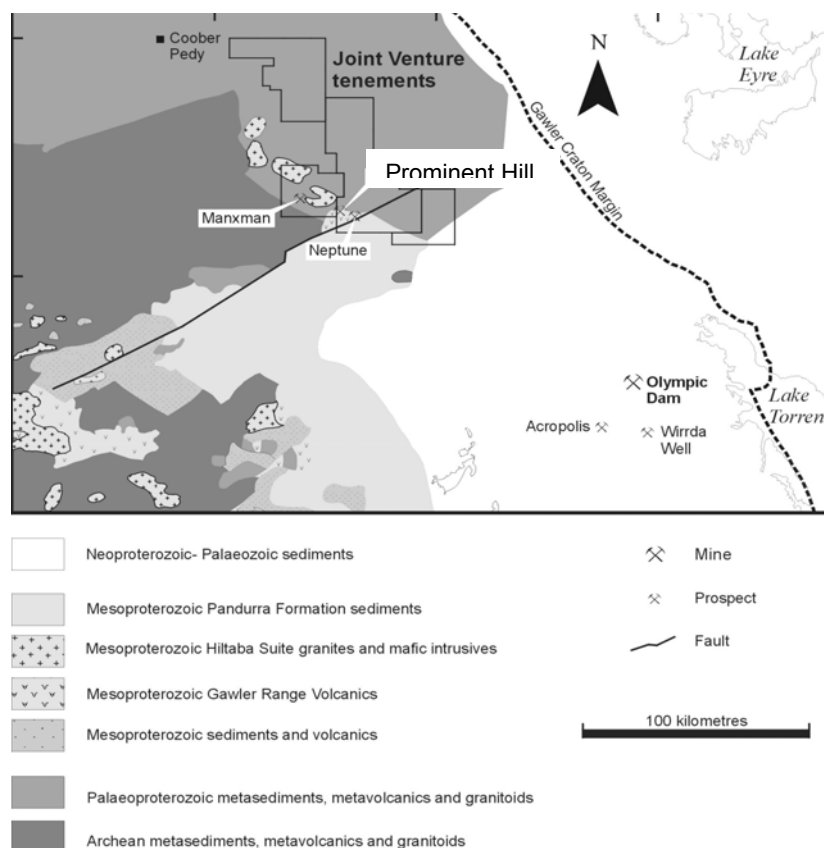


Figure 66: Localisation des gisements uranifères de Prominent Hill et d'Olympic Dam, ainsi que des autres occurrences IOCG, à l'intérieur d'une interpénétration géologique au Nord-Est du Craton de Gawler (Carter *et al.*, 2003).

La minéralisation de Prominent Hill est portée par des brèches sédimentaires à hématite, qui ont subi une intense séricitisation avec une empreinte hydrothermale de fer - silice. Ces brèches intrudent une succession sédimentaire contrôlée par une faille Est-Ouest, flanquée de complexes volcaniques au Nord et au Sud. Toutes les unités encaissantes sont en majorité non métamorphisées.

### 3.5.1.2. Géochimie des éléments majeurs

Les analyses de microsonde électronique et ionique ont été menées sur une lame mince PHL1 provenant du gisement de Prominent Hill. Cet échantillon s'est révélé être riche en uranium (jusqu'à 28420 ppm) et il est caractérisé par de petits domaines d'oxydes d'uranium partiellement remplacés par de la coffinite et associés à de la bornite (Photo 33).

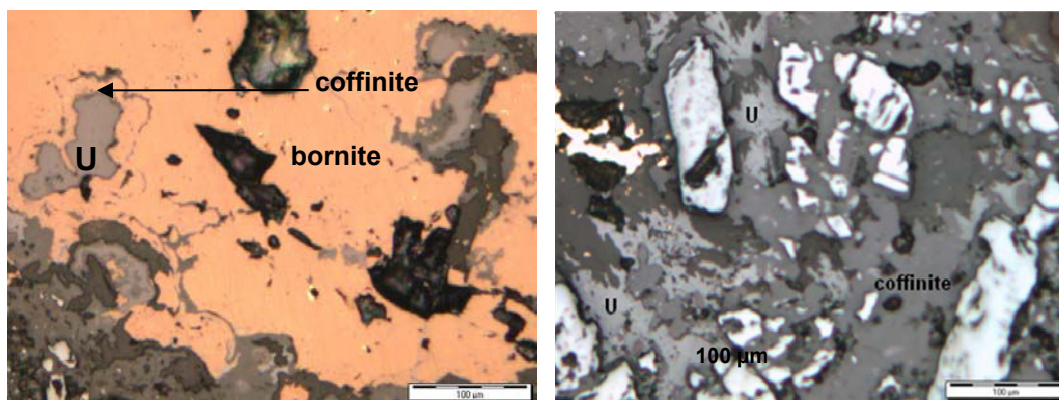


Photo 33 : Image optique de l'échantillon PHL1 du gisement de Prominent Hill (uraninite + bornite + chalcopyrite)

Les oxydes d'uranium se composent d'une quantité importante d'uranium (Tableau 27), mais les teneurs en thorium, aluminium, soufre et zirconium sont le plus souvent en dessous de la limite de détection. Les points d'analyses présentant des valeurs hautes en Si et basses en Pb n'ont pas été pris en compte, il s'agit très probablement de zones coffinisées. Les autres analyses montrent des teneurs en variables et basses en Si, Fe et Ti, et relativement hautes et constantes en Ca et Y. Les totaux analytiques sont assez faibles (92 % poids en moyenne), ce qui semble indiquer une hydratation significative du minéral.

Tableau 27 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium des oxydes d'uranium du gisement de Prominent Hill (Australie).

wt% UO <sub>2</sub>	wt% PbO	wt % SiO <sub>2</sub>	wt% FeO	wt% CaO	wt% TiO <sub>2</sub>	wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
79.7 ± 0.54	3.73 ± 0.50	0.8 à 1.6 ±0.26	0.5 à 0.8 ±0.09	5.7 à 6.3 ±0.22	0.5 à 0.7 ±0.04	0.75 à 1.17 ±0.14

L'âge chimique moyen calculé sur l'échantillon PHL1 est de **341 ± 46 Ma**.

### 3.5.1.3. Datation isotopique U-Pb

Les points de mesure isotopique de l'échantillon PHL1 se situent au dessus de la courbe Concordia, comme le montre la figure 67, ce qui indique un excès de plomb radiogénique. La discordia définie par ces données intercepte la Concordia à un âge de **494 ± 130 Ma** (intercepte supérieur), ce qui est un peu plus ancien que l'âge chimique calculé précédemment (341 ± 46 Ma). Notons cependant que l'incertitude est assez grande car les points sont très rapprochés. L'intercepte inférieur n'a aucun sens.

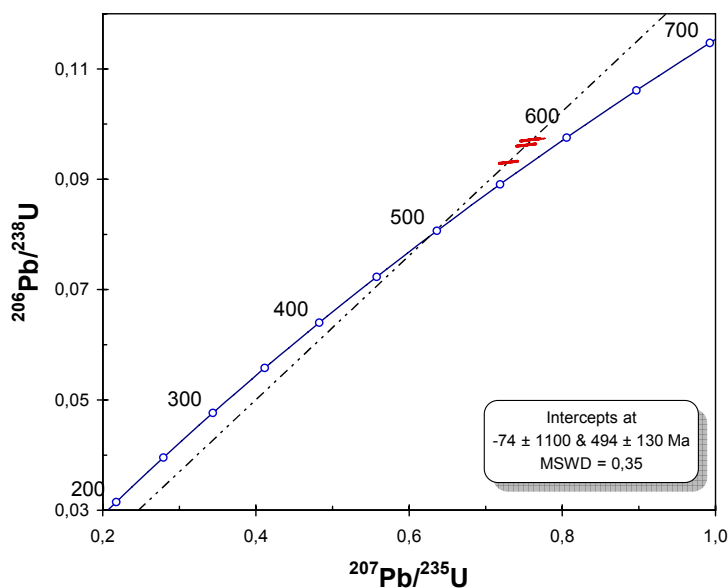


Figure 67: Age isotopique U-Pb de l'oxyde d'uranium de l'échantillon PHL1, provenant du gisement de Prominent Hill.

#### 3.5.1.4. Géochimie des éléments de terres rares

Le fractionnement des spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium de Prominent Hill n'est pas très important, il y a cependant une légère décroissance depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes. Les spectres obtenus sont très mal reproductibles : seul un point montre une anomalie négative en Eu (carrés verts, Fig. 68) et deux autres, superposés, ont une forme en cloche au niveau de leur première tétrade (triangles rouges et ronds verts, Fig. 68). Le spectre bleu a quant à lui une anomalie marquée en Ce ainsi que des abondances en Gd et Tb plus importantes. D'une manière générale, la forme de ces spectres rappelle d'avantage les spectres des éléments de terres rares des granites : la brèche granitique encaissante de la minéralisation aurait donc laissé son empreinte aux oxydes d'uranium.



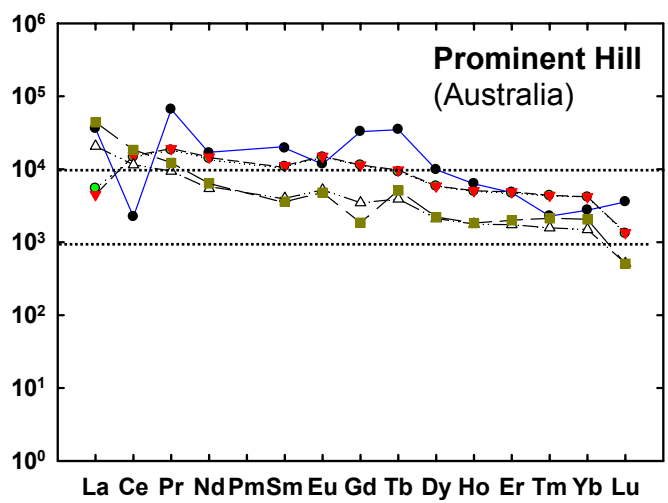


Figure 68 : Spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium du gisement de Prominent Hill, Australie.



---

**PARTIE 3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE  
DE L'INCORPORATION DES TERRES RARES  
DANS LES OXYDES D'URANIUM**

---



## 1. Introduction

Les distributions de terres rares dans certains minéraux de gangues ou de minéralisations sont depuis longtemps étudiées (Goldschmidt et Thomassen, 1924 ; Goldschmidt *et al.*, 1925 a et b), et depuis quelques dizaines d'années elles sont utilisées pour l'étude des gisements métallifères afin de remonter à la nature des roches sources à partir desquelles les métaux ont été mobilisés et à la nature des solutions minéralisantes (Pagel, 1987). Bien que cette utilisation repose sur l'idée que les terres rares ne sont pas fractionnées lors des phénomènes de diagenèse, d'hydrothermalisme ou de métamorphisme (Fryer et Taylor, 1987), les concentrations absolues des terres rares incorporées par co-précipitation dans une phase minérale donnée apportent des informations en ce qui concerne la température (et dans une moindre mesure la pression) à laquelle s'est effectué le dépôt, le pH des fluides minéralisateurs, les concentrations en ions complexants dans ces fluides, ainsi que sur les conditions d'oxydoréduction ayant conduit à la précipitation des métaux.

Les minéraux accessoires des roches sources qui sont les porteurs les plus importants de terres rares sont la bastnäsite ( $\text{LnCO}_3\text{F}$ ), la monazite ( $\text{LnPO}_4$ ) et le xénotime ( $\text{YPO}_4$ ). Les deux premières contiennent essentiellement des terres rares légères (La, Ce, Nd), tandis que le xénotime renferme plutôt des terres rares lourdes (Er, Yb). Ceci est dû au fait que les formes stables des phosphates de terres rares lourdes cristallisent dans le système quadratique qui est celui du xénotime. Par contre, les phosphates de terres rares légères cristallisent dans le système monoclinique. Des études expérimentales sur la solubilité des carbonates de terres rares (Firsching et Mohammadzadel, 1986) et des phosphates de terres rares (Firsching et Brune, 1991) ont conclu à une faible solubilité de ces minéraux dans l'eau pure à 25°C, avec des produits de solubilité variant entre  $10^{-28.25}$  et  $10^{-35.45}$  pour les carbonates et  $10^{-25.07}$  et  $10^{-26.17}$  pour les phosphates. D'autres études réalisées en présence d'ions complexants ont montré l'effet important lié à la formation de complexes de terres rares, en particulier de complexes avec des ions fluorure, sulfate, phosphate, carbonate et hydroxydes sur la solubilité de la monazite, tandis que les ions chlorure semblent être de moins bons complexants (Wood, 1990 ; van Middlesworth et Wood, 1998). Il est évident que ces complexes vont également déterminer les concentrations des terres rares incorporées lors de la précipitation de phases secondaires à partir de fluides hydrothermaux.

Ainsi, une analyse thermodynamique de l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium a été réalisée dans le cadre de ce travail afin de pouvoir interpréter les spectres de terres rares obtenus dans la première partie en termes de conditions de

formation (température, pression, pH des fluides et conditions d'oxydoréduction). Une synthèse des propriétés thermodynamiques disponibles dans la littérature pour les espèces minérales et aqueuses des terres rares a été réalisée. Cette synthèse est présentée dans le chapitre 2. Les propriétés ont été analysées de façon critique et utilisées pour calculer des constantes d'équilibres ( $K_{T,P}$ ) de réactions en fonction de la température et de la pression. Ces constantes d'équilibre ont ensuite été utilisées dans des calculs d'équilibres minéraux solutions. Ces calculs sont présentés dans le chapitre 4.

## 2. Relations thermodynamiques

### 2.1. Solutions solides

Les minéraux incorporent fréquemment divers éléments dans leur structure, et si deux pôles purs ont la même structure comme par exemple les olivines  $Mg_2SiO_4$  et  $Fe_2SiO_4$ , alors le minéral pourra présenter toutes les compositions intermédiaires. On parle alors de solutions solides, qui seront fonctions de la température, de la pression et des paramètres thermodynamiques correspondants à leurs propriétés de mélange. On peut classer les solutions solides en deux catégories : les solutions interstitielles et les solutions par substitution. Dans le premier cas les atomes d'un soluté B viennent s'installer dans les interstices, dans les cavités disponibles entre les atomes du solvant A. Ces solutions ne sont possibles que si les atomes ou molécules B ont un diamètre beaucoup plus petit que ceux ou celles de A. Dans le second cas, les atomes B viennent se substituer aux atomes A dans le réseau cristallin.

L'incorporation d'un élément en quantité mineure (<100 ppm) ou trace (<1 ppm) correspond à la réaction de formation d'une solution solide AB, qui peut être écrite dans le cas d'un mélange entre deux pôles de composition A et B sous la forme :



La variation de l'énergie de Gibbs d'état standard<sup>1</sup> ( $\Delta G_r^\circ$ ) au cours de cette réaction correspond à l'énergie de Gibbs d'état standard de mélange ( $\Delta G_{mix}^\circ$ ) en accord avec (3.2) :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{AB}^\circ - \Delta G_A^\circ - \Delta G_B^\circ = \Delta G_{mix}^\circ \quad (3.2)$$

où  $\Delta G_A^\circ$ ,  $\Delta G_B^\circ$  et  $\Delta G_{AB}^\circ$  représentent les énergies de Gibbs apparentes de formation d'état standard des pôles A et B et de la solution solide AB, à la température et à la pression

---

<sup>1</sup> L'état standard adopté pour les solides et les liquides est une activité égale à un pour les constituants purs à n'importe quelle température et n'importe quelle pression. Pour les espèces aqueuses, l'état standard correspond à une activité égale à un à n'importe quelle température et n'importe quelle pression pour une solution idéale de concentration 1 molal référencée à une dilution infinie. Enfin, l'état standard adopté pour les gaz correspond à une fugacité égale pour le gaz parfait à n'importe quelle température et à une pression égale à 1 bar.

d'intérêt. Par conséquent, l'énergie de Gibbs de formation de la solution solide AB est égale à la somme des énergies de Gibbs de formation de ses pôles constitutifs ainsi que d'un terme d'énergie de Gibbs de mélange (Navrotsky, 1987 p. 37) :

$$\Delta G_{AB}^{\circ} = \Delta G_A^{\circ} + \Delta G_B^{\circ} + \Delta G_{mix}^{\circ} \quad (3.3)$$

L'énergie de Gibbs d'état standard de mélange est définie par la relation

$$\Delta G_{mix}^{\circ} = \Delta H_{mix}^{\circ} - T\Delta S_{mix}^{\circ} \quad (3.4)$$

où  $\Delta H_{mix}^{\circ}$  représente l'enthalpie d'état standard de mélange,  $\Delta S_{mix}^{\circ}$  l'entropie d'état standard de mélange et  $T$  la température absolue exprimée en degrés Kelvin. Dans le cas d'une solution solide idéale, l'enthalpie de mélange est nulle

$$\Delta H_{mix}^{\circ} = 0 \quad (3.5)$$

et l'énergie de Gibbs de mélange est donnée par

$$\Delta G_{mix}^{\circ} = -T\Delta S_{mix}^{\circ} \quad (3.6)$$

L'entropie de mélange d'une solution solide idéale est obtenue en partant de la relation de Boltzmann (1896) :

$$S = k \ln W \quad (3.7)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) et  $W$  représente la probabilité thermodynamique correspondant au nombre de façons de distribuer des particules entre différents niveaux d'énergie ou sites cristallins. Si l'on considère une solution solide contenant  $n$  sites appartenant à un seul type, lesquels peuvent être occupés aléatoirement par  $i$  ions, on a

$$n = \sum_i n_i \quad (3.8)$$

La fraction de sites occupés par un type d'ions est égale à

$$X_i = \frac{n_i}{n} \quad (3.9)$$

et donc

$$n = \sum_i n_i X_i \quad (3.10)$$

Le nombre de façons de distribuer  $i$  ions sur  $n$  sites est donné par

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_i!} \quad (3.11)$$

ou, en tenant compte de l'équation (3.9),

$$W = \frac{n!}{nX_1! nX_2! \dots nX_i!} \quad (3.12)$$

En prenant le logarithme népérien de chaque membre, il vient

$$\ln W = \ln(n!) - \sum_i \ln(nX_i!) \quad (3.13)$$

Les valeurs de  $n$  étant grandes, l'approximation de Stirling

$$\ln n! = n \ln(n) - n \quad (3.14)$$

s'applique :

$$\ln W = n \ln(n) - n - \sum_i nX_i \ln(nX_i) - \sum_i nX_i \quad (3.15)$$

En tenant compte de l'Equation (3.10), l'Equation (3.15) se réduit à

$$\ln W = -n \sum_i X_i \ln(X_i) \quad (3.16)$$

Si  $\nu$  représente maintenant le nombre de sites dans une mole de solution solide tel que

$$\nu = \frac{n}{N_A} \quad (3.17)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), alors

$$\ln W = -\nu N_A \sum_i X_i \ln X_i \quad (3.18)$$

En combinant cette dernière expression avec l'équation (3.7) et la relation entre la constante de Boltzmann et la constante des gaz parfaits  $R$  ( $8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (3.19)$$

on obtient l'expression pour l'entropie de configuration

$$S = -\nu R \sum_i X_i \ln X_i \quad (3.20)$$

et s'il y a plusieurs types de sites,

$$S = -R \sum_j \nu_j \sum_i X_i \ln X_i \quad (3.21)$$

Des valeurs d'énergie de Gibbs de mélange d'état standard calculées entre 0 et 2000 K à partir de l'équation (3.6) pour une solution solide binaire idéale ont été reportées en fonction de la fraction molaire de l'un des pôles sur la Figure 3.1. Ces valeurs sont négatives et correspondent donc à une stabilisation de la solution solide par rapport à ses pôles constitutifs. Cette stabilisation est d'autant plus importante que la température est élevée.

Le modèle de solutions solides régulières apporte une première modification à la non-idéalité. Dans ce modèle, on conserve l'hypothèse d'une entropie de mélange idéal mais l'enthalpie de mélange n'est plus nulle. Cette enthalpie de mélange est donnée par l'expression symétrique

$$\Delta H_{mix} = \lambda X(1 - X) \quad (3.21a)$$



où  $\lambda$  est un paramètre d'interaction constant, noté  $W_H$  dans la littérature géologique (Navrotsky, 1994). Un degré de complexité supplémentaire est introduit dans le modèle de solutions solides subrégulières, où  $\lambda$  devient fonction de la composition. Les paramètres d'interaction n'étant pas connus pour les solutions solides  $\text{UO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , nous nous limiterons ici à l'étude de solutions solides idéales.

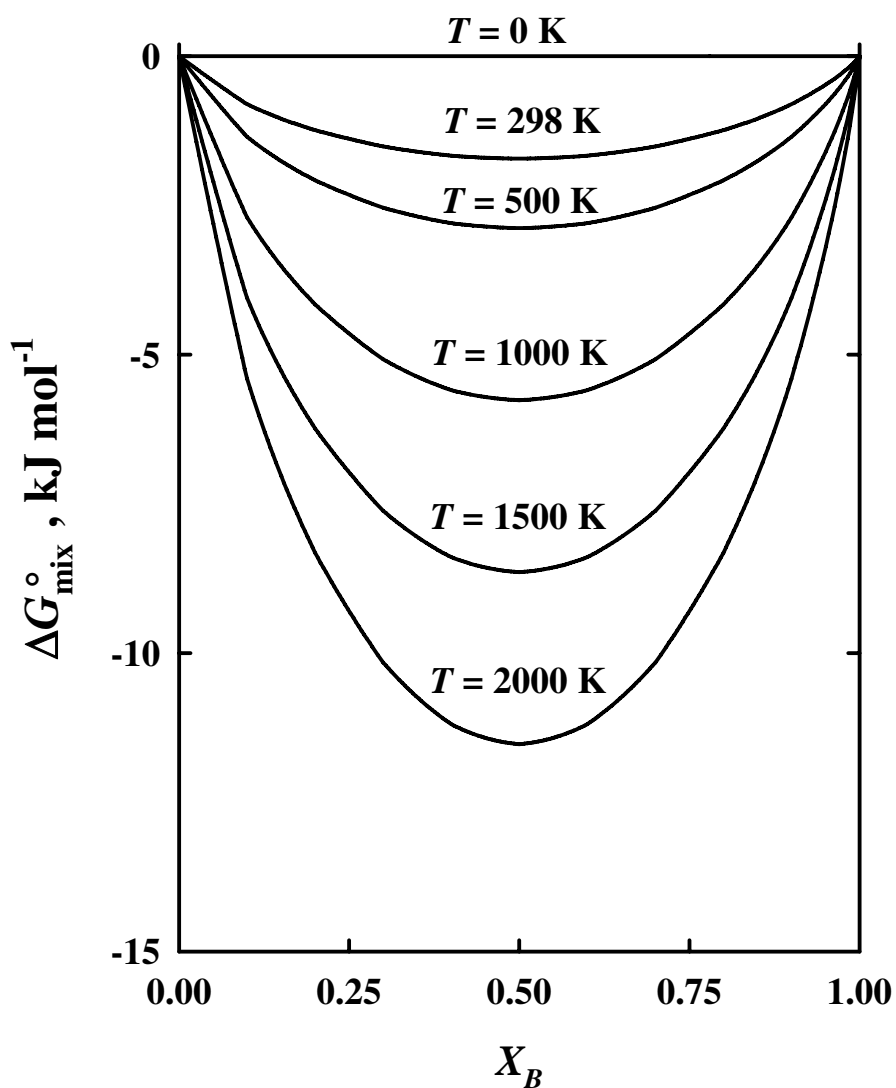


Figure 3.1. – Energie de Gibbs d'état standard de mélange pour une solution solide binaire dans le cas d'un mélange idéal (équation 3.6).

## 2.2. Calcul des propriétés thermodynamiques des minéraux et espèces aqueuses en fonction de la température et de la pression

L'énergie de Gibbs apparente de formation d'état standard d'une espèce minérale ou aqueuse à la température  $T$  et à la pression  $P$  d'intérêt est définie par (Helgeson *et al.*, 1978) :

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ + (G_{P,T}^\circ - G_{P_r,T_r}^\circ) \quad (3.22)$$

où  $\Delta G_f^\circ$  est l'énergie de Gibbs de formation d'état standard à 25°C et 1 bar de l'espèce à partir des éléments pris sous leur forme stable à 25°C et 1 bar, et où  $(G_{P,T}^\circ - G_{P_r,T_r}^\circ)$  représente la variation de l'énergie de Gibbs entre la température  $T_r$  et la pression  $P_r$  de référence et la température  $T$  et la pression  $P$  d'intérêt. Cette dernière quantité est obtenue à partir de la relation

$$G_{T,P}^\circ - G_{T_r,P_r}^\circ = -S_{P_r,T_r}^\circ (T - T_r) + \int_{T_r}^T C_p^\circ dT - T \int_{T_r}^T \frac{C_p^\circ}{T^2} dT + \int_{P_r}^P V^\circ dP \quad (3.23)$$

où  $S_{P_r,T_r}^\circ$ ,  $C_p^\circ$  et  $V^\circ$  représentent respectivement l'entropie molaire d'état standard à 25°C et 1 bar, la capacité calorifique molaire d'état standard à la pression de référence de 1 bar et le volume molaire d'état standard. Pour les minéraux, la dépendance vis-à-vis de la température peut être décrite par l'équation de Maier-Kelley (Maier et Kelley, 1932)

$$C_p^\circ = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (3.24)$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des coefficients indépendants de la température et où  $T$  est la température absolue exprimée en degrés Kelvin. En ce qui concerne la dépendance vis-à-vis de la température et de la pression du volume molaire des minéraux, on peut admettre pour les premiers kilomètres de la croûte terrestre qu'il y a compensation entre l'expansion liée à l'accroissement de la température et la compression liée à l'augmentation de la pression, de sorte que

$$V^\circ = V_{T_r,P_r}^\circ \quad (3.25)$$

Les relations (3.24) et (3.25) permettent de réécrire l'équation (3.23) sous sa forme intégrée :

$$(G_{T,P}^\circ - G_{T_r,P_r}^\circ) = -S_{T_r,P_r}^\circ (T - T_r) + a(T - T_r) + \frac{b}{2}(T^2 - T_r^2) - c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - aT \ln \frac{T}{T_r}$$

$$-bT(T - T_r) + \frac{cT}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2} \right) + V_{T_r, P_r}^\circ (P - P_r) \quad (3.26)$$

Le calcul des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses à haute température et haute pression utilise les équations d'état de Helgeson-Kirkham-Flowers (Helgeson *et al.*, 1981) révisées par Tanger et Helgeson (1988). Les expressions pour le volume partiel molaire d'état standard et la capacité calorifique partielle molaire d'état standard s'écrivent respectivement

$$\bar{V}^\circ = a_1 + \frac{a_2}{\Psi + P} + \left( a_3 + \frac{a_4}{\Psi + P} \right) \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) - \omega Q + \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left( \frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_T \quad (3.27)$$

et

$$\begin{aligned} \bar{C}_P^\circ = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} - \left( \frac{2T}{(T - \Theta)^3} \right) \times \left( a_3(P - P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \right) \\ + \omega TX + 2TY \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P - T \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2} \right)_P \end{aligned} \quad (3.28)$$

où  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $c_1$  et  $c_2$  sont des paramètres indépendants de la température et de la pression et caractéristiques de l'espèce aqueuse considérée,  $\omega$  est le coefficient de Born pour l'espèce,  $\Psi$  et  $\Theta$  sont des constantes caractéristiques du solvant H<sub>2</sub>O valant respectivement 228 K et 2600 bar,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de l'eau et  $Q$ ,  $Y$  et  $X$  sont des fonctions de Born définies par

$$Q = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial P} \right)_T \quad (3.29)$$

$$Y = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_P \quad (3.30)$$

et

$$X = \frac{1}{\varepsilon} \left( \left( \frac{\partial^2 \ln \varepsilon}{\partial T^2} \right)_P - \left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_P^2 \right) \quad (3.31)$$

La variation ( $\bar{G}_{T,P}^\circ - \bar{G}_{T_r, P_r}^\circ$ ) de l'énergie de Gibbs partielle molaire d'état standard est calculée à partir de la relation

$$\begin{aligned} \bar{G}_{T,P}^\circ - \bar{G}_{T_r, P_r}^\circ = -\bar{S}_{T_r, P_r}^\circ (T - T_r) - c_1 \left( T \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right) + a_1 (P - P_r) \\ + a_2 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) - c_2 \left( \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) - \left( \frac{1}{T_r - \Theta} \right) \right) \left( \frac{\Theta - T}{\Theta} \right) - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left( \frac{T_r (T - \Theta)}{T (T_r - \Theta)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) \left( a_3 (P - P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \right) + \omega \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) - \omega_{T_r, P_r} \left( \frac{1}{\varepsilon_{T_r, P_r}} - 1 \right) \\
 & + \omega_{T_r, P_r} Y_{T_r, P_r} (T - T_r)
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Les propriétés thermodynamiques, coefficients de l'équation de Maier-Kelley et paramètres de l'équation d'état de Helgeson-Kirkham-Flowers pour des espèces minérales et aqueuses de l'uranium et des terres rares et nécessaires à l'évaluation des relations (3.22)-(3.28) et (3.32) sont présentées dans le détail dans la section suivante.

### 3. Propriétés thermodynamiques

#### 3.1. Uranium

##### 3.1.1. Uraninite

Les propriétés thermodynamiques d'état standard adoptées dans cette étude pour l'uraninite ( $\text{UO}_2$ ) et consignées dans le Tableau 3.1 sont celles recommandées par Grenthe *et al.* (1992). La valeur adoptée par ces auteurs pour l'enthalpie molaire d'état standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) est celle qui a été déterminée expérimentalement par Huber et Holley (1969), tandis que celle adoptée pour l'entropie molaire d'état standard ( $S^\circ$ ) est la valeur calorimétrique déterminée par Huntzicker et Westrum (1971). Une comparaison entre les valeurs recommandées par Grenthe *et al.* (1992) pour les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'équation de capacité calorifique de Maier-Kelley (Maier et Kelley, 1932) et des valeurs de capacités calorifiques expérimentales publiées dans la littérature est présentée sur la Figure 3.2. Enfin, le volume molaire  $V^\circ$  donné dans le Tableau 3.1 pour l'uraninite a été calculé à partir d'un paramètre de maille de 0.5470 nm établi par Janeczek et Ewing (1991) pour  $\text{UO}_2$  idéal.

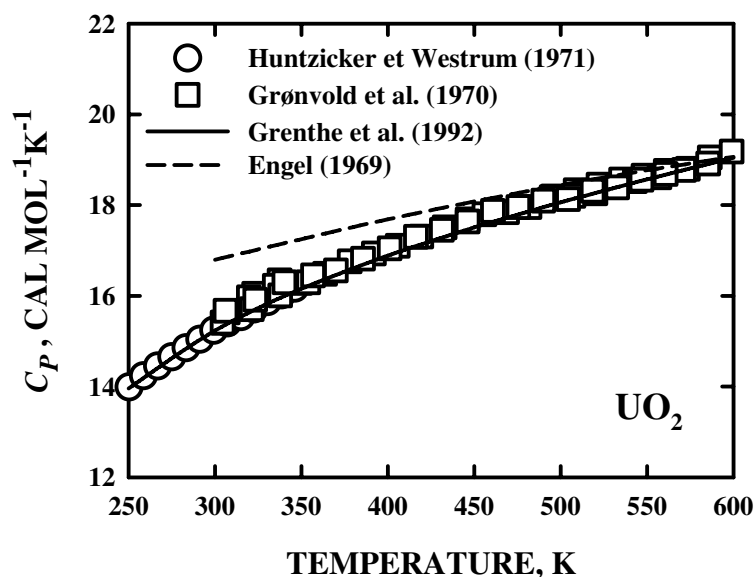


Figure 3.2 – Capacités calorifiques molaires d'état standard en fonction de la température. Les symboles représentent des valeurs expérimentales publiées dans la littérature. La droite en tirets correspond à des valeurs recalculées à partir d'une fonction de régression polynomiale. La courbe en trait continu a été calculée à partir de l'équation de Maier-Kelley en utilisant les coefficients donnés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Propriétés thermodynamiques molaires d'état standard et coefficients de Maier-Kelley pour l'uraninite (UO<sub>2</sub>).

$\Delta G_f^\circ$ <sup>a</sup>	$\Delta H_f^\circ$ <sup>a</sup>	$S^\circ$ <sup>b</sup>	$V^\circ$ <sup>c</sup>	$C_P^\circ$ <sup>b</sup>	$a$ <sup>b</sup>	$b$ <sup>d</sup>	$c$ <sup>e</sup>
-246614	-259321	18.411	24.64	15.201	15.003	0.008	-183867

<sup>a</sup> Cal mol<sup>-1</sup> <sup>b</sup> Cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> <sup>c</sup> cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> <sup>d</sup> Cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> <sup>e</sup> Cal K mol<sup>-1</sup>

### 3.1.2. Espèces aqueuses de l'uranium

Les propriétés thermodynamiques partielles molaires d'état standard et paramètres de l'équation de Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) des espèces hydroxylées non-conventionnelles<sup>2</sup> de l'uranium-IV et de l'uranium-VI utilisées dans les calculs sont celles de Shock *et al.* (1997a). Ces propriétés sont consignées dans le Tableau 3.2.

<sup>2</sup> Les espèces considérées par Shock *et al.* (1997a) sont des espèces dites non-conventionnelles par analogie avec les espèces non-hydrolysées de la silice (SiO<sub>2(aq)</sub>) et du dioxyde de carbone (CO<sub>2(aq)</sub>) en solution. Les propriétés d'état standard des espèces conventionnelles sont obtenues en ajoutant les propriétés d'état standard de l'eau (H<sub>2</sub>O) aux propriétés des espèces non-conventionnelles. Par exemple, les propriétés de U(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont obtenues en ajoutant les propriétés d'une mole de H<sub>2</sub>O aux propriétés de l'espèce non-conventionnelle UO<sup>2+</sup> en accord avec la réaction UO<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O = U(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Tableau 3.2 – Propriétés thermodynamiques et paramètres de l'équation HKF des ions simples et complexes hydroxylés de l'uranium-IV et de l'uranium-VI (Shock *et al.*, 1997a).

Espèce	$\Delta\bar{G}_f^\circ$ <sup>a</sup>	$\Delta\bar{H}_f^\circ$ <sup>a</sup>	$\bar{S}^\circ$ <sup>b</sup>	$\bar{C}_p^\circ$ <sup>b</sup>	$\bar{V}^\circ$ <sup>c</sup>	$a_1$ <sup>d</sup> x10	$a_2$ <sup>a</sup> x10 <sup>-2</sup>	$a_3$ <sup>e</sup>	$a_4$ <sup>f</sup> x10 <sup>-4</sup>	$c_1$ <sup>b</sup>	$c_2$ <sup>f</sup> x10 <sup>-4</sup>	$\omega$ <sup>a</sup> x10 <sup>-5</sup>
U <sup>4+</sup>	-126650	-141300	-99.6	0.2	-53.3	-4.2836	-18.2319	12.8955	-2.0252	40.2193	-2.9938	3.6835
UOH <sup>3+</sup>	-182600	-198400	-47.8	17.3	-2.8	2.1611	-2.5064	6.7390	-2.6753	37.5484	0.4894	2.3058
UO <sup>2+</sup>	-180600	-192100	-33.4	-22.7	-0.4	2.2403	-2.3083	6.6513	-2.6835	7.3127	-7.6585	1.5684
HUO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-233200	-254800	-11.4	2.0	8.9	3.2291	0.1055	5.7039	-2.7833	14.0517	-2.6271	0.7287
UO <sub>2(aq)</sub>	-233800	-259700	-26.	19.1	5.2	2.4664	-1.7587	6.4404	-2.7062	17.0840	0.8561	-0.0300
HUO <sub>3</sub>	-274100	-321200	-41.3	70.2	4.8	3.1824	-0.0092	5.7491	-2.7785	68.0400	11.2651	2.2503
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-227680	-243550	-23.5	10.2	5.73	3.0256	-4.1084	15.3326	-2.6091	21.07	0.43	1.4099
UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	-277250	-301500	4.1	4.3	20.7	4.7640	3.8529	4.2318	-2.9382	13.2240	-2.1586	0.4925
UO <sub>3(aq)</sub>	-270300	-299600	-12.9	-0.8	14.8	3.7801	1.4512	5.1736	-2.8389	5.4213	-3.1975	-0.0300
HUO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-314800	-362900	-20.1	22.1	18.4	4.9364	4.2748	4.0637	-2.9556	36.9351	1.4672	1.9339
UO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-296000	-346200	-27.1	-44.4	15.4	5.0964	4.6606	3.9223	-2.9716	13.5130	-12.0788	3.6219

<sup>a</sup> cal mol<sup>-1</sup> <sup>b</sup> cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> <sup>c</sup> cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> <sup>d</sup> cal mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> <sup>e</sup> cal K mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> <sup>f</sup> cal K mol<sup>-1</sup>

Aucune étude récente n'a été réalisée sur les carbonates d'uranyles en solution à haute température et haute pression. Par conséquent, les propriétés thermodynamiques adoptées pour ces espèces dans cette étude sont celles recommandées par Langmuir (1978). A partir des travaux de Sergeyeva *et al.* (1972), cet auteur donne pour les complexes UO<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> et UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> des équations décrivant la dépendance de la constante d'équilibre de réaction de dissociation de ces complexes en fonction de la température. Les valeurs logarithmiques des constantes d'équilibre calculées entre 0°C et 300°C à partir des équations proposées par Langmuir (1978) sont consignées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 – Logarithmes des constantes d'équilibres (log K) des réactions de dissociation des carbonates d'uranyle en fonction de la température.

Réaction	0°C	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
UO <sub>2</sub> CO <sub>3(aq)</sub> = UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-10.104	-10.100	-10.312	-10.782	-11.609	-12.625	-13.774	-15.023
UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> = UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-16.762	-17.002	-17.338	-17.722	-18.202	-18.682	-19.162	-19.642
UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup> = UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-21.940	-21.400	-20.644	-19.780	-18.700	-17.620	-16.540	-15.460

## 3.2. Terres rares

### 3.2.1. Sesquioxydes de terres rares

Les sesquioxydes de terres rares ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) existent sous trois formes polymorphes désignées par A, B et C. Ces formes correspondent respectivement aux systèmes hexagonal, monoclinique et cubique (Goldschmidt *et al.*, 1925a,b). L'étude systématique de Roth et Schneider (1960) sur le polymorphisme des terres rares a permis d'établir que chaque sesquioxyde n'existe que sous une seule forme stable qui sont la forme A pour  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , la forme B pour  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , et la forme C pour  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Les transitions de phases affectant les sesquioxydes de terres rares ont été discutées par Warshaw et Roy (1961). Les propriétés thermodynamiques d'état standard des sesquioxydes de terres rares ont fait l'objet de déterminations ou de réévaluations récentes. Les valeurs des propriétés adoptées dans nos calculs sont discutées ci-dessous en fonction du rayon ionique des terres rares  $\text{Ln}^{3+}$  (Shannon, 1976). Les valeurs de ces rayons ioniques sont rappelées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Rayons ioniques (Å) des cations trivalents des terres rares en coordinance 8 (Shannon, 1976).

Elément	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Rayon ionique	1.160	1.143	1.126	1.109	1.079	1.066	1.053	1.040	1.027	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977

#### 3.2.1.1. Enthalpies de formation

Les valeurs d'enthalpies de formation à 25°C et 1 bar ( $\Delta H_f^\circ$ ) recommandées par Cordfunke et Konings (2001) pour les formes stables des sesquioxydes de terres rares ont été adoptées dans ce travail. Ces valeurs sont consignées dans le Tableau 3.5. Elles ont été reportées en fonction des rayons ioniques des différentes terres rares sur la Figure 3.3. Les différents systèmes cristallins de ces formes stables sont également précisés sur cette figure. On peut déduire de la Figure 3.3 que les sesquioxydes d'euporium ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) et d'ytterbium ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) s'écartent nettement de la tendance définie par les autres terres rares. Ceci vient du fait que pour ces deux éléments, l'orbitale  $4f$  est à moitié remplie pour Eu ( $4f^7 6s^2$ ) et complètement remplie pour Yb ( $4f^{14} 6s^2$ ), ce qui fait que ces métaux préfèrent adopter un état divalent (Cordfunke et Konings, 2001). Notons enfin que Cordfunke et Konings (2001) donnent également des valeurs d'enthalpies de formation pour les variétés cubiques métastables de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (-1826.8 kJ mol<sup>-1</sup>) et  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (-1662.5 kJ mol<sup>-1</sup>). Les

différences entre les variétés stables et métastables semblent donc être de l'ordre de quelques  $\text{kJ mol}^{-1}$  seulement. Le fait que les enthalpies de formation des formes métastables de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  soient plus négatives que celles des formes stables (ce qui correspond à des enthalpies de transition négatives) n'est pas clair.

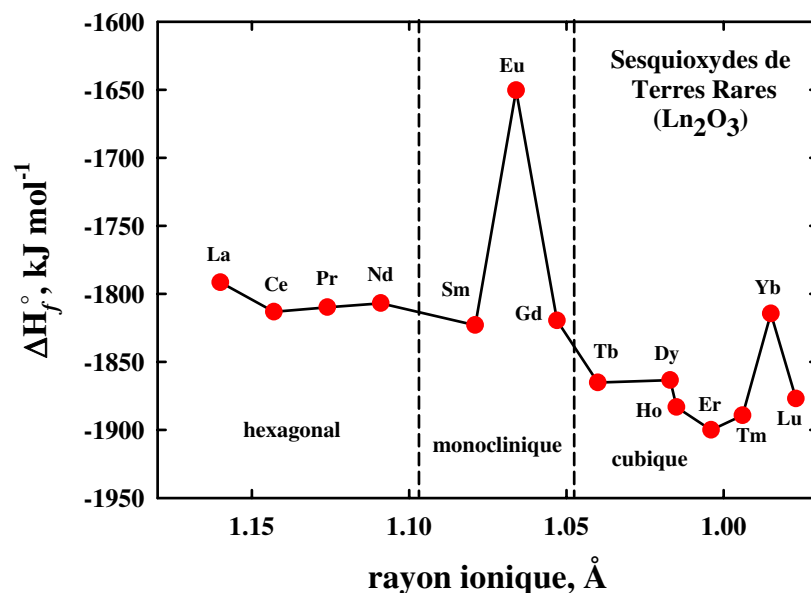


Figure 3.3. Enthalpies de formation d'état standard des sesquioxydes de terres rares (Cordfunke et Konings, 2001).

Tableau 3.5 – Propriétés thermodynamiques d'état standard et coefficients de l'équation de Maier-Kelley pour les sesquioxydes de terres rares.

Sesquioxyde	$\Delta G_f^\circ$ <sup>a</sup>	$\Delta H_f^\circ$ <sup>a</sup>	$S^\circ$ <sup>b</sup>	$V^\circ$ <sup>c</sup>	$C_p^\circ$ <sup>b</sup>	$a^b$	$b^d$	$c^e$
$\text{La}_2\text{O}_3$	-1703.9	-1791.6	127.38	49.560	108.83	118.8	0.01549	-1297000
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	-1722.8	-1813.2	148.66	47.750	114.98	113.8	0.02835	-646300
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	-1720.0	-1809.9	152.74	46.530	118.08	121.1	0.02629	-965400
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	-1719.6	-1806.9	157.89	45.920	111.25	116.2	0.02949	-1222000
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	-1734.8	-1823.0	151.04	45.040	113.36	128.41	0.020545	-1882700
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	-1555.9	-1650.4	146.44	44.020	115.69	146.3	0.0009804	-2747000
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-1734.2	-1819.7	157.06	43.400	109.46	112.3	0.01621	-681800
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	-1776.6	-1865.2	156.90	46.480	116.37	122.7	0.01932	-1075000
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	-1771.7	-1863.4	149.79	45.683	112.27	135.4	0.0001322	-2060000
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	-1793.8	-1883.3	158.16	44.900	107.19	130.8	0.001356	-2135000
$\text{Er}_2\text{O}_3$	-1811.1	-1900.1	155.64	44.171	117.78	110.6	0.02026	100900
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	-1795.1	-1889.3	139.75	43.420	112.88	130.63	0.0028191	-1652800
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	-1726.7	-1814.5	133.05	42.760	113.08	136.1	-0.002019	-1993000
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	-1787.6	-1877.0	109.96	42.220	93.36	121.3	0.009839	-2485000

<sup>a</sup>  $\text{kJ mol}^{-1}$  <sup>b</sup>  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  <sup>c</sup>  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  <sup>d</sup>  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$  <sup>e</sup>  $\text{J K mol}^{-1}$



### 3.2.1.2. Entropies

Les valeurs d'entropie d'état standard adoptées dans cette étude pour les sesquioxydes de terres rares cristallisant dans le système hexagonal ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) sont celles recommandées par Gruber *et al.* (2002). En l'absence de données calorimétriques récentes, les valeurs d'entropie de Robie *et al.* (1979) ont été adoptées pour  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , ainsi que pour les sept polymorphes cubiques. L'entropie de la variété monoclinique de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a récemment été redéterminée par Konings *et al.* (2005) : sa valeur diffère de celle de Robie *et al.* (1979) de  $5.18 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Les valeurs d'entropies adoptées dans cette étude pour les sesquioxydes de terres rares ont été consignées dans le Tableau 1 et reportées en fonction des rayons ioniques des différentes terres rares sur la Figure 3.4. Il apparaît dans cette figure que l'évolution de ces valeurs d'entropies présente une forme de cloche avec semble-t-il des maxima pour  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Tb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

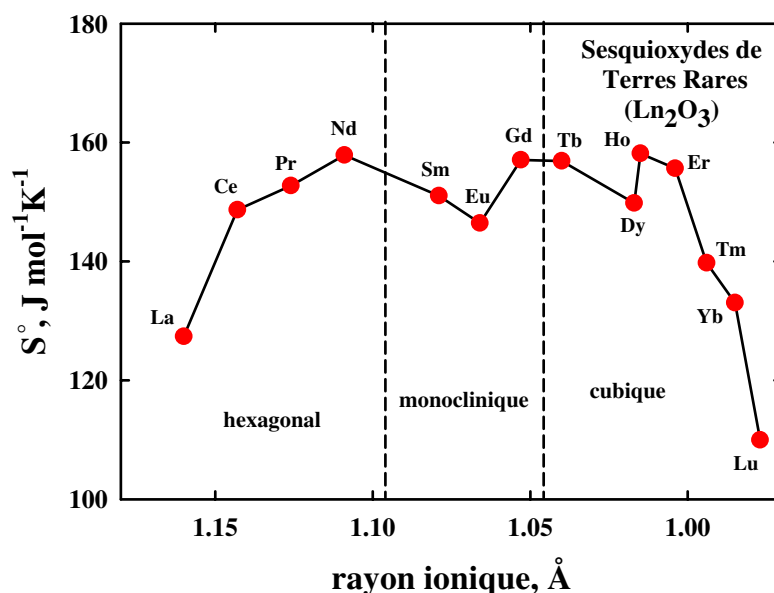


Figure 3.4. Entropies d'état standard des sesquioxydes de terres rares.

### 3.2.1.3. Energies de Gibbs

Les valeurs de  $S^\circ$  listées dans le Tableau 3.5 ont été combinées aux valeurs listées dans le Tableau 3.6 pour les entropies molaires des éléments pris sous leur forme stable à 298,15 K et 1 bar (Wagman *et al.*, 1982 ; Cox *et al.*, 1989), afin d'obtenir les entropies d'état standard de formation des sesquioxydes de terres rares en accord avec la réaction :



et la relation :

$$\Delta S_{f, L_2O_3(c)}^\circ = S_{L_2O_3(c)}^\circ - 2S_{L(c)}^\circ - 1.5S_{O_2(g)}^\circ \quad (3.34)$$

Les entropies d'état standard de formation ont ensuite été combinées aux enthalpies molaires de formation, pour obtenir les énergies libres de Gibbs molaires de formation des sesquioxydes de terres rares, à partir de la relation :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T_r \Delta S_f^\circ \quad (3.35)$$

où  $T_r$  est la température de référence de 298,15 K. Les valeurs résultantes de  $\Delta G_f^\circ$  ont été reportées en fonction des rayons ioniques des différentes terres rares sur la Figure 3.5.

Tableau 3.6 – Entropies molaires d'état standard ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) des éléments pris sous leur forme stable à 298,15 K et 1 bar (Wagman *et al.*, 1982 ; Cox *et al.*, 1989).

Élément	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$O_{2(g)}$
$S^\circ$	56.9	72.0	73.2	71.5	69.58	77.78	68.07	73.22	74.77	75.3	73.18	74.01	59.87	50.96	205.152

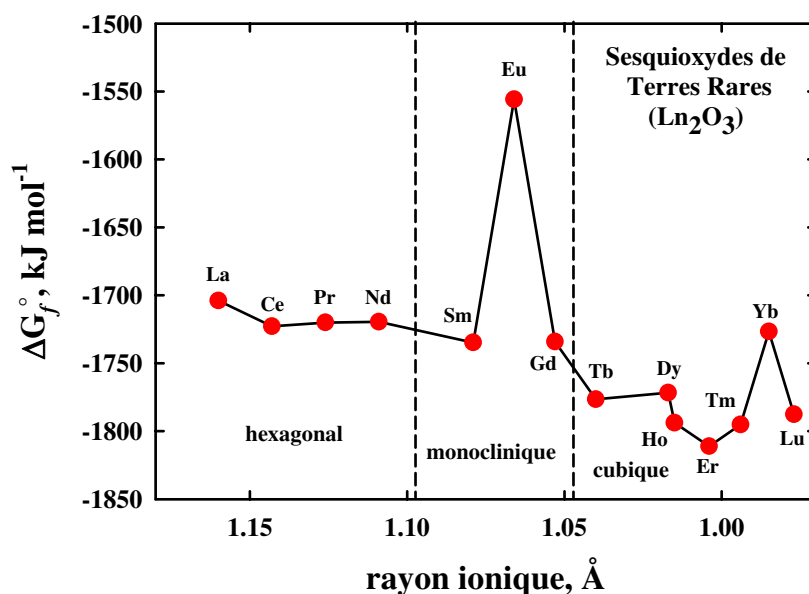


Figure 3.5. Energies de Gibbs de formation d'état standard des sesquioxydes de terres rares.

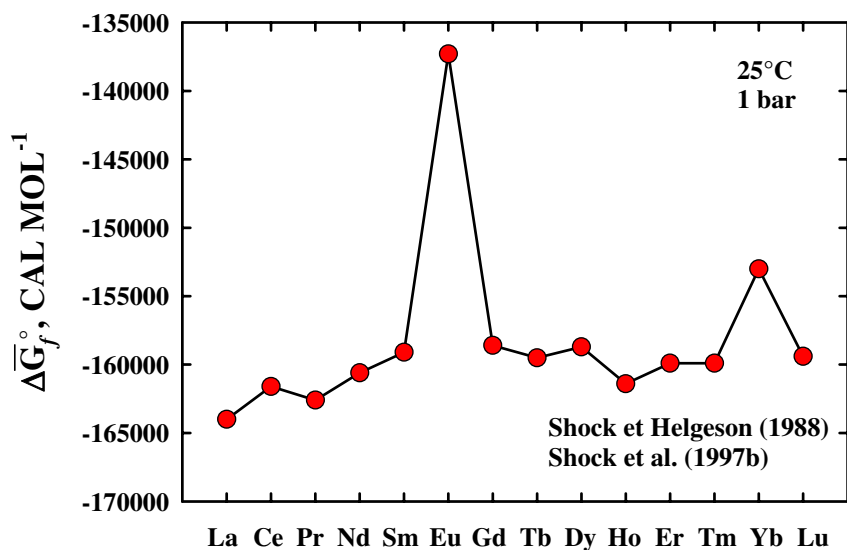


Figure 3.6. Energies de Gibbs de formation d'état standard des ions terres rares

#### 3.2.1.4. Volumes

Les valeurs de volumes d'état standard des sesquioxydes de terres rares adoptées dans cette étude et consignées dans le Tableau 3.5 sont celles de Robie *et al.* (1979). Ces valeurs ont été reportées en fonction des rayons ioniques des différentes terres rares sur la Figure 3.7. Il apparaît sur cette figure deux dépendances linéaires distinctes des volumes molaires en fonction des rayons ioniques, l'une pour les systèmes hexagonal et monoclinique, l'autre pour le système cubique. L'écart entre les polymorphes des systèmes hexagonal et monoclinique et leurs équivalents métastables cubiques est de l'ordre de 3 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>.

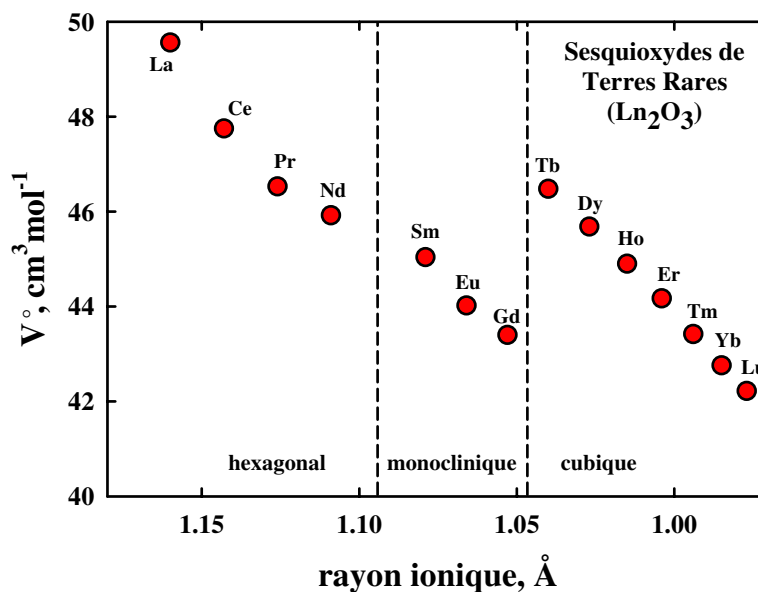


Figure 3.7. Volumes d'état standard des sesquioxydes de terres rares.

### 3.2.1.5. Capacités calorifiques

Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'équation de capacité calorifique de Maier-Kelley (Equation 3.24) listés dans le Tableau 3.5 pour  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ont été obtenus par régression de valeurs de  $C_p^\circ$  recommandées par Gruber *et al.* (2002) entre 298,15 K et 1000 K. Les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ont été obtenues par régression de données expérimentales déterminées par Huntelaar *et al.* (2000). Ces données sont représentées sur la Figure 3.8. La courbe de régression montrée sur cette figure a été générée avec les coefficients listés dans le Tableau 3.5. La courbe en tirets a été obtenue à partir de l'équation de capacité calorifique de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  donnée par Robie *et al.* (1979), laquelle correspond à des valeurs de  $C_p^\circ$  qui diffèrent de celles de Huntelaar *et al.* (2000) de 2.6  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 298.15 K, et de 7.8  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 1000 K. Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  sont donnés par Robie *et al.* (1979), tandis que ceux pour  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ont été obtenus par régression des valeurs de  $C_p^\circ$  représentées sur la Figure 3.8 à l'aide de l'équation 3.24, valeurs recommandées par Robie *et al.* (1979) entre 298.15 K et la température de transition de 895 K. Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ont également été obtenues par régression des valeurs recommandées par Robie *et al.* (1979) entre 298.15 K et 1000 K, les données expérimentales plus récentes de Konings *et al.* (2005) couvrant une gamme trop restreinte pour pouvoir être extrapolées aux températures d'intérêt géologique. Les données de Konings *et al.* (2005) sont comparées aux valeurs de Robie *et al.* (1979) sur la Figure 3.7. Enfin, les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  donnés dans le Tableau 1 pour  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ont été obtenus par régression avec l'équation 3.24 des valeurs de  $C_p^\circ$  recommandées par Robie *et al.* (1979) entre 298.15 K et 1000 K. Les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  consignées dans le Tableau 3.5 ont été utilisées pour générer les courbes de régression représentées en trait continu sur la Figure 3.7.

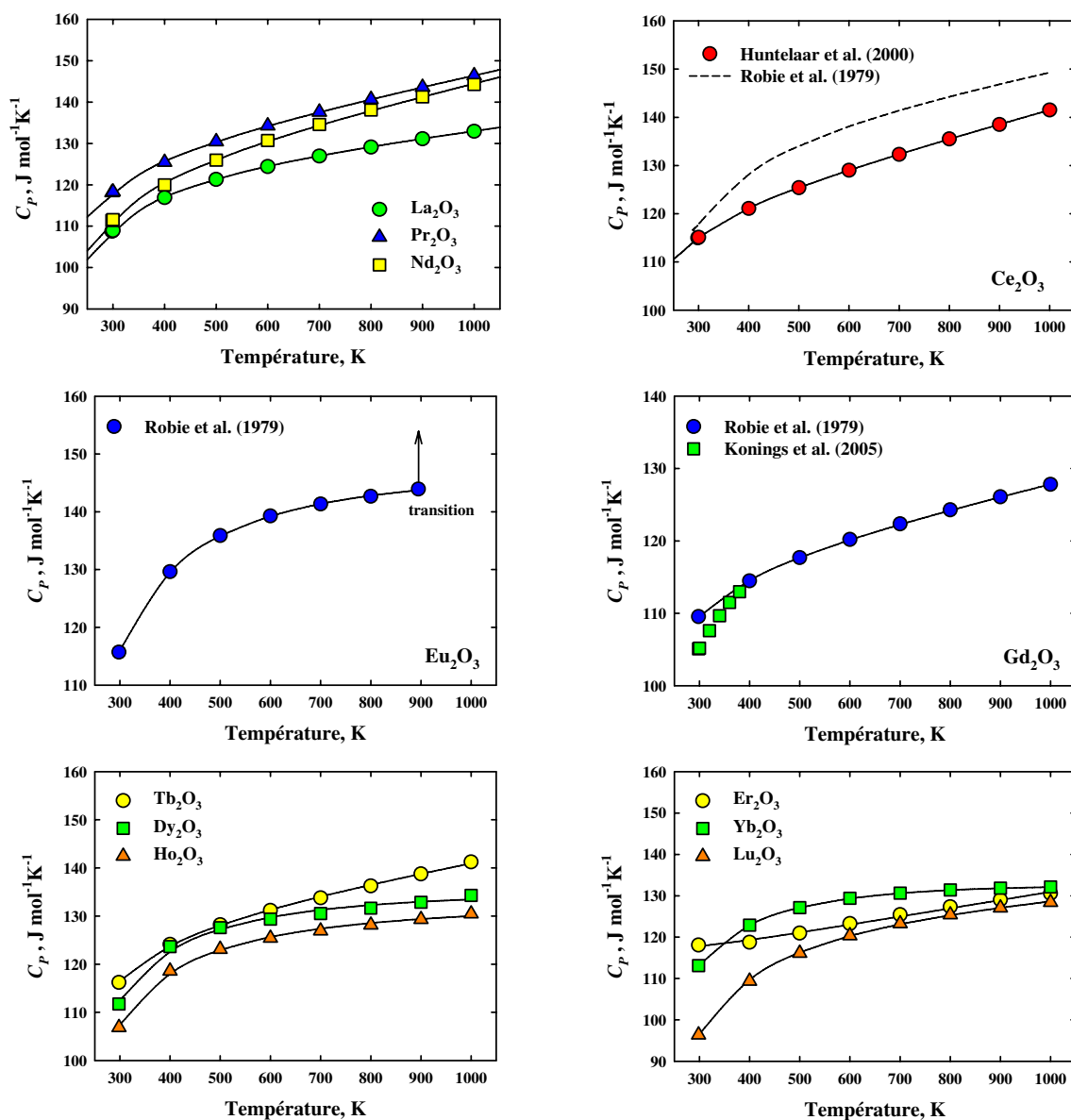


Figure 3.8. Capacités calorifiques d'état standard en fonction de la température. Les symboles correspondent à des valeurs expérimentales déterminées par Huntelaar *et al.* (2000) pour  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ou à des valeurs recommandées par Gruber *et al.* (2002) pour  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et par Robie *et al.* (1979) pour  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Les courbes en trait continu ont été générées à partir de l'équation 3.24 avec les valeurs de  $a$ ,  $b$  et  $c$  consignées dans le Tableau 3.5.

### 3.2.2. Espèces aqueuses des terres rares

Les propriétés thermodynamiques partielles molales d'état standard et paramètres de l'équation HKF des ions simples de terres rares ( $\text{Ln}^{3+}$ ) utilisées dans les calculs sont celles de Shock et Helgeson (1988), à l'exception des propriétés et paramètres pour  $\text{Ce}^{3+}$  qui ont été révisées par Shock *et al.* (1997b). Ces propriétés et paramètres sont présentées dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 – Propriétés thermodynamiques et paramètres de l'équation d'état HKF pour les ions simples de terres rares (Shock et Helgeson, 1988 ; Shock *et al.*, 1997b).

Espèce	$\Delta\bar{G}_f^\circ$ <sup>a</sup>	$\Delta\bar{H}_f^\circ$ <sup>a</sup>	$\bar{S}^\circ$ <sup>b</sup>	$\bar{C}_P^\circ$ <sup>b</sup>	$\bar{V}^\circ$ <sup>c</sup>	$a_1$ <sup>d</sup>	$a_2$ <sup>a</sup>	$a_3$ <sup>e</sup>	$a_4$ <sup>f</sup>	$c_1$ <sup>b</sup>	$c_2$ <sup>f</sup>	$\omega$ <sup>a</sup>
$\text{La}^{3+}$	-164000	-169600	-52.0	-37.2	-38.6	-2.7880	-14.3824	10.9602	-2.1844	4.2394	-10.6122	2.1572
$\text{Ce}^{3+}$	-161600	-167400	-49.0	-47.5	-44.8	-3.4833	-16.2789	-12.1302	-2.1059	-0.3550	-12.7510	2.3265
$\text{Pr}^{3+}$	-162600	-168800	-50	-47.7	-42.1	-3.2406	-14.1998	8.1257	-2.1920	-1.1975	-12.7511	2.2350
$\text{Nd}^{3+}$	-160600	-166500	-49.5	-43.2	-43.1	-3.3707	-14.5452	8.3211	-2.1777	1.6236	-11.8344	2.2550
$\text{Sm}^{3+}$	-159100	-165200	-50.7	-43.3	-42.0	-3.2065	-15.6108	11.8857	-2.1337	1.9385	-11.8548	2.2955
$\text{Eu}^{3+}$	-137300	-144700	-53.0	-36.6	-41.3	-3.1037	-15.3599	11.7871	-2.1440	6.0548	-10.4900	2.3161
$\text{Gd}^{3+}$	-158600	-164200	-49.2	-35.9	-40.4	-2.9771	-15.0506	11.6656	-2.1568	6.5606	-10.3474	2.3265
$\text{Tb}^{3+}$	-159500	-166900	-54	-40.5	-40.2	-2.9355	-14.9491	11.6257	-2.1610	4.2522	-11.2844	2.3685
$\text{Dy}^{3+}$	-158700	-166500	-55.2	-31.7	-40.7	-3.0003	-15.1074	11.6879	-2.1545	9.5076	-9.4919	2.3792
$\text{Ho}^{3+}$	-161400	-169000	-54.3	-33.3	-41.6	-3.1198	-15.3992	11.8026	-2.1424	8.6686	-9.8178	2.3899
$\text{Er}^{3+}$	-159900	-168500	-58.3	-34.3	-43.0	-3.3041	-15.8492	11.9794	-2.1238	8.2815	-10.0215	2.4115
$\text{Tm}^{3+}$	-159900	-168500	-58.1	-34.3	-43.0	-3.2967	-15.8312	11.9724	-2.1245	8.4826	-10.0215	2.4333
$\text{Yb}^{3+}$	-153000	-160300	-56.9	-36.4	-44.5	-3.4983	-16.3233	12.1658	-2.1042	7.3533	-10.4493	2.4443
$\text{Lu}^{3+}$	-159400	-167900	-63.1	-32.0	-45.0	-3.5630	-16.4812	12.2279	-2.0977	9.5650	-9.7160	2.4554

<sup>a</sup> cal mol<sup>-1</sup> <sup>b</sup> cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> <sup>c</sup> cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> <sup>d</sup> cal mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> <sup>e</sup> cal K mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> <sup>f</sup> cal K mol<sup>-1</sup>

Les propriétés thermodynamiques molales d'état standard et paramètres de l'équation HKF pour des hydroxydes, chlorures, fluorures, carbonates, phosphates et sulfates de terres rares ont été publiées par Haas *et al.* (1995). Ces propriétés et paramètres sont présentés dans le Tableau 3.8 ci-dessous.

Tableau 3.8 – Propriétés thermodynamiques d'état standard et paramètres de l'équation d'état HKF pour les complexes de terres rares (Haas *et al.*, 1995, espèces non-conventionnelles).

Espèce	$\Delta\bar{G}_f^{\circ a}$	$\Delta\bar{H}_f^{\circ a}$	$\bar{S}^{\circ b}$	$\bar{C}_P^{\circ b}$	$\bar{V}^{\circ c}$	$a_1^d$	$a_2^a$	$a_3^e$	$a_4^f$	$c_1^b$	$c_2^f$	$\omega^a$
La(OH) <sup>2+</sup>	-208900	-218200	-6.6	-29.6	3.8	2.6766	-1.2486	6.2460	-2.7273	-0.5065	-9.0640	1.1586
LaO <sup>+</sup>	-195900	-208900	9.2	-71.2	6.4	2.7794	-0.9938	6.1373	-2.7378	-31.7836	-17.5379	0.4100
LaO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-239300	-249500	44.0	-124.2	22.7	4.8611	4.0853	4.1503	-2.9478	-66.8987	-28.3340	-0.0300
LaO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-221700	-230200	33.8	-104.0	20.1	4.8931	4.1637	4.1178	-2.9510	-44.4914	-24.2193	1.1172
Ce(OH) <sup>+2</sup>	-206800	-218200	-2.7	-34.0	4.2	2.7525	-1.0606	6.1673	-2.7351	-3.6840	-9.9807	1.100
CeO <sup>+</sup>	-195900	-208900	13.4	-76.1	6.9	2.8409	-0.8430	6.0772	-2.7441	-35.2162	-18.5361	0.3491
CeO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-239300	-249500	48.5	-134.6	23.8	5.0117	4.4582	3.9917	-2.9632	-72.9937	-30.4525	-0.03
CeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-222100	-230300	38.6	-114.0	21.1	5.0465	4.5418	3.9626	-2.9667	-51.0768	-26.2767	1.0449
Pr(OH) <sup>+2</sup>	-208000	-217700	-4.0	-32.5	4.0	2.7325	-1.1081	6.1822	-2.7331	-2.6058	-9.6751	1.1216
PrO <sup>+</sup>	-195700	-209000	12.0	-74.5	6.7	2.8201	-0.8945	6.0986	-2.7419	-34.0998	-18.2101	0.3685
PrO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-239700	-250100	47.0	-131.2	23.5	4.9706	4.3537	4.0423	-2.9589	-71.0012	-29.7599	-0.03
PrO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-224700	-233400	37.0	-110.6	20.7	5.0	4.4265	4.0111	-2.9619	-48.8607	-25.5841	1.0691
Nd(OH) <sup>+2</sup>	-206200	-215500	-3.3	-33.3	4.1	2.7413	-1.0874	6.1755	-2.7339	-3.2077	-9.8381	1.1072
NdO <sup>+</sup>	-194000	-207000	12.7	-75.3	6.8	2.8304	-0.8716	6.0955	-2.7429	-34.6589	-18.3731	0.3587
NdO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-238000	-248000	47.8	-132.9	23.6	4.9843	4.3865	4.0304	-2.9602	-71.9974	-30.1062	-0.03
NdO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-223400	-231700	37.8	-112.3	20.9	5.0229	4.4850	3.9825	-2.9643	-49.9788	-25.9304	1.0559
Sm(OH) <sup>+2</sup>	-204900	-214600	-4.9	-31.5	3.8	2.7076	-1.1668	6.2027	-2.7306	-1.9523	-9.4714	1.1289
SmO <sup>+</sup>	-193300	-206500	11.0	-73.3	6.6	2.8115	-0.9157	6.1076	-2.7410	-33.2571	-17.9657	0.3837
SmO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-237100	-247700	45.9	-128.7	23.2	4.9296	4.2552	4.0768	-2.9548	-69.5359	-29.2507	-0.03
SmO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-224700	-233500	35.90	-108.3	20.4	4.9642	4.3393	4.0456	-2.9583	-47.3681	-25.1156	1.0848
Eu(OH) <sup>+2</sup>	-183200	-194373	-8.0	-28.0	3.2	2.6569	-1.2969	6.2659	-2.7253	0.5828	-8.7585	1.1815
EuO <sup>+</sup>	-171700	-186500	7.7	-69.6	6.0	2.7458	-1.0743	6.1663	-2.7345	-30.6415	-17.2120	0.4322
EuO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-211600	-228200	42.4	-120.8	22.3	4.8064	3.9540	4.1968	-2.9424	-64.9060	-27.6415	-0.03
EuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-203600	-214100	32.10	-100.6	19.4	4.8468	4.0541	4.1548	-2.9465	-42.3249	-23.5471	1.1424
Gd(OH) <sup>+2</sup>	-204500	-213400	-2.9	-33.7	4.1	2.7389	-1.0936	6.1786	-2.7237	-3.5082	-9.9196	1.10
GdO <sup>+</sup>	-193000	-205500	13.10	-75.8	6.9	2.8425	-0.8409	6.0801	-2.7441	-34.9963	-18.4750	0.3539
GdO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-237500	-247200	48.20	-133.9	23.8	5.0117	4.4582	3.9917	-2.9632	-72.5835	-30.3099	-0.03
GdO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-225000	-233000	38.30	-113.3	21.0	5.0344	4.5111	3.9769	-2.9654	-50.6235	-26.1341	1.0495
Tb(OH) <sup>+2</sup>	-205500	-216700	-9.30	-26.5	3.0	2.6348	-1.3451	6.2720	-2.7233	1.6043	-8.4529	1.1969
TbO <sup>+</sup>	-194100	-209000	6.3	-68.0	5.8	2.7263	-1.1230	6.1877	-2.7325	-29.4895	-16.8861	0.4555
TbO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-238700	-251000	40.90	-117.3	21.9	4.7517	3.8228	4.2425	-2.9369	-62.8548	-26.9285	-0.03
TbO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-226200	-236900	30.50	-97.3	18.9	4.8006	3.9380	4.2071	-2.9417	-40.1590	-22.8749	1.1676
Dy(OH) <sup>+2</sup>	-204700	-216500	-10.9	-24.7	2.8	2.6154	-1.3941	6.2950	-2.7213	2.8769	-8.0863	1.2203
DyO <sup>+</sup>	-193400	-209000	4.6	-66.1	5.5	2.6935	-1.2056	6.2255	-2.7291	-28.1511	-16.4991	0.4799
DyO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-238200	-251100	39.10	-113.1	21.5	4.6969	3.6855	4.3051	-2.9313	-60.3933	-26.0730	-0.03
DyO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-226400	-237700	28.60	-93.3	18.4	4.7414	3.7936	4.2636	-2.9357	-37.5629	-22.0601	1.1949
Ho(OH) <sup>+2</sup>	-207500	-219000	-9.70	-26.1	3.0	2.6374	-1.3394	6.2715	-2.7235	1.9108	-8.3714	1.2048
HoO <sup>+</sup>	-196200	-211400	5.90	-67.5	5.7	2.7146	-1.1548	6.2077	-2.7312	-29.1412	-16.7843	0.4615
HoO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-241300	-253800	40.50	-116.3	21.8	4.7380	3.7900	4.2544	-2.9356	-62.2688	-26.7248	-0.03
HoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-229100	-240000	30.0	-96.3	18.8	4.7894	3.9112	4.2160	-2.9406	-39.5064	-22.6712	1.1748
Er(OH) <sup>+2</sup>	-206000	-219000	-14.6	-20.5	2.2	2.5526	-1.5478	6.3556	-2.7149	5.8637	-7.2307	1.2776
ErO <sup>+</sup>	-194800	-211600	0.60	-61.4	4.8	2.6315	-1.3551	6.2803	-2.7229	-24.9068	-15.5621	0.5394
ErO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-240100	-254300	34.8	-103.4	20.4	4.5464	3.3186	4.4476	-2.9161	-54.7085	-24.0971	-0.03
ErO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-228800	-241500	24.0	-83.9	17.3	4.6152	3.4877	4.3792	-2.9231	-31.3910	-20.1453	1.2669
Tm(OH) <sup>+2</sup>	-206100	-219000	-14.7	-20.4	2.1	2.5389	-1.5805	6.3673	-2.7136	5.9225	-7.2104	1.2776
TmO <sup>+</sup>	-194900	-211600	0.50	-61.3	4.8	2.6339	-1.3489	6.2767	-2.7231	-24.7834	-15.5417	0.5464
TmO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-240300	-254500	34.70	-103.1	20.4	4.5464	3.3186	4.4476	-2.9161	-54.5327	-24.0360	-0.03
TmO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-228700	-241400	23.90	-83.6	17.3	4.6152	3.4877	4.3792	-2.9231	-31.2152	-20.0842	1.2669
Yb(OH) <sup>+2</sup>	-199300	-210700	-13.1	-22.2	2.4	2.5716	-1.5040	6.3438	-2.7167	4.6390	-7.5770	1.2528
YbO <sup>+</sup>	-188200	-203400	-2.2	-63.2	5.1	2.6656	-1.2698	6.2422	-2.7264	-26.1516	-15.9287	0.5188
YbO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-233800	-246500	36.5	-107.2	20.8	4.6011	3.4560	4.3859	-2.9218	-56.9357	-24.8711	-0.03
YbO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-221800	-232900	25.80	-87.6	17.8	4.6743	3.6324	4.3212	-2.9291	-33.8142	-20.8990	1.2392
Lu(OH) <sup>+2</sup>	-205700	-219000	-21.3	-12.8	1.1	2.4374	-1.8325	6.4754	-2.7031	11.3407	-5.6622	1.3823
LuO <sup>+</sup>	-195200	-212400	-6.6	-53.2	3.6	2.5066	-1.6582	6.3957	-2.7104	-19.0294	-13.8917	0.6557
LuO <sub>2</sub> H <sub>(aq)</sub>	-240200	-255100	27.1	-85.8	18.5	4.2864	2.6831	4.6987	-2.8898	-44.3938	-20.5120	-0.03
LuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-229200	-242700	15.8	-66.9	15.2	4.3695	2.8897	4.6099	-2.8984	-20.2927	-16.6824	1.3901

Tableau 3.8 – (suite).

Espèce	$\Delta\bar{G}_f^{\circ a}$	$\Delta\bar{H}_f^{\circ a}$	$\bar{S}^{\circ b}$	$\bar{C}_P^{\circ b}$	$\bar{V}^{\circ c}$	$a_1^d$	$a_2^a$	$a_3^e$	$a_4^f$	$c_1^b$	$c_2^f$	$\omega^a$
LaCl <sup>2+</sup>	-195800	-206100	-25.7	-4.4	-16.7	0.0273	-7.7112	8.7724	-2.4601	16.8429	-3.9594	1.4477
LaCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-226700	-244900	-9.6	-9.8	8.4	3.1785	-0.0177	5.7515	-2.7782	6.8244	-5.0483	0.7003
LaCl <sub>3(aq)</sub>	-257600	-286400	-3.3	-53.2	36.3	6.7243	8.6386	2.3517	-3.1360	-25.3096	-13.8787	-0.03
LaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-288400	-331200	-7.8	-134.4	66.7	11.5517	20.4270	-2.2839	-3.6234	-56.5845	-30.4508	1.7506
CeCl <sup>2+</sup>	-193400	-203800	-22.1	-7.5	-18.0	-0.1746	-8.1993	8.9525	-2.4399	14.4780	-4.6011	1.3914
CeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-224400	-242300	-5.1	-16.0	6.9	2.9511	-0.5763	5.9777	-2.7551	2.5793	-6.3002	0.6305
CeCl <sub>3(aq)</sub>	-255200	-283500	2.6	-63.6	34.7	6.4972	8.0855	2.5659	-3.1132	-31.3975	-15.9948	-0.0300
CeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-286100	-327600	0.3	-150.3	64.9	11.2558	19.7046	-2.0003	-3.5935	-67.0564	-33.6847	1.6238
PrCl <sup>2+</sup>	-194400	-205300	-23.3	-11.8	-20.6	-0.5190	-9.0442	9.2930	-2.4050	12.1429	-5.4719	1.4099
PrCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-225400	-243800	-6.6	-24.3	4.1	2.5689	-1.5094	6.3442	-2.7165	-2.0764	-7.9993	0.6557
PrCl <sub>3(aq)</sub>	-256300	-285200	0.6	-77.7	31.5	6.0618	7.0173	2.9974	-3.0690	-39.6599	-18.8665	-0.0300
PrCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-287100	-329500	-2.4	-171.8	61.3	10.7857	18.5526	-1.5382	-3.5459	-79.2757	-38.0736	1.6681
NdCl <sup>2+</sup>	-192400	-203000	-22.7	-17.9	-21.7	-0.6746	-9.4228	9.439	-2.3894	8.4972	-6.7094	1.4006
NdCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-223400	-241500	-5.9	-36.2	2.8	2.3933	-1.9354	6.5057	-2.6989	-9.1790	-10.4138	0.6388
NdCl <sub>3(aq)</sub>	-254300	-282700	1.6	-97.8	30.1	5.8726	6.5582	3.1706	-3.0500	-51.4009	-22.9475	-0.0300
NdCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-285100	-327000	-1.1	-202.5	59.8	10.5672	18.0205	-1.3324	-3.5239	-97.4278	-44.3105	1.6455
SmCl <sup>2+</sup>	-190900	-201700	-24.1	-18.1	-20.5	-0.5006	-8.9988	9.2743	-2.4069	8.5369	-6.7552	1.4192
SmCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-221800	-240300	-7.7	-36.6	4.2	2.5888	-1.4617	6.3276	-2.7185	-9.2005	-10.5032	0.6644
SmCl <sub>3(aq)</sub>	-252700	-281700	-0.7	-98.5	31.6	6.0808	7.0673	2.9692	-3.0711	-51.8359	-23.0986	-0.0300
SmCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-283500	-326200	-4.3	-203.6	61.4	10.8148	18.6261	-1.5732	-3.5489	-97.6675	-44.5415	1.6917
EuCl <sup>2+</sup>	-169100	-181300	-26.9	-3.0	-19.7	-0.3777	-8.6968	9.1514	-2.4194	17.8123	-3.6844	1.4671
EuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-200000	-220100	-11.1	-7.2	5.0	2.7262	-1.122	6.1870	-2.7325	8.5409	-4.5117	0.7191
EuCl <sub>3(aq)</sub>	-230800	-261800	-5.3	-48.8	32.6	6.2132	7.3881	2.8493	-3.0843	-22.7003	-12.9719	-0.0300
EuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-261600	-306800	-10.5	-127.6	62.5	10.9946	19.0660	-1.7473	-3.5671	-52.2612	-29.0648	1.7870
GdCl <sup>2+</sup>	-190400	-200600	-22.3	-1.5	-18.7	-0.2630	-8.4170	9.0425	-2.4309	18.1232	-3.3636	1.4006
GdCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-221300	-239000	-5.4	-4.1	6.2	2.8492	-0.8272	6.0803	-2.7447	9.5260	-3.8858	0.6305
GdCl <sub>3(aq)</sub>	-252100	-280200	2.2	-43.6	33.8	6.3836	7.8028	2.6888	-3.1015	-19.6565	-11.9138	-0.0300
GdCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-282900	-324300	-0.2	-119.7	63.9	11.1317	19.3995	-1.8761	-3.5809	-49.0467	-27.4478	1.6310
TbCl <sup>2+</sup>	-191200	-203500	-28.1	-1.7	-18.5	-0.2034	-8.2736	8.9909	-2.4369	18.7845	-3.4094	1.4867
TbCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-222200	-242400	-12.6	-4.5	6.4	2.9196	-0.6498	5.9993	-2.7520	10.2630	-3.9752	0.7384
TbCl <sub>3(aq)</sub>	-253000	-284300	-7.2	-44.3	34.1	6.4214	7.8972	2.6479	-3.1054	-20.0913	-12.0650	-0.0300
TbCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-283800	-329400	-13.2	-120.8	64.2	11.2397	19.6657	-1.9861	-3.5919	-47.9171	-27.6788	1.8257
DyCl <sup>2+</sup>	-190400	-203200	-29.5	8.0	-19.1	-0.2729	-8.4410	9.0516	-2.4299	24.6385	-1.4386	1.5067
DyCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-221400	-242200	-14.4	14.3	5.8	2.8449	-0.8347	6.0770	-2.7444	21.6041	-0.1300	0.7686
DyCl <sub>3(aq)</sub>	-252200	-284200	-9.6	-12.4	33.4	6.3268	7.6646	2.7424	-3.0958	-1.3925	-5.5657	-0.0300
DyCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-283000	-329600	-16.4	-72.0	63.4	11.1518	19.4467	-1.8909	-3.5828	-18.8614	-17.7460	1.8776
HoCl <sup>2+</sup>	-193100	-205600	-28.4	4.4	-20.1	-0.4168	-8.7940	9.1934	-2.4154	22.3450	-2.1720	1.4867
HoCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-224100	-244600	-13.1	7.3	4.6	2.6851	-1.2272	6.2371	-2.7282	17.3007	-1.5607	0.7483
HoCl <sub>3(aq)</sub>	-254900	-286400	-7.8	-24.3	32.3	6.1565	7.2496	2.9030	-3.0786	-8.3500	-7.9841	-0.0300
HoCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-285700	-331700	-14.0	-90.2	62.0	10.9513	18.9611	-1.7081	-3.5628	-29.7863	-21.4419	1.8460
ErCl <sup>2+</sup>	-191700	-205400	-33.2	2.1	-21.7	-0.6062	-9.2588	9.3810	-2.3961	21.6825	-2.6303	1.5579
ErCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-222600	-244700	-19.0	2.9	2.9	2.4799	-1.7255	6.4270	-2.7076	15.6173	-2.4550	0.8449
ErCl <sub>3(aq)</sub>	-253400	-287100	-15.60	-31.7	30.2	5.8915	6.6023	3.1580	-3.0518	-12.6987	-9.4955	-0.03
ErCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-284200	-333200	-24.7	-101.5	59.8	10.7108	18.3744	-1.4789	-3.5385	-34.940	-23.7519	2.008
TmCl <sup>2+</sup>	-191600	-205300	-33.0	2.1	-21.7	-0.6062	-9.2588	9.3810	-2.3961	21.6825	-2.6303	1.5579
TmCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-222600	-244600	-18.7	2.9	2.9	2.4761	-1.7342	6.4282	-2.7072	15.5119	-2.4550	0.8334
TmCl <sub>3(aq)</sub>	-253400	-287000	-15.3	-31.7	30.2	5.8915	6.6023	3.1580	-3.0518	-12.6987	-9.4955	-0.03
TmCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-284200	-333100	-24.2	-101.5	59.8	10.7064	18.3610	-1.4676	-3.5379	-35.0588	-23.7519	1.9951
YbCl <sup>2+</sup>	-184600	-196900	-31.5	-2.6	-23.3	-0.8419	-9.8331	9.6042	-2.3724	18.7222	-3.5928	1.5372
YbCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-215400	-236000	-16.9	-6.3	1.0	2.2137	-2.3759	6.6832	-2.6807	9.9034	-4.3329	0.8111
YbCl <sub>3(aq)</sub>	-246100	-278100	-12.9	-38.3	28.2	5.6076	5.9109	3.4260	-3.0233	-12.8306	-12.6696	-0.03
YbCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-276900	-323800	-21.0	-125.3	57.5	10.3734	17.5486	-1.1496	-3.5044	-49.4701	-28.6028	1.9457
LuCl <sup>2+</sup>	-190700	-204600	-38.9	7.3	-23.9	-0.8820	-9.9277	9.6353	-2.3685	25.5113	-1.5761	1.6444
LuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-221300	-244000	-26.2	13.3	0.4	2.1736	-2.4767	6.7285	-2.6765	22.4451	-0.3982	0.9437
LuCl <sub>3(aq)</sub>	-251900	-286846	-25.1	-14.7	27.5	5.5129	5.6785	3.5203	-3.0136	-2.6969	-6.0192	-0.03
LuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-282500	-333800	-37.7	-75.4	56.7	10.3535	17.5009	-1.1323	-3.5024	-17.8947	-18.4390	2.1990



Tableau 3.8 – (suite).

Espèce	$\Delta\bar{G}_f^{\circ a}$	$\Delta\bar{H}_f^{\circ a}$	$\bar{S}^{\circ b}$	$\bar{C}_P^{\circ b}$	$\bar{V}^{\circ c}$	$a_1^d$	$a_2^a$	$a_3^c$	$a_4^f$	$c_1^b$	$c_2^f$	$\omega^a$
LaF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-236600	-243400	-16.3	-0.30	-35.8	-2.6366	-14.2103	11.3144	-2.1914	17.9127	-3.1239	1.3029
LaF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-307800	-325200	-12.0	0.0	-32.0	-2.3404	-13.4887	11.0343	-2.2213	12.8261	-3.0531	0.7287
LaF <sub>3(aq)</sub>	-377900	-410200	-22.3	-36.2	-27.8	-2.0506	-12.7816	10.7577	-2.2505	-15.3002	-10.3998	-0.0300
LaF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-447500	-500100	-50.4	-108.4	-24.1	-0.6263	-9.3060	9.3958	-2.3942	-35.5432	-25.1639	2.3834
CeF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-234700	-242000	-14.3	-3.5	-37.1	-2.8281	-14.6820	11.5084	-2.1719	15.8334	-3.7656	1.2776
CeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-306200	-324100	-10.1	-6.2	-33.5	-2.5538	-14.0092	11.2373	-2.1998	8.9628	-4.3051	0.7003
CeF <sub>3(aq)</sub>	-376600	-409300	-19.7	-46.5	-29.5	-2.2777	-13.3348	10.9718	-2.2276	-21.3883	-12.5158	-0.0300
CeF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-446500	-498900	-46.1	-124.3	-25.9	-0.8995	-9.9693	9.6488	-2.3668	-45.3959	-28.3978	2.3239
PrF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-235700	-243400	-15.0	-7.7	-39.7	-3.1759	-15.5305	11.8402	-2.1369	13.4052	-4.6364	1.2860
PrF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-307300	-325600	-10.7	-14.5	-36.4	-2.9414	-14.9592	11.6187	-2.1605	4.1602	-6.0041	0.7096
PrF <sub>3(aq)</sub>	-377800	-410800	-20.5	-60.6	-32.6	-2.7130	-14.4032	11.4035	-2.1835	-29.6505	-15.3876	-0.0300
PrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-447700	-500700	-47.6	-145.8	-29.5	-1.3780	-11.1430	10.1215	-2.3182	-57.8444	-32.7867	2.3433
NdF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-233900	-241200	-14.6	-13.8	-40.8	-3.3312	-15.9098	11.9894	-2.1212	9.7675	-5.8738	1.2776
NdF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-305600	-323500	-10.4	-43.0	-43.8	-3.1113	-15.3752	11.7849	-2.1433	-2.7862	-8.4186	0.7096
NdF <sub>3(aq)</sub>	-376100	-408900	-20.1	-80.7	-34.0	-2.9023	-14.8620	11.5767	-2.1645	-41.3917	-19.4685	-0.0300
NdF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-446100	-498700	-46.8	-176.4	-31.0	-1.5889	-11.6574	10.3228	-2.2970	-75.7884	-39.0236	2.3433
SmF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-232400	-239900	-15.4	-14.0	-39.6	-3.1578	-15.4843	11.8177	-2.1388	9.7908	-5.9197	1.2944
SmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-304200	-322200	-11.2	-26.8	-36.2	-2.9212	-14.9061	11.5895	-2.1627	-2.9564	-8.5080	0.7191
SmF <sub>3(aq)</sub>	-374800	-407700	-21.2	-81.4	-32.5	-2.6941	-14.3529	11.3752	-2.1856	-41.8267	-19.6196	-0.0300
SmF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-444800	-497700	-48.5	-177.6	-29.3	-1.3502	-11.0723	10.0878	-2.3212	-76.2703	-39.2546	2.3632
EuF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-210700	-219200	-17.0	1.0	-38.8	-3.0453	-15.2112	11.7137	-2.1501	18.7828	-2.8489	1.3115
EuF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-282500	-301700	-12.7	2.6	-35.4	-2.7958	-14.6044	11.4813	-2.1752	14.4597	-2.5166	0.7384
EuF <sub>3(aq)</sub>	-353200	-387300	-23.1	-31.7	-31.5	-2.5616	-14.0324	11.2555	-2.1988	-12.6911	-9.4929	-0.0300
EuF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-423200	-477800	-51.8	-101.6	-28.3	-1.1887	-10.6780	9.9326	-2.3375	-31.3648	-23.7779	2.4042
GdF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-232200	-239300	-14.4	2.6	-37.8	-2.9196	-14.9041	11.5935	-2.1628	19.3937	-2.5281	1.2776
GdF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-304100	-321800	-10.2	5.7	-34.3	-2.6526	-14.2557	11.3457	-2.1896	15.9952	-1.8906	0.7096
GdF <sub>3(aq)</sub>	-374900	-407400	-19.9	-26.5	-30.3	-2.3913	-13.6174	11.0949	-2.2160	-9.6471	-8.4349	-0.0300
GdF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-445000	-497300	-46.4	-93.7	-26.8	-1.0260	-10.2805	9.7756	-2.3539	-27.4519	-22.1609	2.3239
TbF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-233200	-241600	-17.6	2.4	-37.6	-2.8718	-14.7859	11.5438	-2.1677	19.7334	-2.5739	1.3288
TbF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-305300	-324300	-13.3	5.3	-34.0	-2.6056	-14.1355	11.2872	-2.1945	16.0944	-1.9800	0.7483
TbF <sub>3(aq)</sub>	-376100	-410200	-24.0	-27.3	-30.0	-2.3534	-13.5233	11.0536	-2.2198	-10.0820	-8.5860	-0.0300
TbF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-446300	-500900	-53.2	-94.8	-26.6	-0.9496	-10.0938	9.7025	-2.3616	-27.1819	-22.3919	2.4254
DyF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-232400	-241100	-18.4	12.1	-38.1	-2.9451	-14.9683	11.6229	-2.1601	25.4842	-0.6031	1.3375
DyF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-304500	-323800	-14.1	24.1	-34.6	-2.6837	-14.3302	11.3726	-2.1865	27.3446	1.8651	0.7686
DyF <sub>3(aq)</sub>	-375400	-409800	-25.0	4.6	-30.7	-2.4481	-13.7557	11.1483	-2.2102	8.6168	-2.0868	-0.0300
DyF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-445600	-500800	-54.9	-46.0	-27.4	-1.0402	-10.3182	9.7972	-2.3523	1.7998	-12.4591	2.4692
HoF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-235200	-243800	-17.8	8.5	-39.1	-3.0852	-15.3064	11.7462	-2.1461	23.2937	-1.3364	1.3288
HoF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-307400	-326500	-13.5	17.1	-35.8	-2.8400	-14.7070	11.5098	-2.1709	23.1340	0.4343	0.7584
HoF <sub>3(aq)</sub>	-378300	-412500	-24.2	-7.2	-32.0	-2.6184	-14.1706	11.3090	-2.1931	1.6591	-4.5051	-0.0300
HoF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-448500	-503400	-53.7	-64.2	-28.7	-1.2375	-10.7997	9.9860	-2.3324	-9.0382	-16.1550	2.4471
ErF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-233700	-242900	-20.4	6.2	-40.7	-3.2867	-15.8018	11.9486	-2.1257	22.3012	-1.7948	1.3642
ErF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-305900	-325700	-16.1	12.7	-37.5	-3.0637	-15.2566	11.7333	-2.1482	20.9464	-0.4598	0.8002
ErF <sub>3(aq)</sub>	-376800	-411900	-27.7	-14.6	-33.9	-2.8834	-14.8179	11.5640	-2.1663	-2.6893	-6.0166	-0.0300
ErF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-447100	-503500	-59.3	-75.5	-30.9	-1.5016	-11.4431	10.2350	-2.3058	-14.8367	-18.4650	2.5390
TmF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-233800	-243000	-20.3	6.2	-40.7	-3.2867	-15.8018	11.9486	-2.1257	22.3012	-1.7948	1.3642
TmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-306000	-325800	-16.0	12.7	-37.5	-3.0673	-15.2659	11.7377	-2.1478	20.8477	-0.4598	0.7895
TmF <sub>3(aq)</sub>	-376900	-412000	-27.5	-14.6	-33.9	-2.8834	-14.8179	11.5640	-2.1663	-2.6893	-6.0166	-0.0300
TmF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-447200	-503600	-59.0	-75.5	-30.9	-1.5097	-11.4594	10.2349	-2.3052	-15.0561	-18.4650	2.5152
YbF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-226900	-234900	-19.5	1.5	-42.4	-3.5184	-16.3679	12.1716	-2.1023	19.4495	-2.7572	1.3552
YbF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-299100	-317700	-15.2	3.5	-39.4	-3.3257	-15.8931	11.9766	-2.1219	15.3476	-2.3377	0.7790
YbF <sub>3(aq)</sub>	-370100	-403900	-26.5	-30.2	-36.0	-3.1673	-15.5093	11.8317	-2.1377	-11.8214	-9.1906	-0.0300
YbF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-440400	-495300	-57.3	-99.3	-33.2	-1.8339	-12.2511	10.5461	-2.2724	-29.2268	-23.3159	2.4920
LuF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-233300	-241900	-23.6	11.4	-43.0	-3.5730	-16.4994	12.2192	-2.0968	25.8414	-0.7406	1.4192
LuF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-305600	-324800	-19.2	22.8	-40.0	-3.3883	-16.0473	12.0392	-2.1155	27.2751	1.5969	0.8449
LuF <sub>3(aq)</sub>	-376600	-411300	-31.8	2.4	-36.7	-3.2619	-15.7420	11.9264	-2.1281	7.3122	-2.5402	-0.0300
LuF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-446900	-503800	-66.1	-49.4	-34.0	-1.8892	-12.3870	10.6014	-2.2668	1.3820	-13.1521	2.6403

Tableau 3.8 – (suite).

Espèce	$\Delta\bar{G}_f^{\circ a}$	$\Delta\bar{H}_f^{\circ a}$	$\bar{S}^{\circ b}$	$\bar{C}_P^{\circ b}$	$\bar{V}^{\circ c}$	$a_1^d$	$a_2^a$	$a_3^e$	$a_4^f$	$c_1^b$	$c_2^f$	$\omega^a$
LaHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-307000	-332900	-13.7	34.5	-9.9	0.8988	-5.5828	7.9358	-2.5481	38.0197	3.9723	1.2693
CeHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-304500	-330200	-9.5	31.4	-11.2	0.6941	-6.0823	8.1309	-2.5275	35.5792	3.3307	1.2048
PrHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-305500	-336800	-28.3	27.1	-13.8	0.4387	-6.7049	8.3735	-2.5017	35.6716	2.4598	1.4867
NdHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-303400	-329200	-10.2	21.0	-14.8	0.1936	-7.3045	8.6115	-2.4769	29.5859	1.2224	1.2126
SmHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-301800	-327900	-11.9	20.8	-13.6	0.3694	-6.8727	8.4365	-2.4948	29.6747	1.1765	1.2366
EuHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-279800	-307500	-15.2	35.9	-12.9	0.4928	-6.5720	8.3198	-2.5072	38.9648	4.2473	1.2860
GdHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-301200	-326700	-9.7	37.4	-11.8	0.6026	-6.3043	8.2153	-2.5183	39.1396	4.5681	1.2048
TbHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-302100	-335300	-34.3	37.3	-11.7	0.7596	-5.9232	8.0699	-2.5340	42.4558	4.5223	1.5790
DyHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-301300	-329700	-18.2	46.9	-12.2	0.6017	-6.3082	8.2207	-2.5181	45.9011	6.4931	1.3375
HoHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-304000	-332100	-17.0	43.3	-13.2	0.4557	-6.6620	8.3538	-2.5035	43.5512	5.7598	1.3115
ErHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-302600	-332200	-22.6	41.1	-14.8	0.2724	-7.1116	8.5345	-2.4849	43.0537	5.3015	1.4006
TmHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-302600	-332200	-22.6	41.1	-14.8	0.2724	-7.1116	8.5345	-2.4849	43.0537	5.3015	1.4006
YbHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-295800	-323900	-20.7	36.3	-16.5	0.0344	-7.6923	8.7622	-2.4609	40.0319	4.3390	1.3732
LuHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-302300	-332400	-29.5	46.3	-17.1	0.0033	-7.7669	8.7884	-2.4578	47.0638	6.3556	1.5067
LaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-299900	-313100	-44.2	-64.0	-22.3	-0.8237	-9.7872	9.5838	-2.3743	-20.0908	-16.0917	1.2275
CeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-297900	-310000	-40.6	-65.4	-22.8	-0.9160	-10.0134	9.6736	-2.3649	-21.4145	-16.3769	1.1729
PrCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-299100	-311600	-41.8	-67.3	-23.9	-1.0523	-10.3427	9.7957	-2.3513	-22.3638	-16.7639	1.1907
NdCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-297300	-309500	-41.2	-70.0	-24.3	-1.1199	-10.5088	9.8634	-2.3445	-24.1105	-17.3139	1.1729
SmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-296000	-308800	-42.6	-70.1	-23.8	-1.0455	-10.3293	9.7980	-2.3519	-24.0049	-17.3342	1.1907
EuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-274300	-287900	-45.4	-63.4	-23.6	-0.9842	-10.1779	9.7343	-2.3581	-19.5642	-15.9695	1.2465
GdCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-295500	-307600	-40.8	-62.7	-23.1	-0.9530	-10.1036	9.7095	-2.3612	-19.8322	-15.8269	1.1729
TbCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-296500	-310400	-46.7	-57.7	-4.0	1.5196	-4.0643	7.3324	-2.6109	-20.3354	-14.8084	0.8002
DyCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-295800	-310100	-48.1	-58.5	-23.3	-0.9340	-10.0536	9.6821	-2.3633	-16.3311	-14.9713	1.2858
HoCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-298600	-312600	-47.0	-60.1	-23.7	-0.9954	-10.2047	9.7433	-2.3570	-17.4516	-15.2972	1.2659
ErCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-297200	-312600	-51.9	-61.1	-24.3	-1.0539	-10.3510	9.8086	-2.3510	-17.2819	-15.5009	1.3480
TmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-297300	-312700	-51.6	-61.1	-24.3	-1.0611	-10.3695	9.8181	-2.3502	-17.4772	-15.5009	1.3268
YbCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-290500	-305400	-50.2	-61.1	-24.3	-1.0611	-10.3695	9.8181	-2.3502	-17.4772	-15.5009	1.3268
LuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-296900	-314100	-57.7	-58.8	-25.3	-1.1546	-10.5926	9.8949	-2.3410	-15.3205	-15.0324	1.4146
LaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-346900	-382600	-16.0	-58.9	-3.3	1.6077	-3.8530	7.2584	-2.6197	-21.1374	-15.0529	0.7895
CeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-344500	-380200	-12.6	-60.3	-3.8	1.5220	-4.0622	7.3397	-2.6110	-22.4285	-15.3380	0.7384
PrSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-345500	-381500	-13.1	-62.2	-4.8	1.3885	-4.3882	7.4678	-2.5975	-23.4508	-15.7251	0.7483
NdSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-343500	-379100	-12.3	-65.0	-5.4	1.3167	-4.5634	7.5367	-2.5903	-25.1244	-16.2751	0.7484
SmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-342000	-377800	-13.3	-65.0	-16.4	-1.3885	-4.3882	7.4678	-2.5975	-25.0918	-16.2954	0.7483
EuSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-320200	-357200	-15.3	-58.3	-4.5	1.4399	-4.2627	7.4184	-2.6027	-20.8829	-14.9306	0.7790
GdSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-341500	-376800	-12.0	-57.6	-4.1	1.4776	-4.1705	7.3822	-2.6065	-20.9360	-14.7880	0.7287
TbSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-342400	-379600	-17.1	-57.7	-4.0	1.5192	-4.0691	7.3424	-2.6107	-20.2352	-14.8084	0.8111
DySO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-341600	-379000	-17.9	-53.4	-4.3	1.4956	-4.1268	7.3650	-2.6083	-17.6132	-13.9325	0.8222
HoSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-344200	-381500	-17.0	-55.0	-4.6	1.4371	-4.2696	7.4212	-2.6024	-18.6528	-14.2584	0.8111
ErSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-342700	-381000	-21.1	-56.0	-5.3	1.3743	-4.4228	7.4814	-2.5961	-18.7119	-14.4621	0.8683
TmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-342700	-381100	-21.2	-56.0	-5.3	1.3743	-4.4228	7.4814	-2.5961	-18.7119	-14.4621	0.8683
YbSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-335800	-373000	-20.1	-58.1	-6.0	1.2745	-4.6665	7.5772	-2.5860	-20.0516	-14.8899	0.8565
LuSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-342200	-380600	-26.6	-53.7	-6.2	1.2811	-4.6503	7.5708	-2.5867	-16.5465	-13.9936	0.9570
LaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-437600	-482800	-30.2	37.3	-3.2	1.8993	-3.1434	6.9845	-2.6490	41.8879	4.5243	1.5168
CeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-435100	-480100	-25.9	34.1	-4.5	1.6930	-3.6450	7.1770	-2.6282	39.4058	3.8826	1.4477
PrH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-436000	-481500	-27.3	29.8	-7.1	1.3489	-4.4844	7.5048	-2.5935	37.0786	3.0118	1.4671
NdH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-433900	-479100	-26.6	23.8	-8.2	1.1931	-4.8625	7.6492	-2.5779	33.4289	1.7743	1.4574
SmH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-432300	-477800	-28.3	23.5	-7.0	1.3708	-4.4295	7.4801	-2.5958	33.5675	1.7285	1.4867
EuH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-410500	-457600	-31.7	38.6	-6.2	1.4946	-4.1236	7.3517	-2.6084	42.8673	4.7993	1.5372
GdH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-431800	-476600	-26.1	40.2	-5.2	1.6048	-3.8632	7.2686	-2.6192	43.0549	5.1201	1.4574
TbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-432600	-479900	-33.1	40.0	-5.0	1.6693	-3.7077	7.2115	-2.6256	43.8497	5.0743	1.5579
DyH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-431800	-479700	-34.8	49.6	-5.6	1.6038	-3.8668	7.2721	-2.6190	49.8123	7.0451	1.5897
HoH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-434600	-482100	-33.5	46.0	-6.6	1.4594	-4.2123	7.3930	-2.6048	47.5067	6.3118	1.5684
ErH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-433100	-482200	-39.3	43.8	-8.2	1.2754	-4.6600	7.5655	-2.5863	46.9907	5.8534	1.6556
TmH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-433100	-482200	-39.1	43.8	-8.2	1.2716	-4.6688	7.5680	-2.5859	46.8875	5.8534	1.6444
YbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-426300	-473900	-37.3	39.1	-9.8	1.0354	-5.2480	7.8010	-2.5619	43.9143	4.8910	1.6222
LuH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-432800	-482400	-46.3	49.0	-10.4	1.0060	-5.3207	7.8310	-2.5589	50.9918	6.9076	1.7607

<sup>a</sup> cal mol<sup>-1</sup> <sup>b</sup> cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> <sup>c</sup> cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> <sup>d</sup> cal mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> <sup>e</sup> cal K mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> <sup>f</sup> cal K mol<sup>-1</sup>

## 4. Constantes d'équilibre de réactions

### 4.1. Réactions de dissolution de $\text{UO}_2$ et $\text{Ln}_2\text{O}_3$

Les valeurs logarithmiques des constantes d'équilibre de réactions décrivant la dissolution de l'uraninite et des sesquioxides de terres rares, ont été calculés entre 0° et 300°C avec le logiciel SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) en utilisant les propriétés thermodynamiques d'état standard, les coefficients de l'équation de Maier-Kelley et les paramètres de l'équation de Helgeson-Kirkham-Flowers décrites ci-dessus. Ces valeurs de constantes d'équilibre sont consignées dans le Tableau 4.1, et représentées graphiquement pour les sesquioxides de terres rares dans la Figure 4.1. Il apparaît que les constantes d'équilibre des sesquioxides de terres rares diminuent avec la diminution du rayon ionique ainsi qu'avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium sera davantage favorisée aux températures élevées, la variation de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de l'uraninite avec la température étant nettement moins marquée. Les évolutions des constantes d'équilibre en fonction des terres rares aux différentes températures sont parallèles, ce qui s'explique par le fait que les énergies de Gibbs des sesquioxides et les cations trivalents des terres rares présentent des évolutions similaires (v. Figures 3.5 et 3.6).

Tableau 4.1 – Logarithmes des constantes d'équilibres (log K) des réactions de dissolution des sesquioxides de terres rares et de l'uraninite en fonction de la température, à  $P_{\text{sat}}^a$ .

Réaction	0°C	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
$\text{UO}_2 = \text{UO}_2^{+2} + 2 \text{e}^-$	-14,315	-13,879	-13,392	-12,973	-12,609	-12,386	-12,288	-12,312
$\text{La}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{La}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	74.296	66.572	57.594	49.313	41.052	34.386	28.796	23.915
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Ce}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	66.802	59.743	51.477	43.798	36.076	29.789	24.463	19.767
$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Pr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	69.011	61.699	53.175	45.288	37.387	30.980	25.573	20.821
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Nd}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	65.888	58.838	50.604	42.977	35.327	29.115	23.867	19.247
$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	60.596	53.976	46.235	39.054	31.838	25.964	20.984	16.580
$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Eu}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	60.005	53.359	45.617	38.460	31.293	25.476	20.556	16.213
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Gd}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	59.894	53.348	45.727	38.690	31.654	25.952	21.136	16.887
$\text{Tb}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Tb}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	53.416	47.239	40.038	33.378	26.704	21.278	16.673	12.591
$\text{Dy}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Dy}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	53.095	46.925	39.751	33.132	26.517	21.154	16.614	12.596
$\text{Ho}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Ho}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	53.193	47.011	39.823	33.190	26.559	21.180	16.626	12.594
$\text{Er}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Er}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	47.628	41.781	34.967	28.668	22.359	17.229	12.872	9.002
$\text{Tm}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Tm}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	50.605	44.584	37.573	31.096	24.608	19.335	14.859	10.887
$\text{Yb}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Yb}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	52.559	46.452	39.332	32.745	26.140	20.765	16.200	12.149
$\text{Lu}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = \text{Lu}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	51.303	45.165	38.035	31.464	24.900	19.578	15.070	11.079

<sup>a</sup>  $P_{\text{sat}}$  désigne la pression d'équilibre liquide-vapeur du système  $\text{H}_2\text{O}$ .

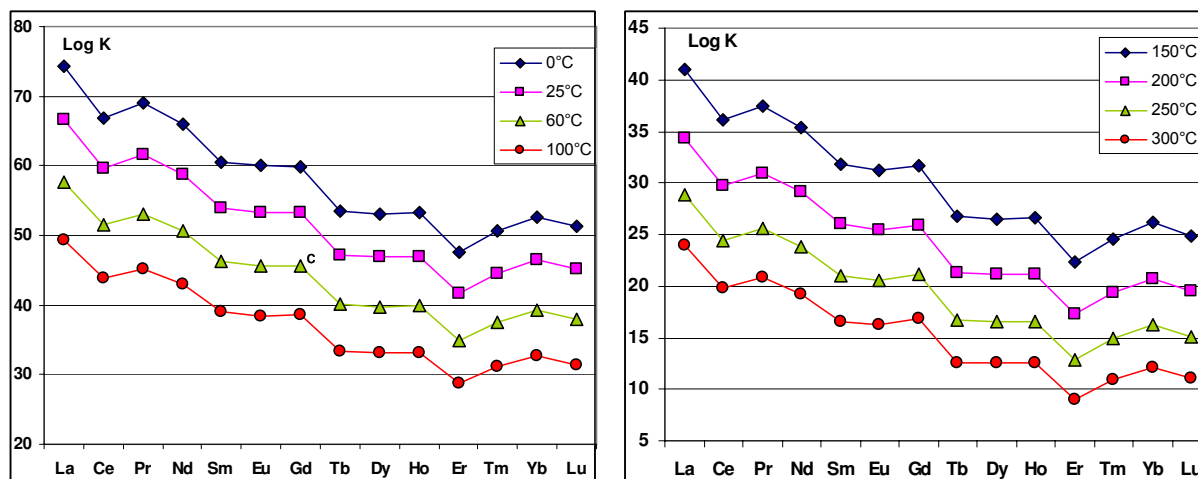


Figure 4.1 – Graphiques des logarithmes des constantes d'équilibres (log K) des réactions de dissolution des sesquioxydes de terres rares en fonction de la température, à  $P_{\text{sat}}$ .

## 4.2. Réactions de dissociation des complexes des terres rares

Les valeurs logarithmiques des constantes d'équilibre de réactions de dissociation des complexes de terres rares ont été calculés entre 0° et 300°C, avec le logiciel SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) en utilisant les propriétés thermodynamiques d'état standard, les coefficients de l'équation de Maier-Kelley et les paramètres de l'équation de Helgeson-Kirkham-Flowers décrits ci-dessus. Ces valeurs de constantes d'équilibre sont consignées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Logarithmes des constantes d'équilibre (log K) des réactions de dissociation des complexes de terres rares en fonction de la température.

Réaction	0°C	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
$\text{LaSO}_4^+ = \text{La}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.391	-3.643	-4.031	-4.478	-5.056	-5.706	-6.507	-7.616
$\text{CeSO}_4^+ = \text{Ce}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.391	-3.643	-4.051	-4.535	-5.174	-5.892	-6.768	-7.954
$\text{PrSO}_4^+ = \text{Pr}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.373	-3.643	-4.052	-4.518	-5.120	-5.794	-6.622	-7.760
$\text{NdSO}_4^+ = \text{Nd}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.366	-3.643	-4.059	-4.531	-5.136	-5.810	-6.636	-7.769
$\text{SmSO}_4^+ = \text{Sm}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.363	-3.643	-4.063	-4.540	-5.152	-5.833	-6.667	-7.811
$\text{EuSO}_4^+ = \text{Eu}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.357	-3.643	-4.070	-4.553	-5.170	-5.855	-6.690	-7.831
$\text{GdSO}_4^+ = \text{Gd}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.367	-3.643	-4.059	-4.532	-5.140	-5.819	-6.651	-7.793
$\text{TbSO}_4^+ = \text{Tb}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.373	-3.643	-4.052	-4.518	-5.120	-5.794	-6.622	-7.760
$\text{DySO}_4^+ = \text{Dy}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.366	-3.643	-4.062	-4.539	-5.150	-5.832	-6.665	-7.806
$\text{HoSO}_4^+ = \text{Ho}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.285	-3.570	-3.996	-4.477	-5.094	-5.779	-6.616	-7.760
$\text{ErSO}_4^+ = \text{Er}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.287	-3.570	-3.993	-4.473	-5.086	-5.768	-6.601	-7.742
$\text{TmSO}_4^+ = \text{Tm}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.293	-3.570	-3.986	-4.460	-5.068	-5.746	-6.576	-7.715
$\text{YbSO}_4^+ = \text{Yb}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.295	-3.570	-3.984	-4.455	-5.062	-5.739	-6.570	-7.709
$\text{LuSO}_4^+ = \text{Lu}^{+3} + \text{SO}_4^{-2}$	-3.301	-3.570	-3.978	-4.445	-5.048	-5.721	-6.547	-7.681
$\text{LaH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{La}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.774	-22.064	-21.684	-21.745	-22.290	-23.232	-24.563	-26.423
$\text{CeH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Ce}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.675	-21.990	-21.657	-21.776	-22.398	-23.420	-24.832	-26.774
$\text{PrH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Pr}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.591	-21.917	-21.569	-21.651	-22.212	-23.166	-24.509	-26.381
$\text{NdH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Nd}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.504	-21.844	-21.504	-21.586	-22.139	-23.079	-24.403	-26.255
$\text{SmH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Sm}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.434	-21.770	-21.427	-21.505	-22.055	-22.991	-24.313	-26.162
$\text{EuH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Eu}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.464	-21.770	-21.412	-21.493	-22.062	-23.028	-24.384	-26.270
$\text{GdH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Gd}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.429	-21.770	-21.454	-21.576	-22.189	-23.194	-24.585	-26.503
$\text{TbH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Tb}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.393	-21.697	-21.338	-21.420	-21.993	-22.966	-24.330	-26.225
$\text{DyH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Dy}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.409	-21.697	-21.333	-21.424	-22.016	-23.012	-24.401	-26.321
$\text{HoH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Ho}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.478	-21.770	-21.405	-21.488	-22.070	-23.054	-24.432	-26.341
$\text{ErH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Er}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.513	-21.770	-21.362	-21.404	-21.940	-22.885	-24.227	-26.104
$\text{TmH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Tm}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.513	-21.770	-21.362	-21.404	-21.941	-22.887	-24.231	-26.111
$\text{YbH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Yb}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.579	-21.844	-21.438	-21.477	-22.007	-22.943	-24.277	-26.146
$\text{LuH}_2\text{PO}_4^{++} = \text{Lu}^{+3} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	-22.721	-21.917	-21.447	-21.440	-21.935	-22.852	-24.174	-26.038
$\text{LaCO}_3^+ = \text{La}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-7.416	-7.117	-6.872	-6.746	-6.768	-6.985	-7.441	-8.281
$\text{LaHCO}_3^{++} = \text{La}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.584	-12.321	-12.345	-12.666	-13.335	-14.230	-15.357	-16.822
$\text{CeCO}_3^+ = \text{Ce}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-7.733	-7.410	-7.159	-7.047	-7.105	-7.372	-7.888	-8.790
$\text{CeHCO}_3^{++} = \text{Ce}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.487	-12.248	-12.316	-12.693	-13.436	-14.409	-15.617	-17.163
$\text{PrCO}_3^+ = \text{Pr}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-7.888	-7.557	-7.275	-7.116	-7.110	-7.309	-7.759	-8.598
$\text{PrHCO}_3^{++} = \text{Pr}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.831	-12.248	-11.893	-11.860	-12.172	-12.777	-13.662	-14.921
$\text{NdCO}_3^+ = \text{Nd}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.046	-7.703	-7.408	-7.237	-7.218	-7.405	-7.843	-8.669
$\text{NdHCO}_3^{++} = \text{Nd}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.396	-12.175	-12.228	-12.561	-13.230	-14.115	-15.230	-16.682
$\text{SmCO}_3^+ = \text{Sm}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.210	-7.850	-7.535	-7.346	-7.309	-7.483	-7.910	-8.729
$\text{SmHCO}_3^{++} = \text{Sm}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.326	-12.101	-12.151	-12.480	-13.145	-14.027	-15.140	-16.590
$\text{EuCO}_3^+ = \text{Eu}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.300	-7.923	-7.589	-7.382	-7.327	-7.487	-7.901	-8.711
$\text{EuHCO}_3^{++} = \text{Eu}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.194	-11.955	-12.006	-12.355	-13.055	-13.980	-15.137	-16.632
$\text{GdCO}_3^+ = \text{Gd}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.204	-7.850	-7.542	-7.359	-7.329	-7.511	-7.945	-8.771
$\text{GdHCO}_3^{++} = \text{Gd}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.241	-12.028	-12.112	-12.493	-13.227	-14.184	-15.371	-16.895
$\text{TbCO}_3^+ = \text{Tb}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.311	-7.923	-7.588	-7.394	-7.369	-7.573	-8.044	-8.906
$\text{TbHCO}_3^{++} = \text{Tb}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.637	-12.028	-11.657	-11.621	-11.940	-12.560	-13.464	-14.744
$\text{DyCO}_3^+ = \text{Dy}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.391	-7.996	-7.644	-7.422	-7.353	-7.502	-7.910	-8.717
$\text{DyHCO}_3^{++} = \text{Dy}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.297	-12.028	-12.062	-12.408	-13.119	-14.064	-15.246	-16.768
$\text{HoCO}_3^+ = \text{Ho}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.466	-8.070	-7.713	-7.487	-7.413	-7.558	-7.965	-8.770
$\text{HoHCO}_3^{++} = \text{Ho}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.288	-12.028	-12.065	-12.410	-13.115	-14.052	-15.227	-16.741
$\text{ErCO}_3^+ = \text{Er}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.564	-8.143	-7.758	-7.505	-7.404	-7.528	-7.915	-8.706
$\text{ErHCO}_3^{++} = \text{Er}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.399	-12.101	-12.093	-12.392	-13.050	-13.945	-15.082	-16.561
$\text{TmCO}_3^+ = \text{Tm}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.642	-8.216	-7.826	-7.568	-7.464	-7.585	-7.971	-8.762
$\text{TmHCO}_3^{++} = \text{Tm}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.399	-12.101	-12.093	-12.392	-13.050	-13.947	-15.085	-16.566
$\text{YbCO}_3^+ = \text{Yb}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.720	-8.290	-7.899	-7.654	-7.548	-7.680	-8.078	-8.880
$\text{YbHCO}_3^{++} = \text{Yb}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.460	-12.169	-12.162	-12.457	-13.106	-13.992	-15.120	-16.590
$\text{LuCO}_3^+ = \text{Lu}^{+3} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.745	-8.290	-7.867	-7.582	-7.450	-7.550	-7.919	-8.699
$\text{LuHCO}_3^{++} = \text{Lu}^{+3} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	-12.605	-12.248	-12.180	-12.433	-13.051	-13.920	-15.038	-16.504
$\text{LaF}^{++} = \text{La}^{+3} + \text{F}^-$	-3.495	-3.856	-4.417	-5.067	-5.876	-6.700	-7.580	-8.596
$\text{LaF}_2^+ = \text{La}^{+3} + 2\text{F}^-$	-6.463	-6.685	-7.152	-7.777	-8.650	-9.638	-10.805	-12.296
$\text{LaF}_3 = \text{La}^{+3} + 3\text{F}^-$	-8.806	-8.708	-8.788	-9.047	-9.573	-10.343	-11.445	-13.090
$\text{LaF}_4^- = \text{La}^{+3} + 4\text{F}^-$	-11.070	-10.365	-9.643	-9.069	-8.660	-8.588	-8.918	-9.862

Tableau 4.2 – (Suite).

Réaction	0°C	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
$CeF^{++} = Ce^{+3} + F^-$	-3.923	-4.222	-4.731	-5.348	-6.144	-6.975	-7.878	-8.925
$CeF_2^+ = Ce^{+3} + 2F^-$	-7.129	-7.271	-7.657	-8.217	-9.038	-9.998	-11.154	-12.647
$CeF_3 = Ce^{+3} + 3F^-$	-9.694	-9.514	-9.500	-9.675	-10.120	-10.831	-11.891	-13.506
$CeF_4^- = Ce^{+3} + 4F^-$	-12.159	-11.391	-10.585	-9.925	-9.422	-9.272	-9.539	-10.427
$PrF^{++} = Pr^{+3} + F^-$	-3.905	-4.222	-4.724	-5.312	-6.055	-6.825	-7.663	-8.646
$PrF_2^+ = Pr^{+3} + 2F^-$	-7.186	-7.345	-7.713	-8.227	-8.969	-9.840	-10.904	-12.304
$PrF_3 = Pr^{+3} + 3F^-$	-9.010	-9.661	-10.553	-11.510	-12.682	-13.930	-15.395	-17.323
$PrF_4^- = Pr^{+3} + 4F^-$	-12.301	-11.538	-10.671	-9.896	-9.221	-8.884	-8.963	-9.664
$NdF^{++} = Nd^{+3} + F^-$	-4.064	-4.369	-4.849	-5.410	-6.118	-6.852	-7.655	-8.602
$NdF_2^+ = Nd^{+3} + 2F^-$	-7.421	-7.565	-7.895	-8.354	-9.022	-9.816	-10.803	-12.127
$NdF_3 = Nd^{+3} + 3F^-$	-10.055	-9.881	-9.786	-9.806	-10.017	-10.475	-11.275	-12.632
$NdF_4^- = Nd^{+3} + 4F^-$	-12.587	-11.831	-10.908	-10.024	-9.181	-8.660	-8.549	-9.061
$SmF^{++} = Sm^{+3} + F^-$	-4.056	-4.369	-4.858	-5.427	-6.143	-6.884	-7.692	-8.645
$SmF_2^+ = Sm^{+3} + 2F^-$	-7.493	-7.638	-7.969	-8.429	-9.097	-9.891	-10.879	-12.203
$SmF_3 = Sm^{+3} + 3F^-$	-10.212	-10.028	-9.918	-9.925	-10.122	-10.568	-11.359	-12.709
$SmF_4^- = Sm^{+3} + 4F^-$	-12.756	-11.977	-11.026	-10.115	-9.242	-8.698	-8.566	-9.061
$EuF^{++} = Eu^{+3} + F^-$	-4.163	-4.442	-5.001	-5.770	-6.888	-8.209	-9.848	-12.104
$EuF_2^+ = Eu^{+3} + 2F^-$	-7.579	-7.711	-8.080	-8.620	-9.415	-10.350	-11.482	-12.951
$EuF_3 = Eu^{+3} + 3F^-$	-10.406	-10.174	-10.109	-10.244	-10.659	-11.353	-12.404	-14.017
$EuF_4^- = Eu^{+3} + 4F^-$	-13.004	-12.124	-11.216	-10.485	-9.936	-9.769	-10.037	-10.940
$GdF^{++} = Gd^{+3} + F^-$	-4.315	-4.589	-5.054	-5.621	-6.355	-7.127	-7.975	-8.972
$GdF_2^+ = Gd^{+3} + 2F^-$	-7.847	-7.931	-8.250	-8.749	-9.510	-10.423	-11.542	-13.004
$GdF_3 = Gd^{+3} + 3F^-$	-10.743	-10.467	-10.363	-10.471	-10.870	-11.558	-12.612	-14.232
$GdF_4^- = Gd^{+3} + 4F^-$	-13.379	-12.490	-11.589	-10.879	-10.369	-10.246	-10.562	-11.511
$TbF^{++} = Tb^{+3} + F^-$	-4.363	-4.662	-5.157	-5.749	-6.509	-7.303	-8.168	-9.179
$TbF_2^+ = Tb^{+3} + 2F^-$	-8.053	-8.151	-8.485	-8.998	-9.772	-10.696	-11.824	-13.294
$TbF_3 = Tb^{+3} + 3F^-$	-10.968	-10.687	-10.575	-10.675	-11.066	-11.749	-12.800	-14.419
$TbF_4^- = Tb^{+3} + 4F^-$	-13.738	-12.784	-11.804	-11.021	-10.436	-10.251	-10.517	-11.428
$DyF^{++} = Dy^{+3} + F^-$	-4.361	-4.662	-5.173	-5.793	-6.590	-7.423	-8.326	-9.374
$DyF_2^+ = Dy^{+3} + 2F^-$	-8.060	-8.151	-8.512	-9.080	-9.938	-10.949	-12.160	-13.706
$DyF_3 = Dy^{+3} + 3F^-$	-11.072	-10.761	-10.678	-10.864	-11.396	-12.240	-13.459	-15.246
$DyF_4^- = Dy^{+3} + 4F^-$	-13.873	-12.857	-11.911	-11.251	-10.880	-10.942	-11.466	-12.640
$HoF^{++} = Ho^{+3} + F^-$	-4.444	-4.735	-5.228	-5.827	-6.599	-7.408	-8.290	-9.318
$HoF_2^+ = Ho^{+3} + 2F^-$	-8.220	-8.298	-8.629	-9.158	-9.968	-10.935	-12.110	-13.629
$HoF_3 = Ho^{+3} + 3F^-$	-11.223	-10.907	-10.794	-10.930	-11.391	-12.160	-13.304	-15.019
$HoF_4^- = Ho^{+3} + 4F^-$	-14.010	-13.004	-12.029	-11.308	-10.841	-10.799	-11.217	-12.286
$ErF^{++} = Er^{+3} + F^-$	-4.415	-4.735	-5.259	-5.883	-6.677	-7.501	-8.393	-9.427
$ErF_2^+ = Er^{+3} + 2F^-$	-8.189	-8.298	-8.657	-9.205	-10.026	-10.995	-12.167	-13.678
$ErF_3 = Er^{+3} + 3F^-$	-11.207	-10.907	-10.798	-10.924	-11.363	-12.104	-13.217	-14.900
$ErF_4^- = Er^{+3} + 4F^-$	-14.112	-13.077	-12.046	-11.251	-10.690	-10.554	-10.880	-11.865
$TmF^{++} = Tm^{+3} + F^-$	-4.497	-4.809	-5.322	-5.937	-6.723	-7.540	-8.428	-9.459
$TmF_2^+ = Tm^{+3} + 2F^-$	-8.271	-8.371	-8.721	-9.260	-10.072	-11.035	-12.203	-13.713
$TmF_3 = Tm^{+3} + 3F^-$	-11.287	-10.980	-10.864	-10.983	-11.415	-12.152	-13.262	-14.943
$TmF_4^- = Tm^{+3} + 4F^-$	-14.190	-13.150	-12.114	-11.314	-10.749	-10.611	-10.937	-11.921
$YbF^{++} = Yb^{+3} + F^-$	-4.502	-4.809	-5.310	-5.908	-6.673	-7.469	-8.337	-9.350
$YbF_2^+ = Yb^{+3} + 2F^-$	-8.272	-8.371	-8.703	-9.212	-9.979	-10.895	-12.017	-13.480
$YbF_3 = Yb^{+3} + 3F^-$	-11.357	-11.054	-10.909	-10.975	-11.327	-11.976	-12.998	-14.591
$YbF_4^- = Yb^{+3} + 4F^-$	-14.238	-13.223	-12.165	-11.302	-10.629	-10.367	-10.565	-11.419
$LuF^{++} = Lu^{+3} + F^-$	-4.467	-4.809	-5.366	-6.027	-6.867	-7.732	-8.662	-9.731
$LuF_2^+ = Lu^{+3} + 2F^-$	-8.323	-8.444	-8.838	-9.434	-10.320	-11.356	-12.594	-14.170
$LuF_3 = Lu^{+3} + 3F^-$	-11.418	-11.100	-11.005	-11.176	-11.693	-12.524	-13.733	-15.513
$LuF_4^- = Lu^{+3} + 4F^-$	-14.416	-13.297	-12.225	-11.444	-10.947	-10.904	-11.339	-12.447
$LaCl^{++} = La^{+3} + Cl^-$	-0.143	-0.309	-0.642	-1.084	-1.688	-2.344	-3.076	-3.955
$LaCl_2^+ = La^{+3} + 2Cl^-$	0.268	0.043	-0.415	-1.031	-1.894	-2.867	-4.008	-5.456
$LaCl_3 = La^{+3} + 3Cl^-$	0.520	0.394	0.081	-0.384	-1.106	-2.015	-3.202	-4.881
$LaCl_4^- = La^{+3} + 4Cl^-$	0.673	0.818	0.936	0.971	0.856	0.526	-0.107	-1.249
$CeCl^{++} = Ce^{+3} + Cl^-$	-0.138	-0.309	-0.665	-1.143	-1.802	-2.520	-3.319	-4.268
$CeCl_2^+ = Ce^{+3} + 2Cl^-$	0.214	-0.031	-0.521	-1.175	-2.089	-3.117	-4.315	-5.822
$CeCl_3 = Ce^{+3} + 3Cl^-$	0.578	0.394	0.014	-0.513	-1.299	-2.263	-3.499	-5.223
$CeCl_4^- = Ce^{+3} + 4Cl^-$	0.700	0.745	0.759	0.710	0.519	0.130	-0.553	-1.741
$PrCl^{++} = Pr^{+3} + Cl^-$	0.801	-0.309	-1.717	-3.132	-4.689	-6.095	-7.436	-8.820
$PrCl_2^+ = Pr^{+3} + 2Cl^-$	0.219	-0.031	-0.419	-1.087	-1.910	-2.839	-3.936	-5.343

Tableau 4.2 – (Suite).

Réaction	0°C	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
$\text{PrCl}_3 = \text{Pr}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.499	0.320	-0.004	-0.436	-1.085	-1.904	-2.995	-4.577
$\text{PrCl}_4^- = \text{Pr}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.695	0.745	0.832	0.908	0.901	0.709	0.224	-0.767
$\text{NdCl}^{++} = \text{Nd}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.125	-0.309	-0.645	-1.075	-1.653	-2.280	-2.984	-3.835
$\text{NdCl}_2^+ = \text{Nd}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.232	-0.031	-0.485	-1.056	-1.834	-2.710	-3.750	-5.098
$\text{NdCl}_3 = \text{Nd}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.526	0.320	0.005	-0.384	-0.951	-1.673	-2.660	-4.134
$\text{NdCl}_4^- = \text{Nd}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.738	0.745	0.846	0.993	1.115	1.075	0.755	-0.070
$\text{SmCl}^{++} = \text{Sm}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.129	-0.309	-0.640	-1.066	-1.639	-2.263	-2.964	-3.814
$\text{SmCl}_2^+ = \text{Sm}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.300	0.043	-0.405	-0.970	-1.741	-2.611	-3.646	-4.989
$\text{SmCl}_3 = \text{Sm}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.584	0.394	0.097	-0.274	-0.823	-1.531	-2.506	-3.970
$\text{SmCl}_4^- = \text{Sm}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.779	0.818	0.959	1.144	1.306	1.300	1.009	0.211
$\text{EuCl}^{++} = \text{Eu}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.147	-0.309	-0.639	-1.080	-1.686	-2.349	-3.093	-3.986
$\text{EuCl}_2^+ = \text{Eu}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.256	0.043	-0.406	-1.018	-1.884	-2.868	-4.024	-5.491
$\text{EuCl}_3 = \text{Eu}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.576	0.467	0.165	-0.299	-1.030	-1.959	-3.171	-4.881
$\text{EuCl}_4^- = \text{Eu}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.713	0.891	1.033	1.077	0.956	0.606	-0.055	-1.233
$\text{GdCl}^{++} = \text{Gd}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.132	-0.309	-0.658	-1.119	-1.748	-2.432	-3.197	-4.112
$\text{GdCl}_2^+ = \text{Gd}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.292	0.043	-0.453	-1.113	-2.032	-3.065	-4.267	-5.779
$\text{GdCl}_3 = \text{Gd}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.646	0.467	0.075	-0.481	-1.312	-2.327	-3.617	-5.395
$\text{GdCl}_4^- = \text{Gd}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.836	0.891	0.876	0.760	0.463	-0.042	-0.845	-2.154
$\text{TbCl}^{++} = \text{Tb}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.072	-0.235	-0.569	-1.016	-1.630	-2.302	-3.057	-3.962
$\text{TbCl}_2^+ = \text{Tb}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.748	0.043	-0.976	-2.112	-3.500	-4.900	-6.398	-8.151
$\text{TbCl}_3 = \text{Tb}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.554	0.467	0.181	-0.276	-1.011	-1.951	-3.181	-4.911
$\text{TbCl}_4^- = \text{Tb}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.673	0.891	1.065	1.125	1.006	0.645	-0.034	-1.235
$\text{DyCl}^{++} = \text{Dy}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.083	-0.235	-0.572	-1.033	-1.672	-2.373	-3.158	-4.091
$\text{DyCl}_2^+ = \text{Dy}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.217	0.043	-0.401	-1.044	-1.976	-3.042	-4.288	-5.848
$\text{DyCl}_3 = \text{Dy}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.502	0.467	0.175	-0.345	-1.200	-2.283	-3.666	-5.553
$\text{DyCl}_4^- = \text{Dy}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.588	0.891	1.058	1.020	0.710	0.123	-0.798	-2.246
$\text{HoCl}^{++} = \text{Ho}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.076	-0.235	-0.573	-1.030	-1.662	-2.353	-3.128	-4.052
$\text{HoCl}_2^+ = \text{Ho}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.231	0.043	-0.403	-1.036	-1.946	-2.986	-4.204	-5.736
$\text{HoCl}_3 = \text{Ho}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.531	0.467	0.168	-0.337	-1.155	-2.191	-3.523	-5.355
$\text{HoCl}_4^- = \text{Ho}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.636	0.891	1.044	1.028	0.774	0.260	-0.581	-1.945
$\text{ErCl}^{++} = \text{Er}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.170	-0.309	-0.619	-1.048	-1.649	-2.312	-3.061	-3.961
$\text{ErCl}_2^+ = \text{Er}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.196	0.043	-0.356	-0.937	-1.789	-2.775	-3.942	-5.427
$\text{ErCl}_3 = \text{Er}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.462	0.467	0.262	-0.143	-0.850	-1.787	-3.031	-4.785
$\text{ErCl}_4^- = \text{Er}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.512	0.891	1.210	1.367	1.308	0.970	0.289	-0.929
$\text{TmCl}^{++} = \text{Tm}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.090	-0.235	-0.553	-0.989	-1.597	-2.267	-3.022	-3.928
$\text{TmCl}_2^+ = \text{Tm}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.198	0.043	-0.358	-0.942	-1.797	-2.785	-3.956	-5.445
$\text{TmCl}_3 = \text{Tm}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.464	0.467	0.260	-0.148	-0.857	-1.797	-3.044	-4.800
$\text{TmCl}_4^- = \text{Tm}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.518	0.891	1.203	1.354	1.288	0.943	0.256	-0.968
$\text{YbCl}^{++} = \text{Yb}^{+3} + \text{Cl}^-$	-0.002	-0.162	-0.492	-0.933	-1.541	-2.208	-2.957	-3.856
$\text{YbCl}_2^+ = \text{Yb}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.457	0.262	-0.167	-0.762	-1.614	-2.589	-3.740	-5.204
$\text{YbCl}_3 = \text{Yb}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	0.813	0.760	0.499	0.046	-0.708	-1.684	-2.962	-4.747
$\text{YbCl}_4^- = \text{Yb}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	0.899	1.185	1.445	1.593	1.570	1.294	0.691	-0.440
$\text{LuCl}^{++} = \text{Lu}^{+3} + \text{Cl}^-$	0.208	0.058	-0.275	-0.731	-1.366	-2.062	-2.840	-3.768
$\text{LuCl}_2^+ = \text{Lu}^{+3} + 2\text{Cl}^-$	0.780	0.629	0.214	-0.400	-1.301	-2.339	-3.560	-5.097
$\text{LuCl}_3 = \text{Lu}^{+3} + 3\text{Cl}^-$	1.153	1.200	1.008	0.582	-0.179	-1.187	-2.511	-4.350
$\text{LuCl}_4^- = \text{Lu}^{+3} + 4\text{Cl}^-$	1.284	1.771	2.157	2.325	2.228	1.820	1.052	-0.264

## 5. Calcul de spéciation en fonction du pH

Toutes les études expérimentales menées depuis les années 60 ont révélé une forte tendance des terres rares à former des complexes aqueux à température ambiante, phénomène qui s'intensifie avec l'augmentation de la température et de la pression (Wood, 1993). Afin d'évaluer l'effet de variations de la composition et de la température sur la spéciation des terres rares en solution, des calculs ont été réalisés pour trois terres rares (lanthane, gadolinium et thulium) avec le programme EQUIL (Fritz, 1981) dans des solutions de NaCl 1 molal pour différentes valeurs de pH (2 à 7) et à deux températures (100°C et 300°C). La concentration en terres rares a été fixée à  $10^{-3}$  molal, tandis que les concentrations totales des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{F}^-$  ont été fixées respectivement à  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  et  $10^{-4}$  molal. La concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  a été recalculée à partir des valeurs de pH et de pression partielle de  $\text{CO}_2$ . Cette dernière a été fixée à  $10^{-3.5}$  bar, ce qui correspond à la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.

Les abondances relatives des différentes espèces en solution pour chaque terre rare à 100°C et 300°C sont reportées en fonction du pH sur les diagrammes de spéciation de la Figure 5.1. On peut déduire de ces diagrammes qu'à 100°C et à  $\text{pH} < 5-6$ , toutes les terres rares ont comme espèce chimique dominante  $\text{LnCl}_2^+$ . La valeur de pH pour laquelle l'espèce  $\text{LnCl}_2^+$  cesse d'être prédominante diminue progressivement ( $\text{pH} \sim 6.5$  pour La,  $\text{pH} \sim 6$  pour Gd et  $\text{pH} \sim 5$  pour Tm) avec la diminution du rayon ionique de la terre rare. La valeur de pH de la neutralité à 100°C est égale à 6.13. Les espèces qui deviennent prédominantes aux valeurs de pH plus élevées sont les espèces hydrolysées successives :  $\text{LnOH}^{2+}$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ . Les ions fluorure contribuent de façon substantielle au transport des terres rares par l'espèce  $\text{LnF}^{2+}$ . Les ions sulfate, dihydrogénophosphate, carbonate et hydrogencarbonate ne complexent pas les ions lanthanides de façon importante aux concentrations choisies pour les calculs. Le fait d'augmenter la pression partielle de  $\text{CO}_2$  à quelques bars ne se traduit que par une faible augmentation de la proportion relative des espèces carbonatées. Notons toutefois que dans le cas des eaux de drainage minier extrêmement acides et très riches en ions sulfates, cette espèce joue nécessairement un rôle dans le transport en solution des terres rares (Wood, 1990).

A 300°C, l'espèce chimique  $\text{LnCl}_2^+$  reste la plus abondante à pH bas ( $\text{pH} < 4-5$ ), l'évolution des valeurs de pH en fonction des terres rares étant la même qu'à 100°C. Il se peut toutefois, d'après les travaux de Gammons *et al.* (2002), que les calculs effectués avec les données thermodynamiques de Haas *et al.* (1995) sous-estiment quelque peu la contribution de l'espèce  $\text{LnCl}_2^+$ . Au dessus de  $\text{pH} \sim 5$ , les espèces transportant les terres



rare en solution sont les complexes hydroxylés  $\text{LnOH}^{2+}$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ . Cette dernière espèce devient majoritaire au pH de neutralité (5.65 à 300°C) pour Gd et Tm, mais pour des valeurs de pH nettement supérieures pour les terres rares légères. En accord avec ce qui a été dit plus haut, la formation de complexes est favorisée par l'augmentation de la température puisque les ions simples  $\text{Ln}^{3+}$  n'apparaissent plus à 300°C.

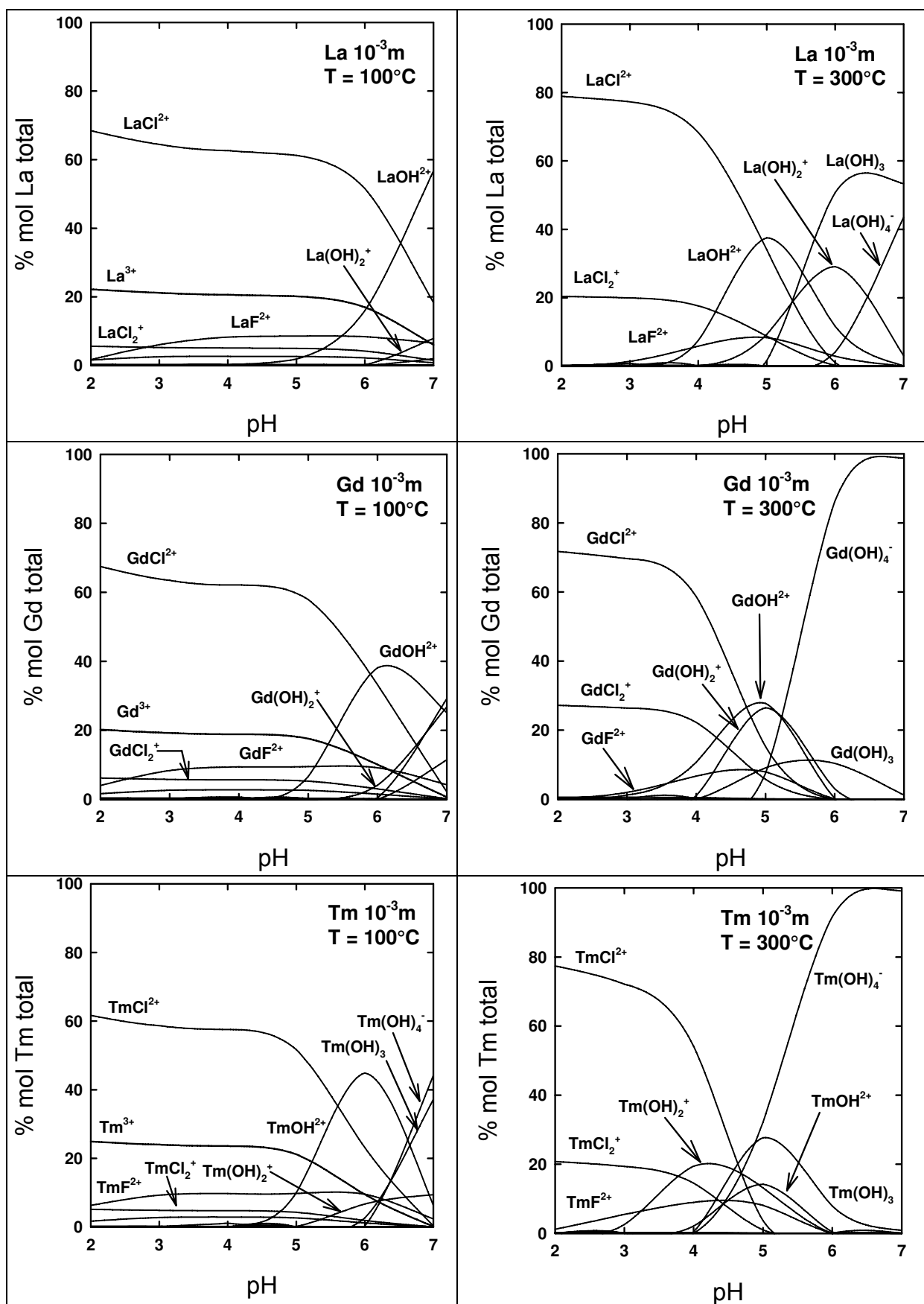


Figure 5.1 – Diagrammes de spéciation en fonction du pH pour le lanthane, le gadolinium et le thulium à 100°C et 300°C. Les calculs ont été réalisés avec le programme EQUIL (Fritz, 1981).

## 6. Calcul de l'état de saturation de fluides vis-à-vis de sesquioxides de terres rares

A notre connaissance, seule une étude expérimentale a été publiée sur la solubilité des sesquioxides de terres rares. Il s'agit de l'étude faite par Lewis (1957) de la solubilité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans l'eau pure en fonction du pH à 25°C. Les données expérimentales de Lewis ont été reportées sur la Figure 6.1. Il apparaît sur cette figure que la solubilité augmente fortement pour des valeurs de pH inférieures à 8, la concentration totale du lanthane atteignant ~ 0.4 mol pour une valeur de pH d'environ 7.7.

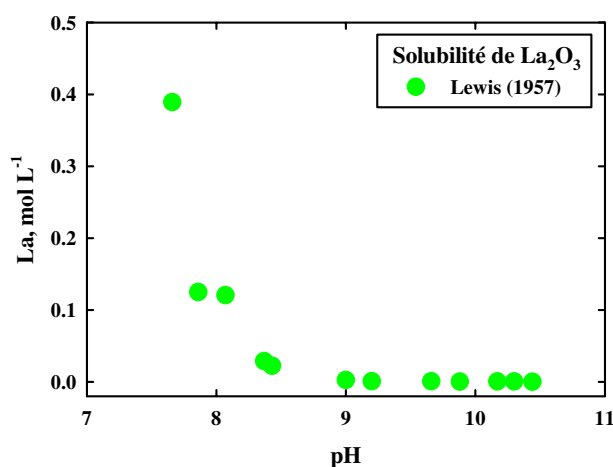


Figure 6.1 – Solubilité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en fonction du pH à 25°C, d'après Lewis (1957).

Les états de saturation  $\log(Q/K)$  de solutions génériques de NaCl 0,1 m avec 0,001 m de concentration totale de terre rare en solution ont été calculés pour les quatorze sesquioxides ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) et reportés sur la Figure 6.2 en fonction du pH pour des températures de 25°C, 100°C et 300°C. Les calculs ont été effectués pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  égale à la valeur atmosphérique ( $10^{-3,5}$  bar), une concentration en ions sulfates de  $10^{-3}$  m et des concentrations en ions phosphate et fluorure de  $10^{-4}$  m. Il apparaît sur la Figure 6.2 que les solutions aqueuses s'approchent de l'équilibre vis-à-vis des sesquioxides de terres rares avec une augmentation de la température, leur apparition à 25°C étant de toute façon impossible vu les valeurs extrêmement négatives de  $\log(Q/K)$  obtenues. A 100°C, seules les terres rares lourdes peuvent contribuer de façon significative au pôle  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  d'une solution solide  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ . A 300°C, l'ensemble des terres rares seraient présentes en concentration détectable dans la solution solide, avec toujours une préférence pour les terres rares lourdes. Notons toutefois que si l'écart par rapport à l'équilibre d'un pôle  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  particulier est directement lié à sa teneur en ppm dans la solution solide, les calculs ont été effectués pour une teneur fixée à 0,001 m pour chaque terre rare.

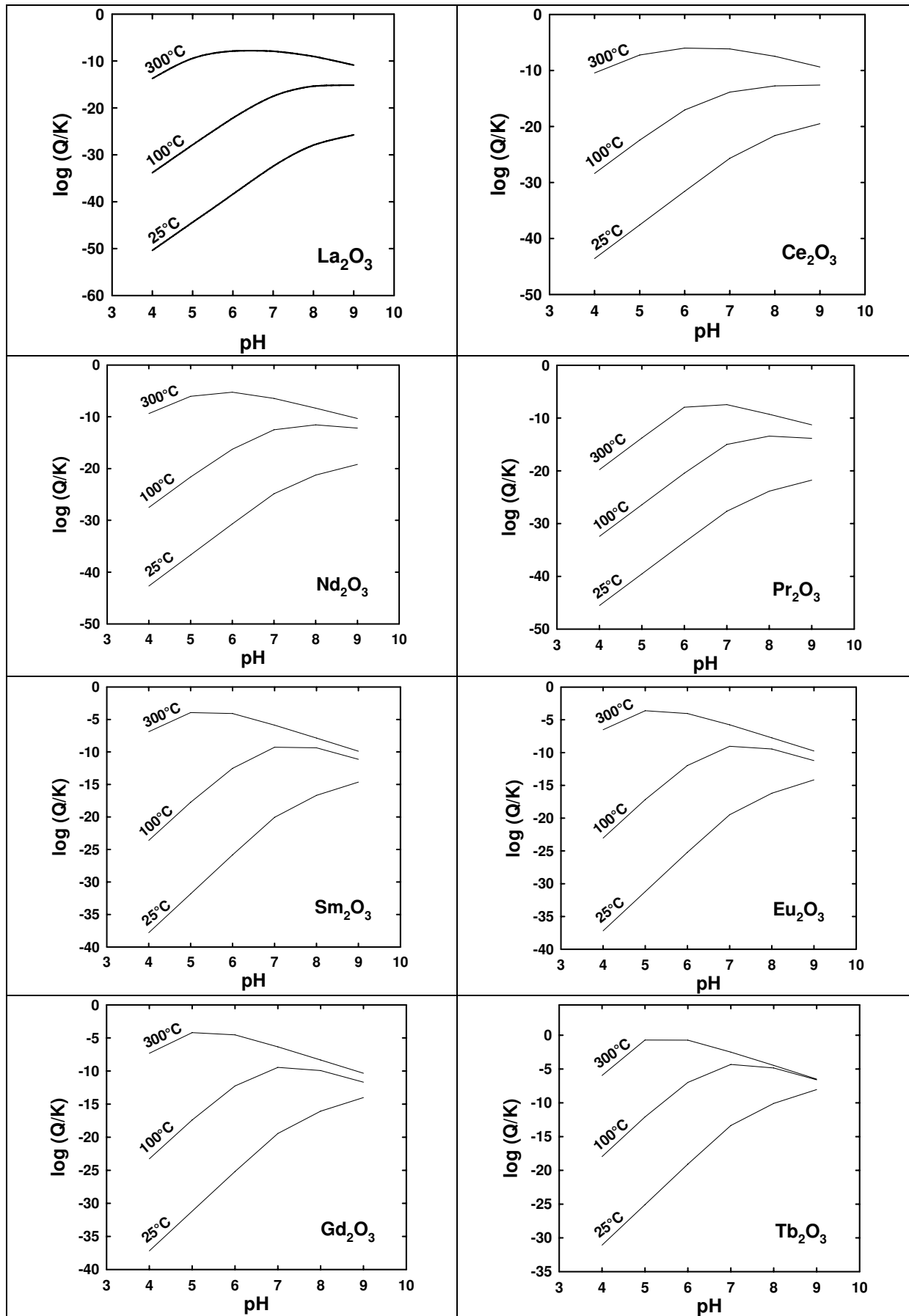


Figure 6.2 – Etat de saturation de solutions aqueuses vis-à-vis des sesquioxydes de terres rares en fonction du pH, à 25°C, 100°C et 300°C ( $P_{sat}$ ), avec  $10^{-1}$  mol NaCl et  $10^{-3}$  mol Ln.

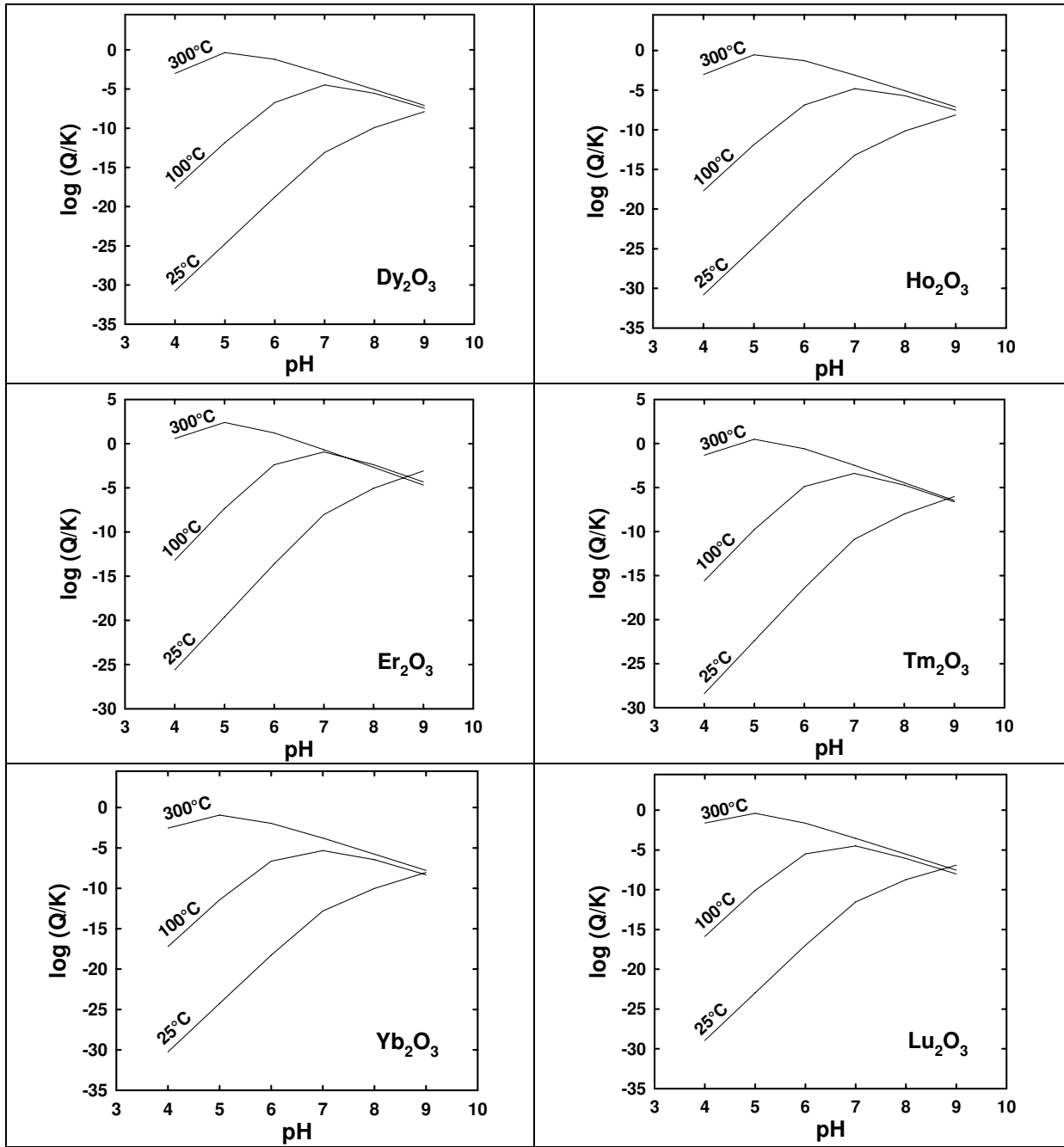
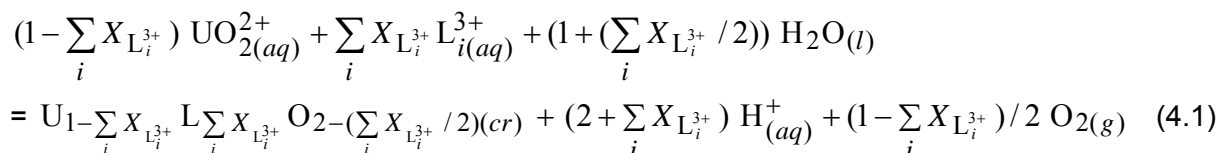


Figure 6.2. – Suite.



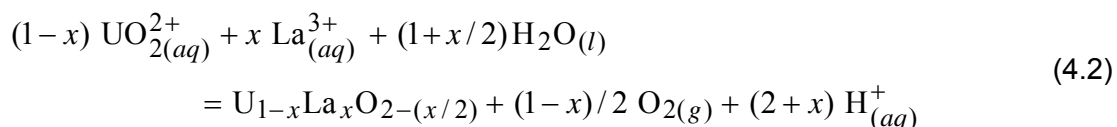
## 7. Calcul de l'état de saturation de fluides vis-à-vis de solutions solides idéales

La réaction décrivant l'incorporation des terres rares dans l'uraninite peut s'écrire sous la forme générale suivante :



où  $X_{L_i^{3+}}$  représente la fraction molaire du  $i^{\text{ème}}$  sesquioxyde de terre rare  $\text{LO}_{1.5(cr)}$  dans la solution solide. La réaction (4.1) montre que l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium dépend non seulement de la température, de la pression et de la composition de la solution hydrothermale, mais aussi du pH et de la fugacité d'oxygène.

A titre d'exemple, considérons la réaction d'incorporation du lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) dans l'uraninite :



où  $x$  représente la fraction molaire de  $\text{La}^{3+}$  dans la solution solide  $\text{UO}_2\text{-LaO}_{1.5}$ . La valeur logarithmique de la constante d'équilibre pour la réaction (4.2) est donnée par :

$$\log K_{(4.2)} = -\frac{\Delta G_r^\circ}{2.303RT} \quad (4.3)$$

où  $\Delta G_r^\circ$  est l'énergie de Gibbs d'état standard de la réaction (4.2), définie par la relation (3.2).

Les teneurs en terres rares des échantillons d'oxydes d'uranium analysés dans cette étude sont de l'ordre de plusieurs centaines à plusieurs milliers de ppm, pour des teneurs en uranium comprises entre 60 et 90% poids. Les énergies de Gibbs apparentes de formation à 25°C, 100°C et 300°C et  $P_{sat}^3$  de solutions solides  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  ont été calculées pour des valeurs de  $X = 0.05$ ,  $X = 0.1$  et  $X = 0.2$  à partir de la relation

$$\Delta G^\circ(\text{U}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-(x/2)}) = (1-x)\Delta G^\circ(\text{UO}_2) + (x/2)\Delta G^\circ(\text{La}_2\text{O}_3) + \Delta G_{mix}^\circ \quad (4.4)$$

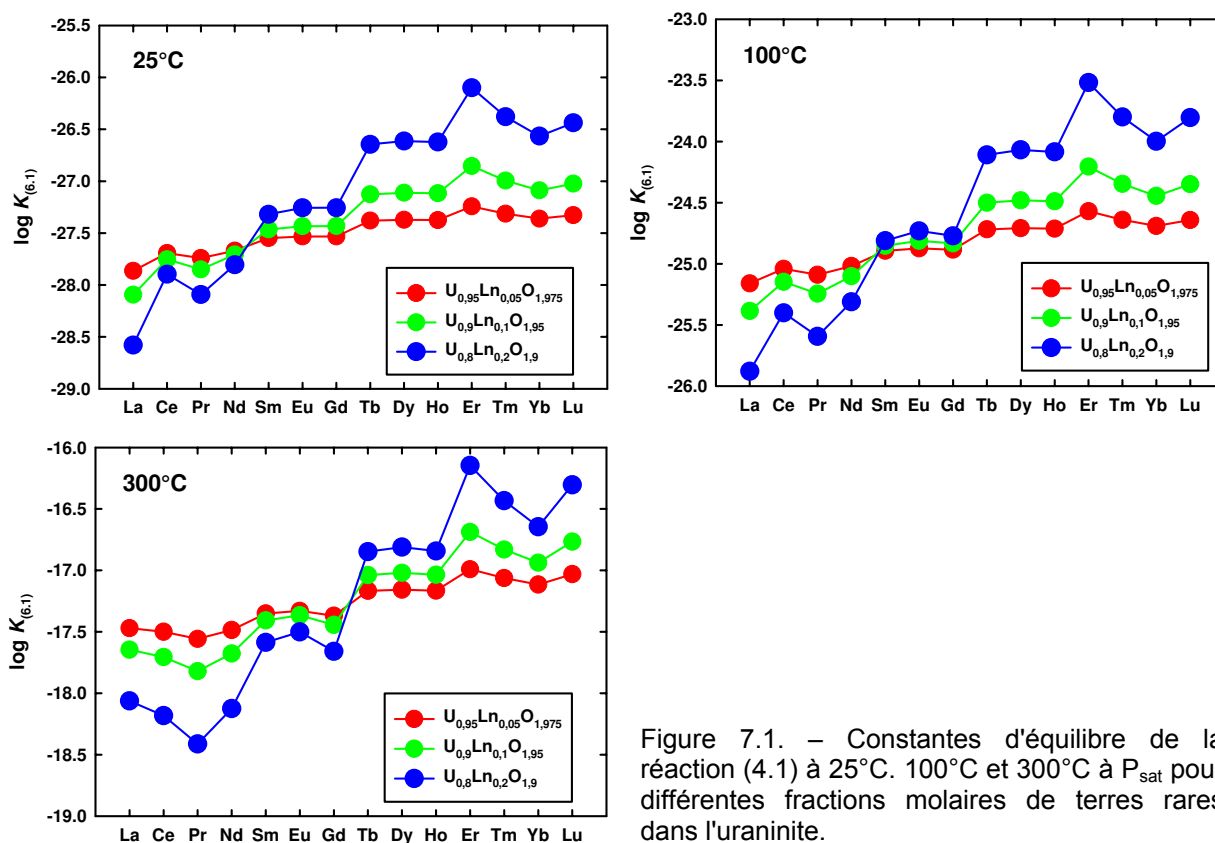
et des énergies de Gibbs apparentes de formation de l'uraninite et des 14 sesquioxydes de lanthanides, aux températures et pressions correspondantes. Ces résultats sont consignés dans le Tableau 7.1.

<sup>3</sup> Pression de l'équilibre liquide-vapeur à la température d'intérêt.

Tableau 7.1 – Energies de Gibbs apparentes de formation  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de solutions solides  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  en fonction de la température et de la composition.

Ln	$\text{U}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{O}_{1,975}$			$\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$			$\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$		
	25°C	100°C	300°C	25°C	100°C	300°C	25°C	100°C	300°C
La	-1023.3	-1029.7	-1051.4	-1014.6	-1021.1	-1042.8	-997.1	-1003.5	-1025.1
Ce	-1023.8	-1030.0	-1050.7	-1015.6	-1021.5	-1041.4	-999.0	-1004.4	-1022.4
Pr	-1023.7	-1029.9	-1050.6	-1015.4	-1021.4	-1041.3	-998.7	-1004.1	-1022.1
Nd	-1023.7	-1029.9	-1050.6	-1015.4	-1021.4	-1041.2	-998.6	-1004.1	-1022.1
Sm	-1024.1	-1030.3	-1051.0	-1016.2	-1022.1	-1042.0	-1000.2	-1005.6	-1023.6
Eu	-1019.6	-1025.8	-1046.5	-1007.2	-1013.2	-1033.1	-982.3	-987.7	-1005.7
Gd	-1024.1	-1030.2	-1051.0	-1016.1	-1022.1	-1042.0	-1000.1	-1005.5	-1023.6
Tb	-1025.1	-1031.3	-1052.1	-1018.3	-1024.2	-1044.1	-1004.3	-1009.8	-1027.8
Dy	-1025.0	-1031.2	-1051.9	-1018.0	-1024.0	-1043.9	-1003.9	-1009.3	-1027.3
Ho	-1025.6	-1031.7	-1052.5	-1019.1	-1025.1	-1045.0	-1006.1	-1011.5	-1029.5
Er	-1026.0	-1032.2	-1052.9	-1020.0	-1025.9	-1045.8	-1007.8	-1013.2	-1031.2
Tm	-1025.6	-1031.8	-1052.5	-1019.2	-1025.1	-1045.0	-1006.2	-1011.6	-1029.6
Yb	-1023.9	-1030.1	-1050.8	-1015.8	-1021.7	-1041.6	-999.4	-1004.8	-1022.8
Lu	-1025.4	-1031.6	-1052.3	-1018.8	-1024.8	-1044.6	-1005.4	-1010.9	-1028.9

Les énergies de Gibbs apparentes de formation de solutions solides données dans le Tableau 7.1 ont été combinées à celles des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  et  $\text{O}_2(g)$  pour calculer des valeurs de la constante d'équilibre de la réaction générale (4.1) en utilisant la relation (4.3). Ces constantes d'équilibre ont été reportées en fonction des différentes terres rares sur la Figure 7.1.


 Figure 7.1. – Constantes d'équilibre de la réaction (4.1) à 25°C, 100°C et 300°C à  $P_{\text{sat}}$  pour différentes fractions molaires de terres rares dans l'uraninite.



Ces résultats indiquent clairement que les constantes d'équilibre de la réaction (4.1) augmentent avec la température. Il y a cependant une différence notable de comportement entre les terres rares légères et lourdes : les constantes d'équilibre sont plus élevées pour la fraction molaire la plus élevée ( $X = 0.2$ ) pour les terres rares intermédiaires et lourdes (de Sm à Lu à 25°C et 100°C ; de Tb à Lu à 300°C) et pour la fraction molaire la plus basse ( $X = 0.05$ ) pour les terres rares légères.

Un calcul préliminaire d'équilibre solution solide-solution aqueuse a également été réalisé avec le programme EQUIL. Sur la base des observations faites ci-dessus, les conditions pour l'incorporation en quantités détectables d'une terre rare dans l'uraninite ont été recherchées. Le sesquioxyde de terre rare choisi est  $Dy_2O_3$ . Il ressort de ces calculs qu'une incorporation de terre rare en quantité mesurable dans un oxyde d'uranium nécessite des conditions très oxydantes et des teneurs en uranium dissous très faible, de sorte que le pôle  $UO_2$  de la solution solide soit déstabilisé. Ainsi, une teneur en dysprosium de 12500 ppm a pu être obtenue pour une valeur de  $pH = 5$ , une concentration en solution de dysprosium de  $0,25 \cdot 10^{-3}$  m, une concentration en uranium de  $10^{-9}$  m et une fugacité d'oxygène  $f_{O_{2(g)}} = 10^{-18,5}$  bar. Ces conditions ne sont vraisemblablement pas réalistes d'un point de vue géologique, ce qui suggère qu'un modèle de solution solide idéale n'est pas adapté pour décrire l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium.

## References

- Boltzmann L.** (1896). On energetics. *Annalen der Physik* (Weinheim. Germany), v. 58, 595.
- Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.** (2001). The enthalpies of formation of lanthanide compounds. III.  $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cr})$ . *Thermochimica Acta* 375, pp. 65-79.
- Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.** (1989). *CODATA Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corporation, New York.
- Engel T.K.** (1969). The heat capacities of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  from 300 to 1100 °K. *J. Nucl. Mater.* 31, pp. 211-214.
- Firsching F.H., Mohammadzadel J.** (1986). Solubility products of the rare-earth carbonates. *Journal of Chemical and Engineering Data* 31, pp. 40-42.
- Firsching F.H., Brune S.N.** (1991). Solubility product of the trivalent rare-earth phosphates. *Journal of Chemical and Engineering Data* 36, pp. 93-95.
- Fritz B.** (1981). Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Mémoires des Sciences Géologiques* 65, 197 p.
- Fryer B.J., Taylor R.P.** (1987). Rare-Earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chemical Geology, Vol. 63*, pp. 101-108.
- Gammons C.H., Wood S.A., Li Y.** (2002) Complexation of the rare earth elements with aqueous chloride at 200°C and 300°C and saturated vapor pressure. In *Geochemical Society Special Publication N°7* (éds. R. Hellmann et S.A. Wood), pp. 191-207. The Geochemical Society.
- Goldschmidt V. M., Thomassen L.** (1924). Geochemical distribution laws of the elements. III. Röntgen spectrographic investigations of the distribution of the rare earths in minerals. *Videnskaps. Skrift. I. Mat.-naturw. Kl.*, 58 p.
- Goldschmidt V. M., Ulrich F., Barth T.** (1925a). Geochemical distribution laws of the elements. IV. The crystal structure of the oxides of the rare earth metals. *Skifter utgit av det norske Videnskap-Akademi i Oslo. 1 Matem.-Naturvid. Klasse*, (No. 5), pp. 5-24.
- Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G.** (1925b). Geochemical distribution law of the elements. V. Isomorphy and polymorphy of the sesquioxides. The contraction of the "lanthanums" and its consequences. *Skifter Norske Videnskaps. Akad. Oslo., 1 Mat.-Nat. Kl.*, (No. 7), 59 p.
- Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H.** (1992). *Chemical Thermodynamics of Uranium*. North-Holland.
- Grønvold F., Kveseth N.J., Sveen A., Tichý J.** (1970). Thermodynamics of the  $\text{UO}_{2+x}$  phase. I. Heat capacities of  $\text{UO}_{2.017}$  and  $\text{UO}_{2.254}$  from 300 to 1000 K and electronic contributions. *J. Chem. Thermodyn.* 2, pp. 665-679.
- Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F. Jr., Zandi B.** (2002). Revisiting the thermophysical properties of the A-type hexagonal lanthanide sesquioxides between temperatures of 5 K and 1000 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 34, pp. 457-473.
- Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C.** (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of the standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, pp. 4329-4350.
- Helgeson. H.C., Delany. J.M., Nesbitt. H.W., Bird. D.K.** (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, v. 278-A, pp. 1-229.

- Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.** (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 KB. *American Journal of Science*, v. 281, pp. 1249-1516.
- Huber E.J. Jr., Holley C.E. Jr.** (1969). Enthalpies of formation of triuranium octaoxide and uranium dioxide. *J. Chem. Thermodyn.* 1, pp. 267-272.
- Huntelaar M.E., Booijs A.S., Cordfunke E.H.P., Van der Laan R.R., Van Genderen A.C.G., Van Miltenburg J.C.** (2000). The thermodynamic properties of  $Ce_2O_3(s)$  from T  $\rightarrow$  0K to 1500 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 32, pp. 465-482.
- Huntzicker J.J., Westrum E.F. Jr.** (1971). The magnetic transition, heat capacity, and thermodynamic properties of uranium dioxide from 5 to 350 K. *J. Chem. Thermodyn.* 3, pp. 61-76.
- Janeczek J., Ewing R.C.** (1991). X-ray powder diffraction study of annealed uraninite. *Journal of Nuclear Materials* 185, pp. 66-77.
- Konings R.J.M., Van Miltenburg J.C., Van Genderen A.C.G.** (2005). Heat capacity and entropy of monoclinic  $Gd_2O_3$ . *Journal of Chemical Thermodynamics* 37, pp. 1219-1225.
- Langmuir D.** (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, pp. 547-569.
- Lewis D.C.** (1957) The variation with pH of the solubility of lanthanum oxide in water. *Chemistry and Industry*, p. 1238.
- Maier C.G., Kelley K.K.** (1932). An equation for the representation of high-temperature heat content data. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, pp. 3243-3246.
- Navrotsky A.** (1987). Models of crystalline solutions. In *Thermodynamic Modelling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts* (éds. I.S.E. Carmichael et H.P. Eugster). *Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America*, v. 17, pp. 35-69.
- Navrotsky A.** (1994). *Physics and Chemistry of Earth Materials*. Cambridge.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R.** (1979). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures. *Geological Survey Bulletin* 1452, pp. 1-456.
- Roth R.S., Schneider S.J.** (1960). Phase equilibria in system involving the rare earth oxides. I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare earth ions. *J. Res. Natl. Bur. Std.* A64, pp. 309-316.
- Sergeyeva E.I., Nikitin A.A., Khodakovskiy I.L., Naumov G.B.** (1972). Experimental investigation of equilibria in the system  $UO_3-CO_2-H_2O$  in 25-200°C temperature interval. *Geochemistry International*, v.9, pp. 900-910.
- Shannon R.D.** (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* A32, pp. 751-767.
- Shock E.L., Helgeson H.C.** (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures and pressures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v.52, pp. 2009-2036.
- Shock E.L., Sassani D.C., Betz H.** (1997a). Uranium in geologic fluids: Estimates of standard partial molal properties, oxidation potentials, and hydrolysis constants at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, pp. 4245-4266.

- Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverksky D.A.** (1997b). Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, pp. 907-950.
- Tanger J.C., Helgeson H.C.** (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*, v. 288, pp. 19-98.
- Van Middlesworth P.E., Wood S.A.** (1998). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 7. REE. Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Applied Geochemistry* 13, pp. 861-884.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L.** (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11, Supplement 2, pp. 1-392.
- Warshaw I., Roy R.** (1961). Polymorphism of the rare earth sesquioxides. *Journal of Physical Chemistry*, v. 65, pp. 2048-2051.
- Wood S.A.** (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganoc REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*. v. 82, pp. 159-186.





---

## **PARTIE 4. Diffusion de l'hélium dans les oxydes d'uranium.**

---





## **Radiogenic helium diffusion in natural uranium oxides**

**Jessica BONHOURE, Raphaël PIK, Danièle ROUDIL, Michel CUNEY, Christophe JEGOU, F. GAUTHIER-LAFAYE**

Article en court destiné à "Journal of Nuclear Materials"

La question de la gestion des déchets nucléaires, et en particulier le stockage du combustible usé, réclame un approfondissement des recherches sur le devenir à long terme de l'hélium et son impact sur les évolutions physiques des matrices de type  $UO_2$  et  $(U,Pu)O_2$  soumises à auto irradiation. L'hélium produit, lié à la désintégration radioactive des actinides, se localise au sein des grains ou est piégé au niveau des joints de grains. Différents scénarios sont envisageables et peuvent avoir une incidence majeure sur les termes sources en radionucléides qui seront accessibles à l'eau après rupture des conteneurs. La simulation de la production d'hélium et de l'endommagement des matrices est généralement réalisée par irradiation externe ou par dopage en actinides.

Le travail présenté ici a pour but de compléter les données sur le devenir de l'hélium radiogénique et sa diffusion induite par auto-irradiation dans les combustibles usés à partir d'études menées sur un échantillon d'oxyde d'uranium naturel. Cet échantillon provient du gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France), il est daté à  $320 \pm 9$  Ma et a la particularité d'avoir une histoire géologique simple, ce qui en fait un bon analogue naturel de combustible usé en condition de stockage durant la période d'évolution en système fermé, sans échnage de matière avec le milieu environnant. Les mesures de dégazage de l'hélium par spectrométrie de masse ont permis de déterminer des coefficients de diffusion de He au travers du minéral, avec une conservation d'un maximum de 5% (2,1% en moyenne) de l'hélium produit depuis environ 320 Ma dans cet analogue naturel. Les montrent également qu'environ 33% de l'hélium résiduel est occlus dans la matrice et les défauts lacunaires (soit environ  $10^{-5}$  Mole.g<sup>-1</sup>) et 67% est localisé dans des bulles qui ont été caractérisées par MET-HR. Cette répartition est similaire à celle observée sur combustibles usés et  $(U_{0,9}, Pu_{0,1})O_2$ . Les résultats obtenus ici pour l'échantillon naturel de Pen Ar Ran permettent des analogies avec les combustibles usés, en termes notamment de limite de solubilité apparente et de formation, caractéristiques et comportement des bulles.



## 1. Introduction

Dans la perspective d'un stockage géologique profond des combustibles irradiés il est important d'évaluer l'impact de l'auto irradiation alpha sur la stabilité à long terme de la céramique irradiée. L'accumulation des dégâts d'irradiation et de l'hélium par décroissance radioactive des actinides est en particulier susceptible de modifier la microstructure de la céramique après plusieurs milliers d'années d'évolution et par voie de conséquence les relâchements en radionucléides lorsque l'eau arrivera au contact du combustible. L'ampleur de ces évolutions risque d'être plus prononcée pour les combustible  $\text{UO}_2$  à haut taux de combustion et pour les combustibles  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  de type MOX qui présentent de fortes teneurs en actinides notamment au niveau des amas enrichis en plutonium.

Il convient de rappeler que cette problématique a déjà fait l'objet d'études dans le cadre de la loi Bataille votée en France en 1991 et relative à la gestion des déchets radioactifs. Cette loi étant arrivée à échéance en 2006, une nouvelle loi votée en juin 2006 a maintenu à titre conservatoire les études sur le comportement à long terme des combustibles usés en situation de stockage et fait apparaître la nécessité de compléter les connaissances relatives au devenir de l'hélium sur le long terme.

Concernant le devenir de l'hélium deux scénarios directement liés à sa mobilité sous auto irradiation alpha et à basse température sont envisageables :

- soit l'hélium reste occlus dans la matrice ou piégés aux joints de grains avec la possibilité de former à terme des microfissures inter ou intra granulaires pouvant aller jusqu'à une décohésion des grains,
- soit l'hélium est relâché facilement à l'extérieur de la céramique et peut s'accumuler dans les crayons de combustible.

Le premier scénario reste le plus problématique vis-à-vis d'une thématique stockage puisqu'une augmentation significative de la surface du combustible aura une incidence majeure sur les deux principaux termes sources qui sont le relâchement labile des radionucléides localisés à l'extérieur des grains de  $\text{U(Pu)}\text{O}_2$  et celui des radionucléides localisés dans la matrice  $\text{U(Pu)}\text{O}_2$  ([1], [2], [3]).

De nombreuses études menées sur le comportement et le devenir de l'hélium, sont basées sur des méthodes de simulation du vieillissement soit par irradiation externe aux ions lourds soit par dopage en actinides à vie courte ( $^{244}\text{Cm}$  ou  $^{238}\text{Pu}$ ). ([4], [5], [6]). En ce qui concerne les données de base sur la diffusion thermique de l'hélium dans  $\text{UO}_2$ , les travaux présentés dans [7], [8] et [9] confirment que la diffusion thermique atomique est inopérante dans le domaine temps - température du stockage comme de celui de l'entreposage. De plus

certaines phénomènes observés, comme le désaccord entre les évolutions du gonflement micro et macroscopique en fonction du niveau d'endommagement atteint par exemple, nécessitent des études spécifiques complémentaires sur le comportement et le devenir de l'hélium.

Les dégâts d'irradiation ont un impact important sur la mobilité de l'hélium, notamment en terme de désorption thermique. Dans [5] une forte mobilité de l'hélium dans tous les échantillons de combustibles usés ou dopés Pu est mise en évidence dès 700 ou 800°C.

A température ambiante, en présence d'une forte activité  $\alpha$  instantanée, la mobilité de l'hélium peut être également importante. Le mécanisme invoqué est celui d'une diffusion purement athermique induit par l'activité instantanée alpha ([10] et [11]).

Pour compléter les données existantes sur les évolutions intrinsèques des combustibles usés, une approche alternative originale concerne l'étude de différentes uraninites d'âges de cristallisation importants pouvant être considérés comme des analogues naturels. Si peu ou pas d'études spécifiques ont porté sur la diffusion de l'hélium dans des cristaux de dioxyde d'uranium ayant évolué naturellement, la diffusion de l'hélium a été déterminée pour plusieurs espèces minérales naturelles dans le cadre d'études de thermochronologie ([12], [13], [14]).

Différents articles récents de la littérature montrent un regain d'intérêt pour ce type d'échantillons, ceux issus d'Oklo (Gabon) en particulier et leur intérêt en tant qu'analogues de combustibles usés en situation de stockage géologique [15], [16].

Les uraninites d'âge important présentent souvent une histoire géologique complexe du fait de leur forte réactivité avec les fluides qui ont pu interagir avec eux. Les modifications qui apparaissent alors au cours de ces événements, dissolution, oxydation, ou formation de certaines phases, ont une influence sur la mobilité de l'hélium présent.

Les uraninites de Pen Ar Ran (France), ayant donné un âge concordant de 320 millions d'années et présentant une histoire géologique relativement simple, ont ainsi été sélectionnées pour la première étape de cette étude.

La méthodologie employée s'appuie tout d'abord sur une caractérisation complète des minéraux permettant une analyse fine de la structure, de la composition chimique et des âges de cristallisation. Ces données conduisent à une description de l'historique des échantillons et des épisodes d'altération. Elles permettent aussi une évaluation théorique du niveau d'endommagement et de la production d'hélium qui seront à confronter aux résultats des analyses de la désorption d'hélium en termes de bilan total et de coefficients de diffusion. Des caractérisations par microscopie électronique à transmission avant et après

traitements thermiques viennent conforter l'analyse sur la localisation de l'hélium au sein du matériau.

## 2. Le gisement de Pen Ar Ran

L'échantillon étudié est une pechblende provenant du gisement de Pen Ar Ran, localisé près du village de Piriac en Vendée, France ([17], [18]). Il a été sélectionné car c'est un des mieux préservé des altérations secondaires affectant généralement les oxydes d'uranium naturels. La minéralisation uranifère se situe au niveau d'une faille Est-Ouest recoupant les formations métamorphiques à la limite Nord du leucogranite Hercynien de Guérande. Les veines minéralisées traversent des volcanites acides (ignimbrites) nommées « porphyroïdes », près du contact avec des schistes quartzitiques et graphitiques ([19]). Cette minéralisation se compose d'oxydes d'uranium très homogènes et massifs (figure 1). L'âge U-Pb concordant de  $320 \pm 9$  Ma ([20]) a été obtenu par analyses à la microsonde ionique.



Figure 1 Localization of the polished section cut in the sample (red circle). Red square: TEM sampling area.

La succession de minéraux déposés dans l'échantillon commence par un peigne de cristaux de quartz automorphes (bande sombre de 2 mm d'épaisseur), qui a poussé sur l'éponte d'une fracture traversant les porphyroïdes (en rouge sur la figure 1). Les sommets de cristaux de quartz sont couverts par une première bande fine (2 mm) de sphérules de pechblende (l'oxyde d'uranium apparaît sous forme de concrétions sphéroïdes). Puis une bande plus large ( $> 1$  cm) s'est déposée de manière symétrique de l'autre côté de la fracture. Cette dernière bande a une structure prismatique (tendance à développer ses propres formes cubiques), mais avec des terminaisons sphéroïdes. Une fine bande de sulfures (1 mm) se trouve entre ces deux bandes d'oxydes d'uranium.

Les âges U-Pb concordants ainsi que la forte homogénéité des spectres de terres rares (figure 2) des oxydes d'uranium indiquent qu'il y a eu une histoire post-dépôt simple à Pen Ar Ran, comparé à d'autres gisements d'uranium dans le monde. De plus les âges Ar-Ar sur sérécite des roches métamorphiques encaissantes suggèrent que le gisement de Pen Ar Ran n'a subi aucun événement thermique supérieur à 300°C après son dépôt.

A partir des datations U-Pb ( $320 \pm 9$  Ma) la production totale d'hélium peut être évaluée en tenant compte de la décroissance  $\alpha$  de l'uranium ( $^{238}\text{U}$  majoritairement) et des principaux descendants émetteurs  $\alpha$  :  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$ .

Une moyenne de  $8,125 \cdot 10^{20} \pm 2 \cdot 10^{19}$  He /g $_{\text{UO}_{(2+x)}}$  est alors déterminée. Si l'on considère 1500 défauts produits par décroissance, le niveau d'endommagement atteint est de  $182 \pm 4,5$  dpa\*.

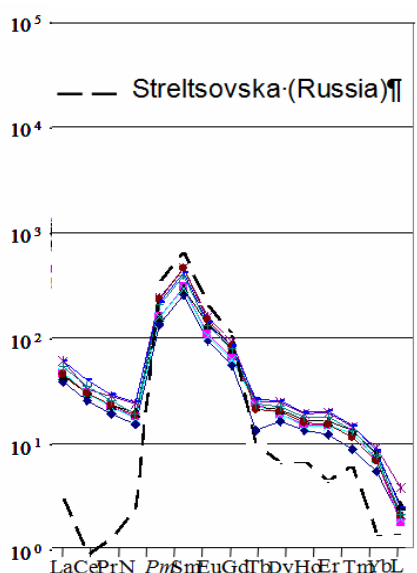


Figure 2 : Spectre des Terres Rares normalisé aux chondrites des pechblende des gisements de Pen Ar Ran (Vendée, France) et de Streltsovka (Transbaïkalie, Russie, type volcanique).

### 3. Protocole expérimental

#### 3.1 Dispositif d'analyse de désorption d'hélium

Les échantillons à traiter sont emballés dans une feuille de tungstène qui présente une surface d'environ 1/2 centimètre carré. Cette feuille est ensuite chargée dans une enceinte ultra-vide, au sommet d'un thermocouple qui lui sert de support, à environ 1 centimètre de la vitre qui ferme l'enceinte dans sa partie supérieure. Ce système permet de chauffer l'échantillon grâce à une ampoule halogène positionnée à l'extérieur de l'enceinte au

\* dpa : déplacement par atom. dans  $\text{UO}_2$ ,  $1 \text{ dpa} \approx 4 \cdot 10^{18}$  désintégration.g $^{-1}$

dessus de la vitre. La puissance de la lampe est contrôlée par un régulateur associé au thermocouple de façon à maintenir une température précise pendant chaque palier.

Ce système est très efficace pour réaliser des mesures par paliers de diffusion :

- le contrôle de la température est très précis grâce à la proximité du thermocouple et de l'échantillon,
- seul l'échantillon est chauffé significativement ce qui permet de minimiser les effets de rampe lors des montées ou descentes en température.

D'autre part, cette grande sélectivité de la zone chauffée permet de travailler avec des blancs de ligne très bas de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-15}$  moles. L'hélium relâché, après purification, est mesuré grâce à un spectromètre de masse calibré à l'aide d'un ballon standard de  $^4\text{He}$ . La précision des concentrations avec ce système de mesure est de 2%. A la fin de chaque profil, une extraction totale à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ) est réalisée pour libérer toute le gaz restant dans la matrice.

Pour les expériences de désorption d'hélium analysée par spectrométrie de masse, les échantillons de Pen Ar Ran ont été prélevés dans la bande massive d'oxyde. Les mesures ont été menées par paliers croissants de température d'une durée de 20 à 30 minutes.

### **3.2. Traitement des données de relâchement d'hélium**

Les mesures des paliers de diffusion ont permis de calculer les coefficients de diffusion. Ce calcul est basé sur le modèle donné dans [21] qui a été spécialement dérivé pour ce type de multi-analyses sur le même grain par paliers de température. Le profil de concentration initial dans le grain est supposé homogène, et le calcul du coefficient de diffusion pour chaque palier tient compte du nouvel état initial à chaque étape (soit un gradient de concentration croissant cœur-bord au fur et à mesure que l'expérience avance).

Les profils de diffusion obtenus pour chaque expérience sont présentés sous la forme classique de diagrammes d'Arrhenius, dans lesquels l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température définit une droite dans le cas où cette augmentation est exponentiellement activée par la température. Pour un tel comportement, il est donc possible de calculer expérimentalement les paramètres de diffusion que sont l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et le coefficient de diffusion pour une température infinie ( $D_0$  terme de fréquence préexponentiel), selon la loi :

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Ici, et comme classiquement dans d'autres études, nous avons représenté le coefficient de diffusion réduit ( $D/a^2$ ) plutôt que ( $D$ ) de façon à s'affranchir de la taille du grain.

### **3.3. Expérimentation MET**

Une lame mince a été prélevée sur l'oxyde d'uranium naturel par micro-forage de l'échantillon à l'aide d'une source à ions gallium, sous vide, avec un Microscope Electronique à Transmission (MET) Philips FIB 200 et un faisceau à ion focalisé (Focused Ion Beam : FIB), microscope équipé avec un canon à ion. La lame mince d'oxyde d'uranium mesure  $15 \times 5 \mu\text{m}$  pour environ 100 nanomètres d'épaisseur. Lorsque cela est possible, la lame mince est réalisée perpendiculairement à une fracture microscopique et parallèlement à l'axe de croissance du minéral, afin de recouper au maximum les zones de croissance.

Un Microscope Electronique à Transmission à Haute Résolution JEOL JEM 2010F, équipé de deux techniques d'analyse chimique : un rayon X X-rays EDS-KeveX et un filtre d'image ELS-Gatan Imaging Filter, a été utilisé pour réaliser ces observations.

### **3.4. Echantillons étudiés**

Les mesures de diffusion d'hélium jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  ont été réalisées sur quatre grains d'uraninites mesurant 300 à 500 micromètres de diamètre. Ces échantillons sont dénommés Pen-Ar-Ran-I à Pen-Ar-Ran-IV.

De façon à vérifier précisément le bilan entre l'hélium produit et l'hélium conservé dans ces uraninites, trois extractions à plus haute température ont été réalisées grâce à la procédure de mesure des âges (U-Th)/He ([14]). Les grains, de taille et poids très différents (de 50 à 625  $\mu\text{g}$ ), ont été chargés dans des petits tubes en platine (diam  $< 1 \text{ mm}$ ) puis transférés dans une enceinte ultra-vide équipée de filaments capables de porter l'intérieur de ces tubes à une température supérieure à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes. Ce sont les échantillons URAN-1, URAN-2 et URAN-3.

De façon à effectuer un bilan total de l'hélium conservé, nous avons également fait subir à des échantillons deux protocoles de chauffage plus intense de ré-extraction systématique :

- une série à  $1400^\circ\text{C}$ , sur les échantillons URAN-4, URAN-5 et URAN-6,
- et une deuxième série jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$  à l'aide d'un Laser  $\text{CO}_2$  portant sur les références Laser-1 à Laser-4.



Le tableau 1 présente les caractéristiques de l'ensemble des échantillons analysés dans le cadre de cette étude.

Tableau 1 : bilan d'extraction de  $^4\text{He}$  dans l'uranite de Pen Ar Ran

Sample	diam ( $\mu\text{m}$ )	weight (mg)	$E_a$ (kcal/mol) Low-T	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) Low-T	$^4\text{He}$ mol/g	Age U/He (Ma)	% He conserved
Pen-Ar-Ran-I	300	0,167	35,6	$8,1\text{E}+04$	$8,64\text{E}-06$	1,8	0,6
Pen-Ar-Ran-II	324	0,239	40,4	$9,7\text{E}+06$	$1,36\text{E}-05$	2,9	1,0
Pen-Ar-Ran-III	296	0,172	31,3	$1,3\text{E}+03$	$1,06\text{E}-06$	0,2	0,1
Pen-Ar-Ran-IV	479	0,558	38,7	$8,6\text{E}+04$	$1,22\text{E}-05$	2,6	0,9
URAN-1	520	0,625	---	---	$6,53\text{E}-05$	13,9	4,7
URAN-2	337	0,254	---	---	$3,04\text{E}-05$	6,5	2,2
URAN-3	206	0,049	---	---	$2,00\text{E}-05$	4,2	1,4
URAN-4		0,234	---	---	$3,64\text{E}-05$	7,7	2,6
URAN-5		0,159	---	---	$3,63\text{E}-06$	0,8	0,3
URAN-6		0,124	---	---	$9,77\text{E}-06$	2,1	0,7
Laser-1		0,499	---	---	$2,55\text{E}-05$	5,4	1,8
Laser-2		2,097	---	---	$2,11\text{E}-05$	4,5	1,5
Laser-3		1,420	---	---	$1,59\text{E}-05$	3,4	1,1
Laser-4		2,170	---	---	$5,96\text{E}-05$	12,7	4,3

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Mesures de relâchement de l'hélium

Quatre expériences de diffusion ont été réalisées pour un total d'environ 70 paliers, mesurés entre 100 et 1000°C. Dans le cas des paliers à très basse température la quantité relâchée était significativement au dessus des valeurs mesurées de blanc de ligne (5 à 10 fois) et la dépassait de plusieurs autres de grandeur dès 200°C.

Les différents traitements thermiques sur échantillons de Pen Ar Ran montrent que pratiquement tout l'hélium produit dans la matrice a été relâché naturellement. Ce processus est compatible avec les très fortes diffusivités mises en évidence à basse température (100-300°C) dans ces expériences. Lors d'un palier plus long (45 minutes) à 1300°C une plus grande quantité d'hélium 4 est relâchée par les échantillons (environ 3 à 6 fois plus que pendant l'ensemble des paliers précédents). Le tableau 1 et les figures 3 et 4 montrent que tout l'hélium est relâché à 1300°C. La ré-extraction systématiquement associée n'augmente pas le bilan. Bien que la gamme soit assez hétérogène, cette approche nous permet de confirmer que au maximum 5% de l'hélium produit (2,1% en moyenne) depuis environ 320 Ma dans cet analogue naturel a été conservé au sein de la matrice.

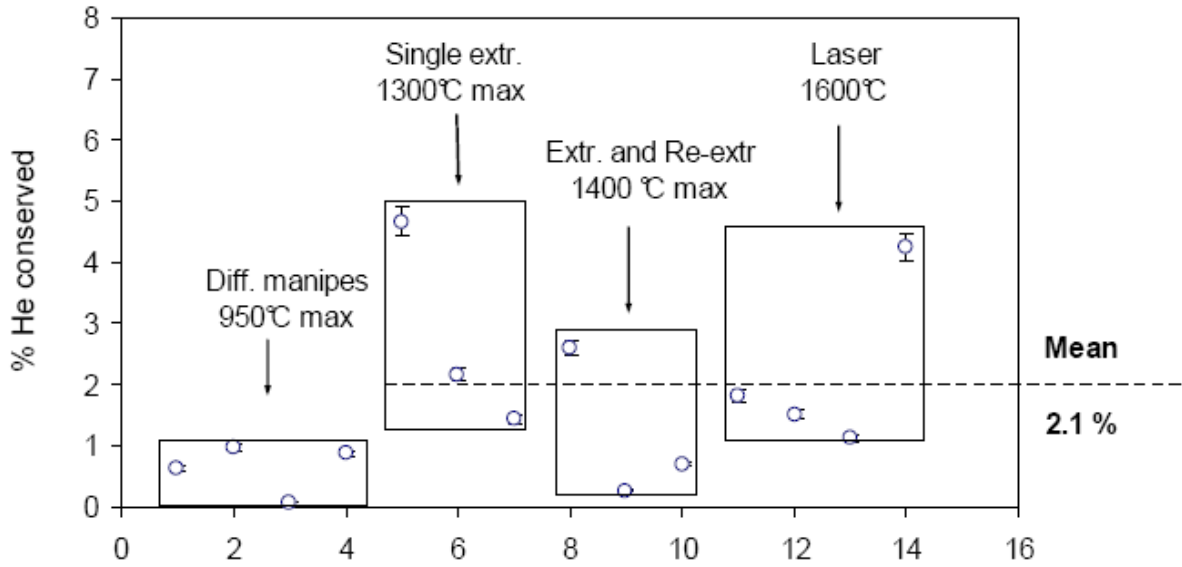


Figure 3 : Quantité d'hélium relâché dans l'échantillon de Pen Ar Ran, pour différentes techniques d'extraction (en pourcent du total d'hélium produit dans le minéral depuis sa formation).

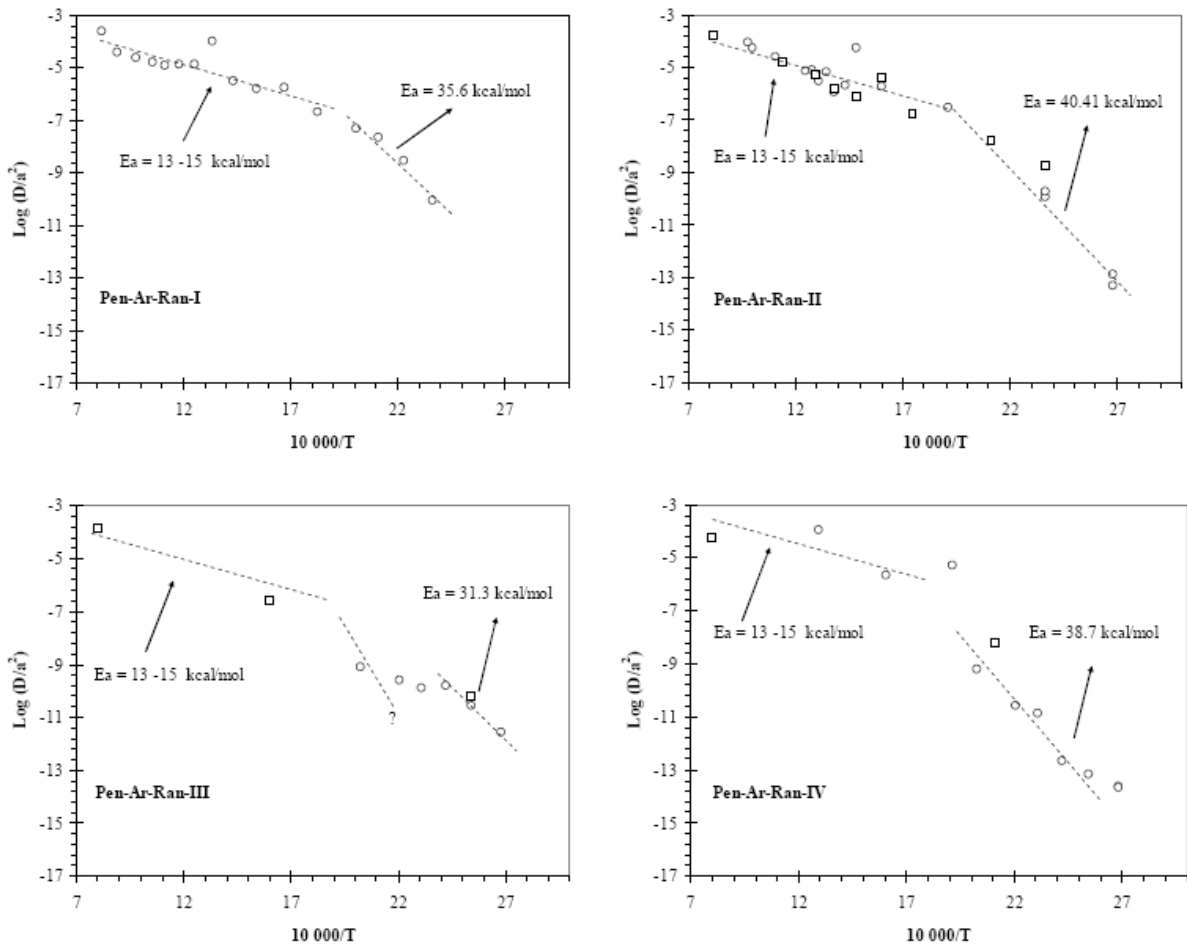


Figure 4 : Profils de diffusion réalisés par paliers de température. Ronds blancs : montée en T, carrés blancs : descente en T.

Les différentes énergies d'activation et coefficients de diffusion reflètent la compétition entre la diffusion volumique et le relâchement rapide de forte concentration à travers les défauts.

Malgré leur âge, l'importante mobilité qui est confirmée dès les basses températures par les expériences de désorption peut également être accentuée par:

- l'écart à la stœchiométrie des échantillons (environ  $\text{UO}_{2,3}$  à  $\text{UO}_{2,5}$ ) par augmentation la proportion de défauts lacunaires ([22], [23]),
- un mécanisme de diffusion purement athermique ou activé par la présence de défauts lacunaires induits par auto-irradiation, défauts nettement visibles en haute imagerie résolution (figure 5),
- la présence d'une quantité non négligeable de plomb (quelques pourcents massiques).

Les coefficients de diffusion réduits dans ces uraninites sont supérieurs de 2 à 3 ordres de grandeur à ceux obtenus sur  $\text{UO}_2$  synthétiques, implantés en  $^3\text{He}$  ([9]).

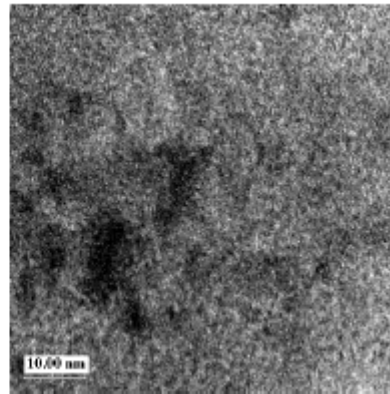
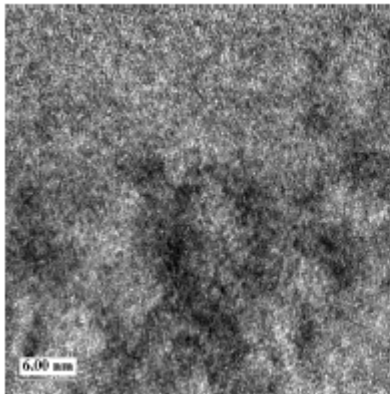


Figure 5 : Images MET haute résolution de zones endommagées dans un échantillon brut.

Par rapport aux expériences similaires réalisées sur combustibles usés et  $\text{UO}_2$  dopés à ITU ([5]), pour des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$ , les coefficients de diffusion réduits sont voisins (de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). A ces températures, la restauration des défauts lacunaires créés par décroissance  $\alpha$  ([4]) est complète et permet le relâchement de l'hélium qui y est piégé. Ces expériences de désorption conduisent à des relâchements significatifs de l'hélium. Pour les uraninites de Pen Ar Ran, on peut évaluer une répartition d'environ 33% de gaz occlus dans la matrice et les défauts lacunaires et 67% localisé dans les bulles (fraction de gaz relâché entre  $1100^\circ$  et  $1400^\circ\text{C}$ ). Cette répartition est similaire à celle observée sur combustibles usés et  $(\text{U}_{0,9}, \text{Pu}_{0,1})\text{O}_2$  ([5]) Les analyses d'hélium réalisées par Angelini sur pastilles de  $^{238}\text{PuO}_2$  [24] montrent une augmentation significative de la diffusion à température ambiante, liée vraisemblablement à l'auto-irradiation et qui est rapidement mise en évidence de par la forte activité  $\alpha$  présente.

Par voie de conséquence, dans le cas des uraninites, la mobilité à température ambiante serait liée à la durée de conservation des échantillons.

Les courbes de diffusion de la figure 4 montrent une rupture de pente systématique pour une température de l'ordre de 300°C. C'est à partir de cette température que la restauration thermique des réseaux oxygène puis uranium est effective. Et dans cette partie des plus hautes températures, l'énergie d'activation associée à la diffusion de l'hélium est faible de l'ordre de 0,7 eV/at.

Par contre à basse température sur uraninite le relâchement se poursuit de façon continue. L'énergie d'activation mesurée en dessous de 300°C est de 1,7 eV/at et apparaît comme un relâchement de l'hélium disponible en proximité de la surface ou dans les joints de grain. La proportion cumulée reste très faible de l'ordre de 3 à 4 % de l'hélium total présent lors de l'analyse.

A température ambiante, le coefficient de diffusion réduit peut être estimé, par régression linéaire à  $10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . Soit pour un combustible de taille moyenne de grain 10  $\mu\text{m}$ , un coefficient de diffusion de  $2,5 \cdot 10^{-32} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , à température ambiante.

Ce profil de courbe de diffusion semble mettre en évidence l'impact des défauts d'irradiation sur la mobilité de l'hélium. Au-delà du seuil de température de 300°C, et ce jusqu'à 1100°C, l'hélium est progressivement relâché.

Un tel comportement de l'hélium en fonction de la température est également observé dans [25] lorsque l'hélium est analysé dans des zircons dans le cadre de mesures thermo chronométriques (U-Th)/ He. La température séparant les deux domaines est déterminée à 650 K et les énergies d'activation apparaissent voisines de celle déterminées ici. Les coefficients de diffusion réduits sont plus faibles dans le zircon :  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  à 500°C par exemple.

La proportion occluse dans les grains d'uraninites et qui est relâchée totalement pour des températures inférieures à 1000°C (réseau et défauts) correspond alors à une concentration de  $10^{-5} \text{ Mole} \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette quantité d'hélium ( $6,4 \cdot 10^{18}$  par gramme d'uraninite) représente 0,1% atomique. Elle pourrait constituer la limite de solubilité dans  $\text{UO}_{2+x}$ . Cette valeur faible est cohérente avec les valeurs de la littérature concernant la solubilité d'He dans  $\text{UO}_2$ , comprise entre celle déterminée dans [26] et celle évaluée dans [9].

## **4.2. Localisation de l'hélium (analyses MET)**

### **4.2.1. Echantillon non recuit**

Les trois zones de l'échantillon qui apparaissent en figure 2 ont été étudiées. Les zones prélevées dans la pechblende ont des structures identiques et présentent une multitude de petites bulles d'hélium, éparses, en amas et en chapelets (figure 6).

L'étude de cet échantillon a permis d'observer que :

- l'oxyde d'uranium semble s'être formé par un empilement de couches de 50 à 100 nm d'épaisseur, dans lesquelles le réseau est orienté différemment mais qui apparaît être très continu au niveau des zones les plus claires. Cet empilement est perpendiculaire à l'axe de croissance du minéral.
- Certains domaines ont des orientations plus complexes du réseau et/ou des défauts plus ou moins importants dans l'organisation de la structure (figure 5).
- Des ségrégations riches en plomb, bien cristallisées (50 à 70 nm) sont préférentiellement observées à la limite des couches. Elles peuvent se composer Pb ou PbO, PbS étant assez rare (figure 6a).
- De nombreuses petites sphérules sont observées (figure 6b), très fréquentes au niveau des interfaces entre les couches mais également réparties dans tout l'échantillon. Les analyses par EDX montrent que ces bulles ne peuvent contenir qu'un élément léger (He ?).
- De très fréquentes bulles d'hélium sont également observées (figure 6b), elles se développent aussi préférentiellement à la limite des couches mais pas exclusivement. Leur taille (en général de l'ordre du nanomètre) peut être d'une dizaine de nanomètres dans certains agrégats. Ils sont organisés en constellations ou sous un aspect de nids d'abeille, mais ils se trouvent parfois sous forme de chapelets plus ou moins continus qui pourraient établir des connexions entre les bulles.
- Si les chapelets de bulles d'hélium connectés peuvent représenter des chemins préférentiels de relâchement de l'hélium radiogénique en dehors de la structure de l'oxyde d'uranium, les bulles isolées représentent des pièges plus probables pour une rétention de l'hélium à haute température.

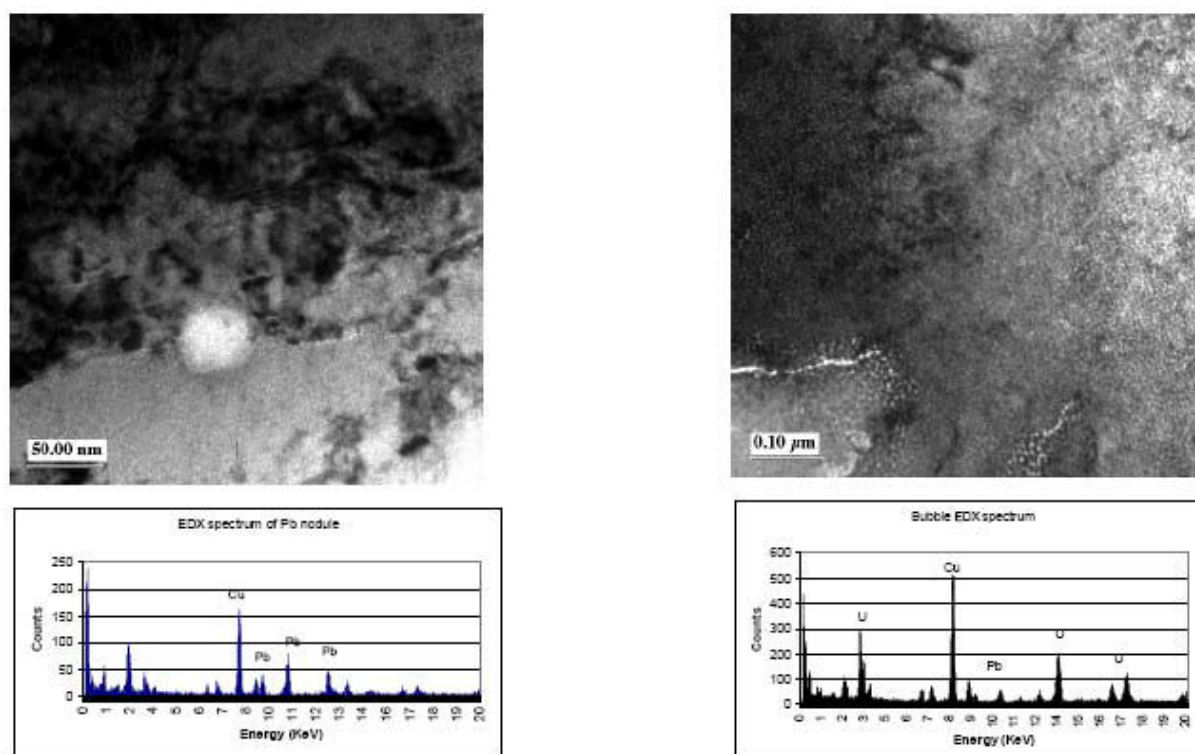


Figure 6 : a) Image nodule de plomb sur l'échantillon PAR et spectre EDX. b) Images MET montrant de petites bulles d'hélium en chapelet et en amas et spectre EDX des bulles.

#### 4.2.2. Echantillon recuit à 1000°C

Une lame a été prélevée sur un éclat de l'échantillon chauffé préalablement jusqu'à 1000°C. La première constatation concerne la structure, qui semble avoir été peu modifiée par la cuisson. Il apparaît cependant qu'il y ait moins (voire dans certaines zones plus du tout) de défauts.

Plusieurs grosses sphérules sombres apparaissent : les spectres réalisés dans ces zones indiquent clairement qu'il s'agit de nodules de plomb. La couleur sombre du nodule peut être due à l'orientation de la lame par rapport au faisceau.

Dans toute la lame des amas clairs, tels ceux visualisés en figure 7, sont observés, très nombreux, bien plus gros que sur l'échantillon non recuit (environ 20 nm) et de formes très variables. Ces observations suggèrent une coalescence de certaines petites bulles sous l'effet de la température. Il reste néanmoins de petites bulles sphériques dans certaines zones, mais en concentration bien plus faible que pour l'échantillon non recuit. Les analyses EDX (figure 7) de la matrice comme de ces bulles sont identiques. Ces bulles ne contiennent donc aucun élément différent de ceux dissous dans la matrice. Seul un appauvrissement en Pb y est systématiquement analysé.

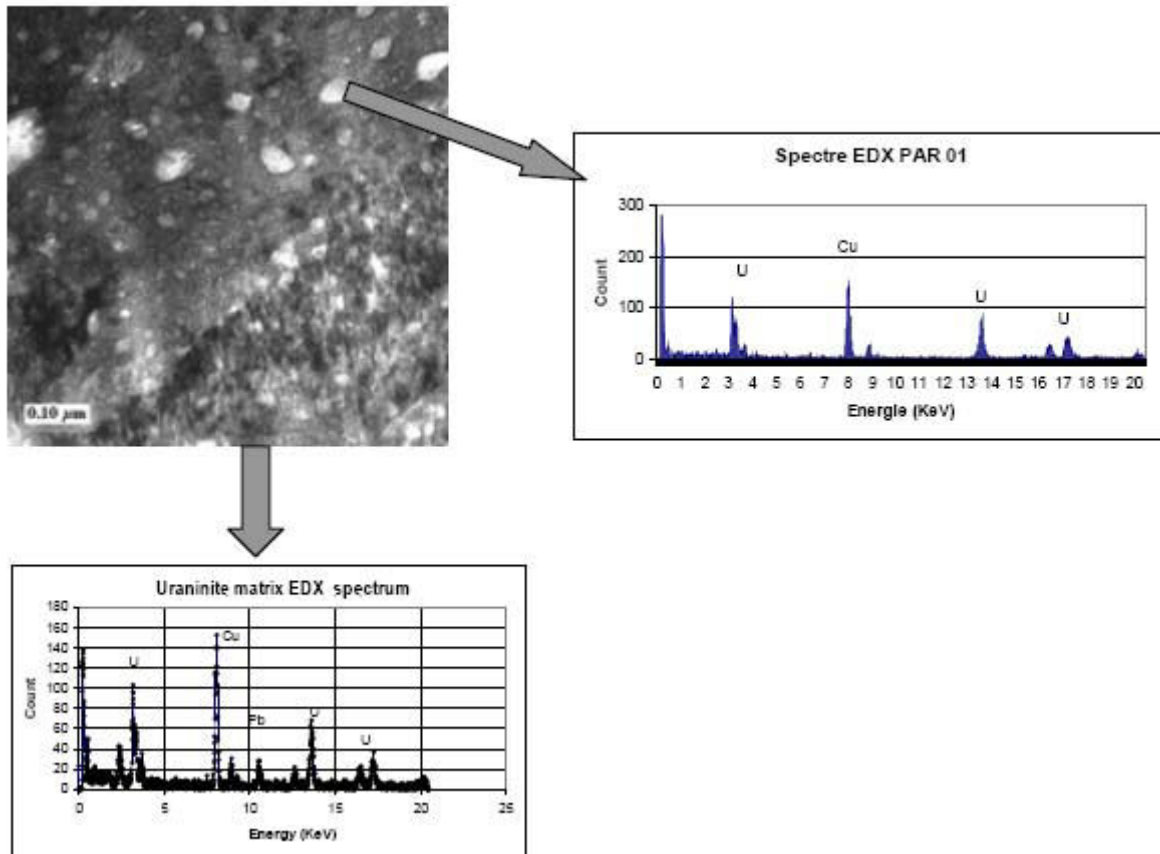


Figure 7 : Grosses bulles d'hélium disséminées dans la matrice, de formes variables après un recuit à 100°C- Spectre EDX matrice et bulle.

L'organisation du réseau cristallin est très hétérogène à l'échelle de l'échantillon avec des zones claires, très bien organisées et avec peu de défauts, et d'autres zones sombres qui semblent totalement désorganisées.

La figure 8 présente la variation d'organisation du réseau de l'échantillon au niveau des bulles. Le cliché de diffraction des électrons visualise la structure atomique de l'uraninite dans cette zone.

Au niveau des nodules de plomb, la structure atomique, visualisée sur des clichés de diffraction des électrons, apparaît mieux définie et plus régulière que celle de la matrice.

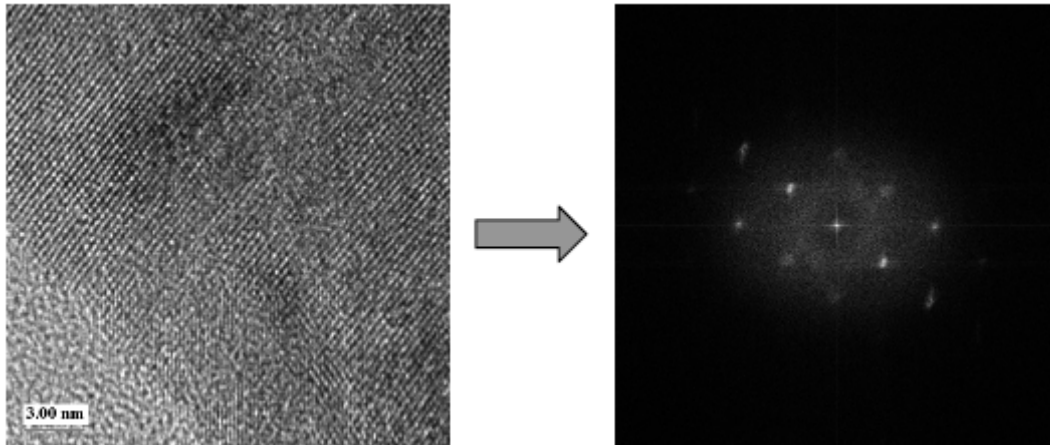


Figure 8 : Variation d'organisation du réseau de l'échantillon au niveau des bulles et cliché de diffraction des électrons de la structure atomique de l'uraninite correspondant.

#### 4.2.3. Echantillon recuit à 1300°C

L'échantillon recuit en figure 9 montre une forte porosité, avec de grosses bulles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Des microfissures apparaissent systématiquement au voisinage de ces bulles. Contrairement à l'échantillon recuit à 1000°C, toutes les petites bulles semblent avoir coalescées. Le cliché de diffraction des électrons correspond à un grain de l'échantillon, limité par des microfissures : la structure atomique de l'uraninite dans cette zone apparaît particulièrement ordonnée.

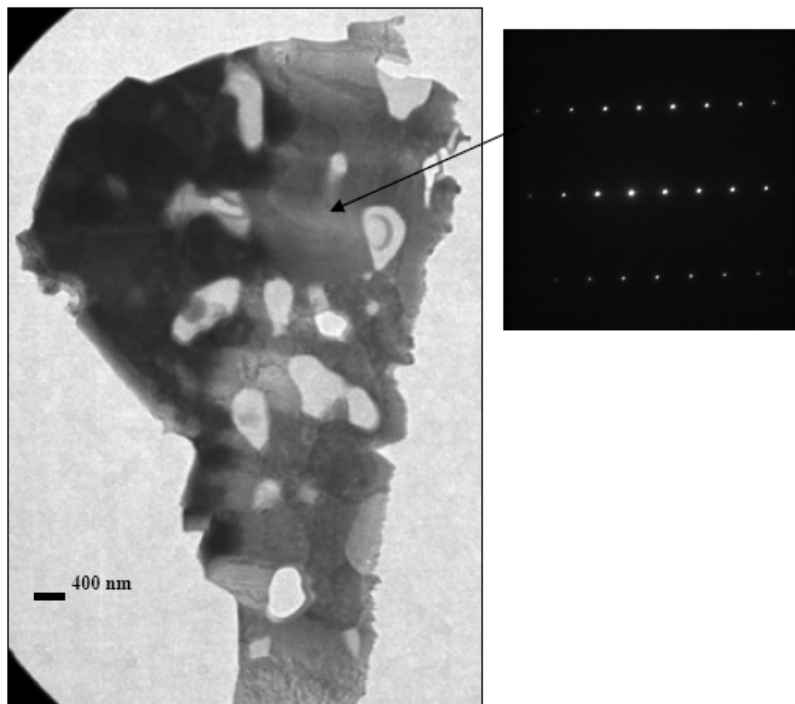


Figure 9 : Echantillon de Pen Ar Ran recuit à 1300°C. et cliché de diffraction des électrons de l'uraninite.



Aucun nodule de plomb n'a été observé ici. Le plomb n'est pas non plus détecté par analyses EDX. La figure 10 montre un spectre élémentaire de la matrice composée de U et O ainsi qu'un spectre mesuré au sein des cavités.

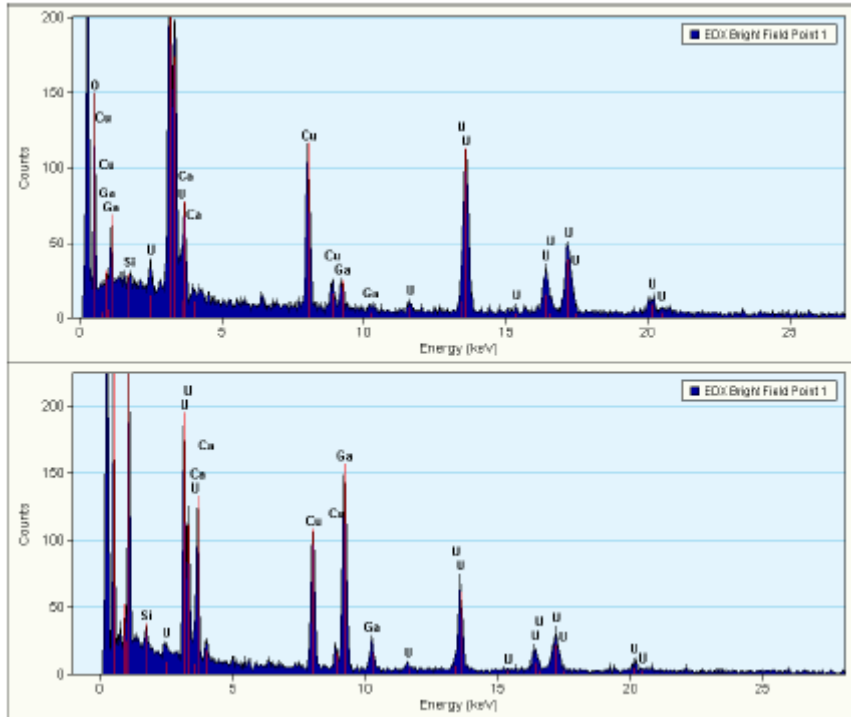


Figure 10 : Spectre EDX uraninite et cavité après recuit à 1400°C.

L'analyse globale de désorption couplée aux caractérisations par MET montrent donc qu'un traitement thermique à 1300°C pendant 45 minutes conduit à un relâchement total de l'hélium occlus. A l'issue de cette extraction il reste la trace des cavités dans lesquelles était retenu l'hélium. C'est lors de la préparation de lames minces pour l'analyse que se produit leur remplissage en gallium (figures 9 et 10).

La concentration d'hélium piégé dans les bulles représente de 1% à 1,5% atomiques de l'hélium généré, soit environ  $1,9 \cdot 10^{19} \text{ He} \cdot \text{g}^{-1}$  d'après les mesures de désorption à haute température.

Ces bulles coalescent sous l'effet de la température jusqu'à atteindre une taille et une concentration limite conduisant à leur vidange. Des microfissurations apparaissent sur le pourtour des bulles après relâchement total. La taille limite maximum des bulles avant relâchement est de l'ordre de 600 nm de diamètre, pour des recuits réalisés sous vide à une température de 1300°C. On note une forte dispersion dans la taille de ces bulles qui traduit également une variation de leur concentration en hélium.

Selon la modélisation dont le principe est présenté dans [27], la pression minimale de rupture des bulles les plus grosses serait donc de 4,5 MPa. Cette valeur conduit, par

résolution de l'équation d'état de Van der Waals, a une concentration maximale inférieure à  $4,3 \cdot 10^9$  at He/bulle.

Pour les bulles de plus petites tailles qui se révèlent également vidées après recuit à  $1300^\circ\text{C}$ , l'hypothèse la plus probable est celle d'une concentration plus importante d'hélium au sein de ces bulles par coalescence de bulles proches dans des amas par exemple. En effet certaines bulles sont piégées par des défauts qui apparaissent mobiles à  $1000^\circ\text{C}$  et peuvent donc coalescer plus rapidement à plus basse température.

Le tableau 2 présente un bilan des pressions de rupture, volume atomique et concentration d'hélium dans les bulles en supposant un relâchement à  $1300^\circ\text{C}$  et une population homogène de bulles (taille, concentration en He). A température ambiante les bulles sont immobiles et faiblement pressurisées.

Le nombre et la pressurisation des bulles à température ambiante pourraient également être évalués par analyse d'image, à partir des observations MET.

Tableau 2 : bilan des évolutions des bulles dans les uraninites avant et après traitements thermiques.

T	1300°C			T	50°C
Bubble size (nm)	50	100	300		1
Pression fail (Mpa)	26.7	13.4	4.45		1.67E+03
Vat (m3)	2.29E-29	2.47E-29	2.60E-29		8.90E-29
He at. /bubble	2.29E+07	1.69E+08	4.35E+09		4.71E+01
bubbles /m3	5.30E+18	7.00E+17	2.80E+16		2.00E+24

### 4.3. Extrapolations aux cas des combustibles usés

Pour une quantité totale d'hélium produite d'environ  $8,5 \cdot 10^{20}$  at.g<sup>-1</sup>, les uraninites de Pen Ar Ran montrent au-delà d'un fort relâchement naturel, deux localisations possibles de l'hélium :

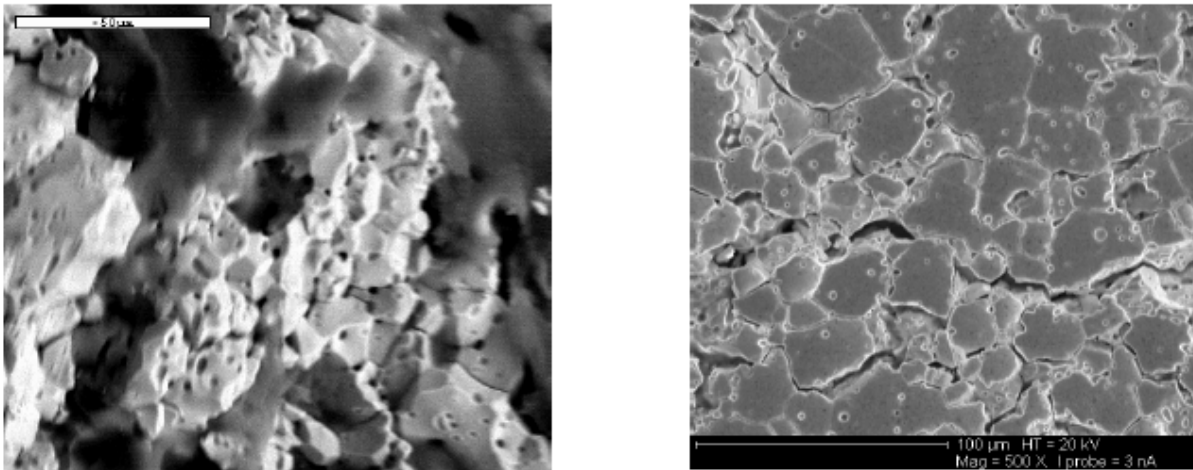
- la première dans la matrice (hélium solubilisé ou défauts lacunaires) dont la concentration moyenne est de  $6,4 \cdot 10^{18}$  Heg<sup>-1</sup>,
- la seconde dans des bulles de taille nanométrique dont la concentration totale est de l'ordre de  $1,9 \cdot 10^{19}$  at.g<sup>-1</sup>.

Le tableau 3 permet de faire une comparaison avec la production d'hélium dans des combustibles usés durant leur stockage. Une telle production totale d'hélium pourra être atteinte uniquement dans le cas des combustibles MOX et ce sur des durées importantes supérieures à 50 000 de stockage. Cette concentration d'hélium est néanmoins présente dans les amas Pu des combustibles MOX en moins de 5000 ans de stockage.

Tableau 3 : Evolution de la production d'hélium dans les combustibles durant le stockage.

Cooling time (years)	Mean He quantity (at.g <sup>-1</sup> )		
	UOX	MOX	Amas Pu
5			4.2 10 <sup>18</sup>
10	1.5x10 <sup>18</sup>	5.0 10 <sup>18</sup>	8 10 <sup>18</sup>
50			2.4 10 <sup>19</sup>
100	2.9 10 <sup>18</sup>	1.2 10 <sup>19</sup>	
1000	7.0 10 <sup>18</sup>	3.7 10 <sup>19</sup>	
5000	1.2 10 <sup>19</sup>	6. 10 <sup>19</sup>	1.1 10 <sup>20</sup>
10000	1.4 10 <sup>19</sup>	7.7 10 <sup>19</sup>	
50000	2.5 10 <sup>19</sup>	1.2 10 <sup>20</sup>	

Par contre la concentration maximum d'hélium analysée dans la matrice (6,4. 10<sup>18</sup> .g<sup>-1</sup>), si elle est considérée comme limite de solubilité, sera très rapidement atteinte : en 1000 ans pour un combustible UOX 47,5 GWj.t<sub>MLi</sub> mais seulement en une vingtaine d'années pour un combustible MOX 47,5 GW.j.t<sub>MLi</sub>(figure 11).

Figure 11 : Image MEB d'échantillons de <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> conservés 30 ans (d'après [28]).

Pour les amas Pu ces phénomènes sont accrus. Des bulles se formeraient alors très tôt et en grande quantité. Dans les conditions thermiques d'un entreposage ou d'un stockage, ces défauts et donc les bulles sont extrêmement peu mobiles. Toutefois, leur proximité et les valeurs de diffusion dans la matrice UO<sub>2</sub> permettent de prévoir une augmentation de leur concentration en hélium. Si leur pression interne peut atteindre les conditions de rupture (tableau 2) l'hélium sera relâché via les surfaces libres. La forte porosité présente dans les amas Pu et le RIM est également à prendre en compte. En effet les pores constituent des pièges potentiels pour l'hélium qui ne pourra être relâché ou remis en solution qu'en présence d'une forte concentration de gaz et/ou à températures très

élevées. Ces mécanismes sont décrits dans [20]. Les deux scénarii, la rétention importante d'hélium dans des pores et le relâchement rapide, restent donc encore envisageables. Un paramètre important concerne alors la forte mobilité de l'hélium constaté à basse température.

Si elle est caractéristique des uraninites du fait de leur composition chimique, la formation et la pressurisation de bulles à basse température serait alors très probable sur combustibles usés et a fortiori dans les amas Pu. Dans des  $\text{UO}_2$  dopés à 10% massiques en  $^{238}\text{PuO}_2$ , les mesures de relâchement d'hélium et les analyses MET présentées dans [28] montrent que, pour une dose intégrée inférieure à  $3,0 \cdot 10^{18} \text{ } \alpha/\text{g}$ , l'hélium reste essentiellement piégé dans le grain, dans lequel apparaissent déjà des bulles nanométriques. La limite de solubilité apparente serait légèrement inférieure dans ces échantillons plus faiblement endommagés que les uraninites.

Mais à température ambiante, en présence d'une forte activité  $\alpha$  instantanée, la mobilité de l'hélium peut être également importante. Cela a été constaté par exemple sur des échantillons frittés de  $^{238}\text{PuO}_2$  ([2], [29]) avec une décohérence systématique des grains qui apparaît en moins de 30 ans, comme le montre la figure 10. L'hélium produit en grande quantité durant cette période (environ  $4,5 \cdot 10^{20} \text{ } \alpha/\text{g}$ ) apparaît comme étant le principal responsable de cet endommagement aux joints de grains, probablement par accumulation et coalescence de bulles. Le mécanisme invoqué est un mécanisme de diffusion purement athermique induit par l'activité instantanée alpha. Il se traduit par un coefficient de diffusion proportionnel à l'activité instantanée volumique ([11]).

## 5. Conclusions et perspectives

Ces travaux confirment et complètent l'observation de la présence de bulles d'hélium dans les oxydes d'uranium naturels, phénomène qui a été signalé en particulier dans [30] et [31]. Une conclusion importante de cette étude concerne la mise en évidence de deux localisations possibles de la faible proportion d'hélium resté occlus dans la matrice. Les traitements thermiques sous vide jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  de ces oxydes de Pen Ar Ran ont provoqué un relâchement rapide d'une fraction de l'hélium piégé dans les défauts lacunaires et une coalescence des petites bulles d'hélium, regroupées initialement en amas ou chapelets. Leur croissance permet d'atteindre des tailles moyennes de l'ordre de 20 nm. La vidange des bulles n'est possible que pour des températures plus élevées, voisines de  $1300^\circ\text{C}$ .

Les expérimentations complémentaires de diffusion basées sur des paliers de température de 1000°C plus long confirment ce mécanisme de relâchement ainsi que les deux localisations déterminées pour l'hélium.

Les nodules de plomb sont toujours présents avant et après recuit dans l'oxyde d'uranium de Pen Ar Ran. Ils ne semblent pas mobiles aux températures appliquées.

Les mécanismes régissant la forte mobilité de l'hélium à basse température font l'objet de compléments d'études et analyses, prenant en compte l'oxydation des uraninites et leur importante concentration en plomb. Néanmoins les données obtenues ici permettent des analogies avec les combustibles usés, en termes de limite de solubilité apparente et de formation et comportement des bulles. Les concentrations d'hélium correspondant à ces deux derniers paramètres seront très rapidement atteintes dans des combustibles usés de type MOX et a fortiori dans les amas Pu.

En supposant une mobilité plus faible de l'hélium à basse température dans les combustibles, la formation d'une grande quantité de bulles est prévisible, se traduisant à terme par une pressurisation et/ou coalescence du fait de leur proximité.

Ce protocole d'étude sera maintenant appliqué à des échantillons plus anciens, pour permettre d'une part de confirmer et compléter les données sur la solubilité apparente et les mécanismes de formation et de vidange des bulles et d'autre part, grâce à des échantillons provenant d'Oklo (Gabon) d'évaluer si les dégâts générés initialement pendant la période de criticité ont un impact notable sur le devenir de l'hélium. Des échantillons très anciens cristallisés il y a environ 2 milliards d'années apporteront, grâce à ces travaux, des compléments de réponse sur l'évolution de la population de tailles de bulles en présence d'une très forte dose intégrée  $\alpha$ .

#### **Remerciements :**

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme de recherches financé par le CEA (T. Lieven, C. Ferry) et EDF (J.M. Gras).

Les auteurs remercient sincèrement Wahib Saikali du CP2M à l'université P. Cézanne de Marseille pour la qualité des analyses par MET qu'il a réalisé.

## Références

- [1] : Jegou C., Peugeot S., Broudic V., Roudil D., Deschanel X, Bart J.M., JNM 326, 2004, p. 144-155
- [2] : Ferry C, Poinssot C, Cappelaere C, Desgranges L, Jegou C, Miserque F, Piron JP, Roudil D, Gras JM, (2006) Journal of Nuclear Materials 352 (1-3): p. 246-253
- [3] : Roudil D, Jegou C, Broudic V, Muzeau B, Peugeot S., Deschanel X. 2007, JNM 362, 411- 415
- [4] : Roudil D., Jegou C., Deschanel X., Peugeot S., Raepsaet C, Gallien J.P., Broudic V. (2005) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. v. 932, p 529-536
- [5] : C. Ronchi, J.P. Hiernaut, Journal of Nuclear Materials 325, 2004, p. 1-12.
- [6] : VV Rondinella, Hj Matzke, J. Cobos, T. Wiss, 1999, Mat. Res. Symp. Proc. Vol 556
- [7] : Guilbert S, Sauvage T, Erranli H, Desgradin P, Blondiaux G, Corbel C, Piron J.P., JNM 321 (2003), p. 121-128
- [8] : Guilbert S., Sauvage T., Garcia Ph., Carlot G., Barthe M-F, Desgradin P., Blondiaux G., Corbel C., Piron J.P, 2004, J.N.M., 327, p. 88-96
- [9] : Roudil, D., Deschanel, X, Trocellier, P., Jégou, C., Peugeot, S., et Bart, J.M., 2004, Journal of Nuclear Materials, v. 325, p. 148-158.
- [10] : Ferry C, Lovera P., Poinssot C. Garcia P., 2005, Journal of nuclear materials 346, p48-55
- [11] : P. Lovera, C. Ferry, C. Poinssot, L. Johnson. "Synthesis report on the relevant diffusion coefficients of fission products and helium in spent nuclear fuels", CEA-Report (2003)- personal communication
- [12] : Reiners, P.W., and Farley, K.A., 1999, Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 63, p. 3845-3859.
- [13] : Farley, K.A., 2000, Journal of Geophysical Research, v. 105, p. 2903-2914
- [14] : Pik, R. and Marty, B., 1999, (U+Th)/He thermochronometry : extension of the method to more U-bearing minerals: EOS transactions, AGU, 1999 Fall Meeting, v. 80, 46, p. 1169
- [15] : Satoshi Utsunomiya, Rodney C. Ewing, Lu-Min Wang, Earth and Planetary science, Letters 240, 2005, p. 521-528
- [16] : Lena Z. Evins, Keld A. Jensen, Rodney C. Ewing; Geochimica and Cosmochimica Acta, 2005, v. 69 n°6, p. 1589-1606
- [17] : Bonhoure J., Cuney M., 2005, Analyses in situ des Terres Rares et datation isotopique U-Pb des oxydes d'uranium du gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France) : personal communication.
- [18] : Cuney, M., Pik R., Gauthier Lafaye F., Roudil D., 2006, « Etude de la diffusion de l'hélium dans les oxydes d'uranium ». Note CEA - personal communication
- [19] : Cathelineau M., Cuney M., Leroy J., Lhote F., Nguyen C.T., Pagel M. Et Poty B., 1982, Caractères minéralogiques des pechblendes de la province hercynienne d'Europe. Comparaison avec les oxydes d'uranium du protérozoïque de différents gisements d'Amérique du Nord, d'Afrique et d'Australie. In "Vein type and similar uranium deposits in rocks younger than Proterozoic" Proc. Symp. Lisbon, 1979, IAEA, Vienna Edit., p.159-177.
- [20] : P. Holliger, 1992, SIMS isotope analysis of U and Pb in uranium oxides : Geological and nuclear applications, in SIMS VIII, ed. J. Wiley and sons, p 719-721
- [21] : H. Fetching, S. Kalbitzer, (1966) "Diffusion of argon in potassium-bearing solids", in Potassium-Argon Dating, O. Schaeffer, ed.
- [22] : Hj. Matske, 1980, Radiation Effects, v. 53, p 219-242.
- [23] : Hj. Matzke, 1983, Journal of Nuclear Materials 114, p. 121-135
- [24] : Angelini, 1970, « Helium release from  $^{238}\text{PuO}_2$  microspheres », ORNL-4507
- [25] : Martin Reich, Rodney C. Ewing, Todd A. Ehlers, Udo Becker, Geochimica and cosmochimica acta 71 2007, p. 3119-3130
- [26] : Ruffe F., Olander D.R., Pigford T.H., 1965, Nucl. Sci. and Eng., 233, p. 335-338.
- [27] : C. Ferry, J.P. Piron, 2006, « Effet de l'accumulation d'hélium sur la microstructure du combustible utilisé en conditions d'entreposage et de stockage : Etat de l'art et premières évaluations » Rapport CEA, personal communication.
- [28] : Rondinella; 2000, Mass and Charge Transport in Inorganic Materials, p 499-506

[29] : Roudil D, Deschanel X, Desir M., Nivet P., Caraballo R. , Boubals J.M., Bojat M., 2005, « Etat physique des sources de  $^{238}\text{PuO}_2$  après 30 ans de stockage », personal communication.

[30] : J.P. Stout, G.R. Lumpkin, R.C. Ewing, Y. Eyal, 1988, Material Research Society proceeding, 112, 495

[31] : Finch R., Murakami T. ,1999, Systematics and parageneses of uranium minerals. Reviews in Mineralogy, v. 38, Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, p. 91-179





---

# **SYNTHESE ET CONCLUSION**

---



## GEOCHIMIE DES ELEMENTS DE TERRES RARES ET DU PLOMB DANS LES OXYDES D'URANIUM NATURELS

### SYNTHESE ET CONCLUSION

La distribution des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels (uraninite et pechblende) résulte de processus chimiques (concentration initiale des éléments dans les roches sources ou percolées par les fluides, nature des complexants dans la solution minéralisante, contrôles chimiques cristallins induits par la structure de l'oxyde d'uranium, pH ...) et physiques (température, désintégration radioactive, fracturation permettant la circulation de fluides au sein de ces fractures, et ainsi des transferts d'éléments vers l'extérieur ou au sein de l'oxyde d'uranium ...) qui sont survenus durant l'histoire géologique de ces minéraux.

#### **1. Fractionnements roches/fluides initiaux des éléments de terres rares**

Les éléments de terres rares dans la plupart des roches sont principalement concentrées dans certains minéraux accessoires tels que zircon et monazite, mais peuvent être présents en concentration plus faible dans les minéraux essentielles et dans les verres des roches volcaniques. Lors d'une interaction avec des fluides les éléments de terres rares peuvent être libérées et transportées simultanément avec des éléments métalliques et se déposer avec les minéraux des gisements, avec des concentrations et des fractionnements très variables par rapport aux teneurs des roches percolées. Par exemple pour les gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques, les grès constituent une des sources potentielles des éléments de terres rares. Il a été estimé sur le gisement de McArthur River (Canada) qu'un lessivage d'1 km<sup>3</sup> de grès, présentant des spectres appauvris en éléments de terres rares lourdes intermédiaires, suffirait à produire les teneurs en Dy contenues dans un gisement de 200 000 t de minerai à 20% poids d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (soit ~300 t de Dy) (Kister, 2003 thèse).

Le type d'altération des roches encaissantes et des minéraux accessoires qu'elles contiennent va en général dépendre de deux principaux facteurs :

- la présence de fractures dans la roche, qui va permettre la circulation des fluides hydrothermaux.

- les caractéristiques physico-chimiques des fluides : composition, nature des complexants, pH, température, fugacité d'oxygène, ...

Des épisodes plus tardifs de circulation de fluides, dus à une activité tectonique, vont venir perturber la géochimie primaire des dépôts initiaux. Ces événements sont notamment responsables de la réouverture des systèmes isotopiques U-Pb des oxydes d'uranium. Dans cette étude, la complexité plus ou moins grande des systèmes et l'âge de ces événements ont pu être déterminé tout d'abord par l'analyse pétrographique et chimique des éléments majeurs qui permet de reconnaître les phases recristallisées et non de dépôt primaire, et ensuite par la mesure de la composition isotopique des phases uranifères précédemment identifiées.

## **2. Contrôle cristallographique sur l'incorporation des éléments de terres rares**

Les éléments de terres rares lourdes intermédiaires (Nd à Ho avec des rayons ioniques de 1,0 à 0,89 Å) qui ont un rayon ionique équivalent à celui de l'uranium tétravalent en environnement octaédrique (1 Å), le cas le plus commun, devraient être incorporées de manière préférentielle dans la structure de l'uraninite. Ce contrôle cristallochimique sur l'incorporation des éléments de terres rares est observé en général dans le cas des oxydes d'uranium naturels des gisements associés aux discordances. Les spectres des éléments de terres rares de ces oxydes d'uranium ont des spectres en forme de cloches le plus généralement centrées sur gadolinium, terbium et dysprosium (parfois terbium, dysprosium et holmium pour Nabarlek) qui ont respectivement des rayons ioniques de 0,94, 0,92, 0,91 et 0,89 Å, et avec des abondances décroissant plus ou moins rapidement selon les gisements vers les éléments de terres rares légères et lourdes. La décroissance vers les éléments de terres rares légères (si l'on fait abstraction des domaines altérés) est beaucoup plus rapide (jusqu'à 3 ordres de grandeur pour Sue) que celle des éléments de terres rares lourdes (généralement d'environ un ordre de grandeur seulement), en cohérence avec la différence plus importante des valeurs du rayon ionique ( $R_I$ ) des éléments de terres rares les plus légères par rapport à celle de l'uranium tétravalent et des éléments de terres rares les plus lourdes :  $\Delta(La_{R_I}-U_{R_I}) = 0,16$  tandis que  $\Delta(Yb_{R_I}-U_{R_I}) = 0,015$  ; Le lutétium n'est pas pris en compte pour les éléments de terres rares lourdes du fait de son comportement parfois anomalique, probablement en raison de son dosage moins précis en sonde ionique du fait de ses très faible concentrations.

La manière la plus simple d'expliquer un contrôle majeur du fractionnement des éléments de terres rares par les paramètres cristallochimiques de l'oxyde d'uranium pourrait être une absence ou un très faible fractionnement initial des éléments de terres rares dans les solutions fortement chlorurées, qui sont les fluides typiquement associés au transport de l'uranium dans les minéralisations uranifères de type discordance (Derome *et al.*, 2003 ; 2005). Toutefois l'anomalie en europium, plus ou moins importante et caractéristique de toutes les roches environnant les gisements associés aux discordances (grès du bassin et métasédiments et roches ignées du socle), tend à être conservée.

D'autres oxydes d'uranium appartenant à d'autres types de gisement tendent à avoir des spectres en cloches, bien que cette forme soit moins caractéristique que pour les gisements de type discordance, mais elle montre le rôle du facteur cristallochimique au travers d'autres contrôles du fractionnement des éléments de terres rares. Il s'agit des oxydes d'uranium de :

- **Kawanga (Zambie)**, avec une décroissance moins importante des éléments de terres rares légères et lourdes à partir du sommet de la cloche. Ce type d'oxyde d'uranium est également déposé à partir de saumures chlorurées encore plus concentrées que celle des oxydes d'uranium de type discordance, car les températures des fluides dérivant également d'évaporites sont plus élevées : 350 à 400°C pour Kawanga contre 140 à 200°C pour les discordances. La température plus élevée de cristallisation des uraninites de Kawanga a pu conduire à une décroissance des coefficients de fractionnement des éléments de terres rares les plus légères et les plus lourdes, du fait d'une plus grande dilatation de la structure de l'oxyde d'uranium. Ceci également est suggéré par les faibles fractionnements globaux des spectres des éléments de terres rares pour les oxydes d'uranium cristallisés dans des conditions magmatiques (Rössing par exemple).

- **Monts Otish (Québec)**, dont les spectres montrent à la différence de Kawanga une décroissance assez importante des éléments de terres rares légères et lourdes à partir du sommet de la cloche, associée à une très forte anomalie négative en europium (près d'un ordre de grandeur). Ces uraninites ont une origine magmatique de haute température et la cristallisation des plagioclases a préférentiellement piégé l'europium, et sont également associées à des saumures chlorurées. Les abondances totales élevées des éléments de terres rares sont caractéristiques des gisements de type intrusif et la cristallisation fractionnée du liquide magmatique peut être à l'origine d'un fractionnement important des éléments de terres rares les uns par rapport aux autres.

- **Mistamisk (Canada)**, qui présente une forme de cloche très marquée de ses spectres des éléments de terres rares, par rapport aux spectres de Kawanga, avec forte

anomalie négative en europium (près d'un demi ordre de grandeur). La croissance des teneurs en éléments de terres rares légères est très importante : de plus d'un ordre de grandeur de La à Sm, et de la même manière la décroissance des éléments de terres rares lourdes est de presque un ordre de grandeur à partir du sommet de la cloche jusqu'à Lu. Ce gisement est associé à une albitisation syn-métamorphique et à des saumures chlorurées, les abondances des éléments de terres rares des uraninites peuvent être liées à leur fractionnement dans le fluide minéralisateur de haute température.

- **Rössing**, avec un fractionnement très faible sauf pour les éléments de terres rares les plus légères et les plus lourdes, ainsi qu'une forte anomalie négative en Eu (près d'un ordre de grandeur). Rössing est un gisement à minéralisations intragranitiques disséminées de haute température, et les abondances totales élevées des éléments de terres rares de ces oxydes d'uranium (comme pour les Monts Otish) sont typiques des gisements de type intrusif : ce qui est observé à Kawanga. La cristallisation des oxydes d'uranium dans des conditions magmatiques pourrait être à l'origine des faibles fractionnements globaux des spectres des éléments de terres rares.

- **Sarkijärvi (Finlande)**, mais une anomalie en uranium très prononcée et un effet tétrade de type M important modifient sensiblement l'allure régulière du spectre en cloche. Cependant, comme il s'agit d'un échantillon de boulder, il n'est pas possible de discuter l'influence de leur environnement de dépôt. L'effet tétrade de type M est probablement à relier à un enrichissement en éléments de terres rares légères due à l'altération notable de cet oxyde d'uranium, car il provient de la surface. La forte anomalie en europium évoque celle observée dans les faciès les plus fractionnés, les plus apicaux et les plus riches en uranium du complexe plutonique de Wiborg localisé à proximité de ces indices (Vaasjoki *et al.*, 1991 ; Eelo et Korja, 1993 ; Belyaev *et al.*, 1998). Il est toutefois intéressant de signaler que ce type de spectre se rapproche par son allure en cloche et ses fortes teneurs en éléments de terres rares ( $10^4$  à  $10^5$  fois les chondrites) de celui des gisements de type discordance, et que ces minéralisations peuvent correspondre à des gisements de ce type localisés dans le socle et reliés à un bassin sus-jacent (extension des bassins de Pasha Ladoga et de Stakunta) actuellement érodés.

Par contre les oxydes d'uranium du gisement de Karkou (Pasha Ladoga, Karélie, Russie), bien que localisés dans un bassin silicoclastique rouge, mésoprotérozoïque et intracontinental et ayant une localisation des minéralisations au voisinage de la discordance en relation avec des formations graphiteuses, présentent des spectres très différents de ceux des gisements de type discordance. Cette différence, dans des conditions d'environnement voisines de celles des oxydes d'uranium associés aux bassins de

l'Athabasca et de Komolgie, indique des fluides de compositions différentes ayant des capacités de complexation différentes de celles des saumures des bassins précédents.

### 3. La chimie des oxydes d'uranium comme marqueur de la source

Dans certains gisements l'héritage des roches encaissantes semble avoir exercé un contrôle prédominant sur le fractionnement des éléments de terres rares dans la solution, et sans modification notable de ce fractionnement lors du dépôt des oxydes d'uranium, avec des spectres des oxydes dont les fractionnements sont comparables avec ceux des roches encaissantes, mais cependant avec très souvent un enrichissement en éléments de terres rares totales.

Une des marques de l'héritage des roches sources ou encaissantes est certainement l'anomalie en europium préservée à différents degrés dans la plupart des spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium.

Les roches sources ou encaissantes des gisements d'uranium sont le plus souvent des roches magmatiques acides ou des roches sédimentaires métamorphisées ou non, avec des spectres des éléments de terres rares montrant un fractionnement régulier avec une décroissance des abondances normalisées depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux éléments de terres rares lourdes, avec des variations de la pente de fractionnement et une anomalie en europium modérée. Les oxydes d'uranium présentant les spectres des éléments de terres rares le plus proches de ces roches sont ceux des gisements d'uranium de type filonien. Dans le cas du **gisement de type filonien intragranitique** de Kruth, le spectre des éléments de terres rares présente le même fractionnement global que celui du leucogranite qui l'encaisse (Fig. 69), mais avec un enrichissement de six ordres de grandeur. Des fluides acides altèrent le granite et déstabilisent les minéraux accessoires (titanite, allanite, uranothorite  $\pm$  uraninite), communément riches en éléments de terres rares, permettant l'enrichissement important observé dans les oxydes d'uranium déposés (Pagel, 1981).

Cependant, dans d'autres **gisements d'uranium intra-granitiques** (comme ceux du Portugal), les spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium sont très différents de celui du granite encaissant, avec un fort enrichissement depuis La jusqu'à Eu, suivi d'une décroissance régulière jusqu'à Lu (Fig. 69). La présence de xénotime ( $YPO_4$ ) dans le granite aurait joué un rôle important (il contient des quantités importantes de éléments de terres rares lourdes : Er et Yb, mais pas de légères) selon Pagel *et al.*, (1987).

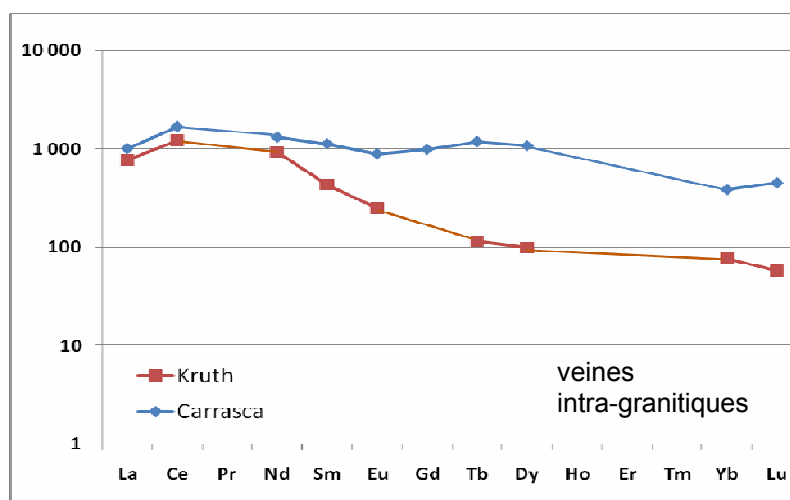


Figure 69 : Spectre normalisé aux Chondrites de éléments de terres rares (en ppm) dans des uraninite-pechblende des gisements intra-granitiques de Kruth (France) et de Carrasca (Portugal) (Pagel *et al.*, 1987).

Les oxydes d'uranium des gisements filoniens d'uranium de l'Erzgebirge (Schlema), bien qu'associés à des granites de même nature minéralogique et géochimique et de même âge que les gisements filonien du Limousin (Margnac, Fanay ...) et formés à partir de fluides hydrothermaux de température et de composition voisine (Golubev *et al.*, 2002), sont encaissés dans des roches métamorphiques les environnant, et montrent des spectres très différents avec des teneurs extrêmement basses en éléments de terres rares et des fractionnements très différents de ceux des roches encaissantes.

Les teneurs extrêmement basses en éléments de terres rares ne peuvent refléter que les très faibles capacités de complexation de ces éléments par les fluides hydrothermaux. Les fractionnements en cuvette des éléments de terres rares légères et dans une moindre mesure des éléments de terres rares lourdes sont très différents de ceux des autres gisements filoniens et des roches encaissantes.

Les spectres de pechblende issue de **gisements intra-métamorphiques** associés à de l'albitisation sont difficiles à interpréter (Pagel *et al.*, 1987). Cependant des anomalies positives ou négatives en Eu sont observables et liées à la présence plus ou moins importante de feldspaths qui sont des pièges à Eu.

L'influence de l'encaissant sur les spectres des éléments de terres rares a notamment été mis en évidence lors de l'étude de la caldeira de Streltsovkoje (Aleshin *et al.*, publication en court). Les spectres des éléments de terres rares de pechblendes, de roches encaissantes (trachybasaltes, trachydacites, et granites) ainsi que de calcites et fluorites post-minéralisation ont été étudiés. Les spectres sont très différents entre les oxydes d'uranium et les roches encaissantes, avec en particulier des abondances en éléments de



terres rares supérieures d'un ordre de grandeur pour les pechblendes. Ces roches encaissantes sont enrichies en éléments de terres rares légères et appauvries en lourdes, mais avec une pente plus forte pour les basaltes, auquel s'ajoute pour les roches magmatiques acides –granites et dacites- une anomalie négative en Eu. En comparaison, les spectres des pechblendes montrent une forme caractéristique des gisements de type volcanique avec des abondances maximales pour Sm, Eu et Gd et un faible fractionnement. Les spectres des éléments de terres rares des calcites et fluorites montrent différentes influences suivant la provenance du fluide à l'origine de leur cristallisation : ainsi, si le fluide a pénétré par le corps minéralisé la forme du spectre conserve l'empreinte de la pechblende, alors que si le fluide a circulé par des basaltes stériles, la calcite hérite du modèle de spectre des éléments de terres rares des basaltes.

Enfin la signature des roches percolées par les fluides se retrouve également au niveau de certains autres éléments incorporés dans le réseau de l'oxyde d'uranium lors de sa cristallisation :

- Zr qui indique généralement une source de type verres volcaniques, le zirconium présent dans les verres étant facilement mobilisable dans les fluides hydrothermaux contrairement à celui localisé dans les cristaux de zircon. Cependant, il a aussi été observé des teneurs en Zr significatives dans des oxydes d'uranium en dehors de contextes volcaniques dans les gisements d'uranium associés à la métasomatose alcaline, comme celui de Zheltorechensk en Ukraine. Dans ce cas, la solubilité de Zr est favorisée par le caractère très alcalin des solutions hydrothermales.

- Ca, qui se trouve souvent à des teneurs de plusieurs pourcents dans les oxydes d'uranium de basse température et dont les teneurs les plus élevées sont observées dans des environnements riches en calcium.

Ainsi, les spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium des minéralisations uranifères héritent parfois d'une contribution plus ou moins prédominante de la signature en éléments de terres rares des roches encaissantes. Pour préserver un tel héritage, les complexes des éléments de terres rares présents en solution ne doivent pas avoir une sélectivité trop grande vis-à-vis des différents éléments de terres rares.

#### **4. L'effet de la température de cristallisation**

Cet effet a déjà été discuté en partie dans les paragraphes précédents. Les oxydes d'uranium (et de thorium) formés aux températures les plus élevées sont ceux cristallisant à partir de magmas (alaskites de Rössing, de Luhti, Sarkijärvi et des Otish) à des températures

de l'ordre de 700 à 750°C (conditions de la fusion partielle) et ceux associés à la métasomatose de marbres en contexte granulitique (800°C) pour les uranothorianites de Madagascar. Dans ces environnements deux effets de la température à laquelle cristallisent les oxydes d'uranium peuvent être relevés :

- un faible fractionnement global des spectres des éléments de terres rares, du fait de la température élevée le contrôle cristallogénétique de l'incorporation des éléments de terres rares devient moins déterminant du fait de la dilatation des paramètres du réseau cristallin,

- une très forte abondance globale des éléments de terres rares ( $\Sigma\text{REE}_{\text{Rössing}} = 4,9 \cdot 10^4$  ;  $\Sigma\text{REE}_{\text{Otish}} = 1,3 \cdot 10^4$  ;  $\Sigma\text{REE}_{\text{Sarkijärvi}} = 5,25 \cdot 10^4$  ;  $\Sigma\text{REE}_{\text{Madagascar}} = 8,51 \cdot 10^2$ ), qui peut être lié à une forte complexation globale de ces éléments du fait des hautes températures impliquées. De plus, le fractionnement des éléments de terres rares entre le fluide et l'oxyde d'uranium va être contrôlé principalement par les caractéristiques cristallogénétiques de l'oxyde d'uranium pour donner des spectres en forme de cloche sauf pour les oxydes d'U-Th de Madagascar qui présentent des spectres avec des abondances normalisées aux chondrites décroissantes des éléments de terres rares légères aux éléments de terres rares lourdes. Il a été montré que ce type de minéralisation se dépose à partir d'un fluide dans lequel le complexant dominant en solution est le fluor (Moine et al., 1985), alors que dans les autres exemples précédents les oxydes d'uranium cristallisent à partir d'un magma.

## 5. Effet de l'altération sur la distribution des éléments de terres rares

Les oxydes d'uranium altérés montrent généralement un enrichissement considérable en éléments de terres rares légères. Cet effet a particulièrement été observé dans les oxydes d'uranium des gisements de type discordance. Par exemple dans le gisement de Sue (Canada) la partie altérée de l'oxyde d'uranium montre un enrichissement x11 de ses teneurs en éléments de terres rares légères par rapport aux parties mieux préservées, ou encore dans les oxydes d'uranium du gisement de Shea Creek (Canada) qui lui présente un enrichissement d'environ 13 fois entre domaine altéré et domaine préservé.

Un effet tétrade de type W a été observé sur la première tétrade sur plusieurs spectres des éléments de terres rares d'oxydes d'uranium présentant des degrés d'altération plus moins importants et provenant de différents gisements (oxydes d'uranium de Karku, de type veine et de Shea Creek, de type discordance). L'importance de l'effet tétrade tend à croître avec l'importance de l'altération marquée par l'importance de l'enrichissement des éléments de terres rares légères de l'oxyde d'uranium. L'effet de la première tétrade  $\text{TE}_1$  pour ces gisements est de 2,51 pour Shea Creek (99-2, HAZ) et de 1,55 pour Karku (1001-

7b) : ces valeurs bien supérieures à 1 indiquent un effet tétrade marqué. Toutefois ces résultats sont à prendre avec précaution car le calcul de  $TE_1$  est adapté de celui de  $TE_{1,3}$  (qui détermine l'effet de la première plus la troisième tétrade).

Cet effet tétrade de type W serait l'empreinte du fluide minéralisateur ayant lessivé des roches granitiques : le fractionnement des éléments de terres rares dans le fluide va donc se retrouver dans les oxydes d'uranium et principalement au niveau des éléments de terres rares les plus légères, moins stables dans le réseau que les intermédiaires et les lourdes du fait de la taille de leurs rayons ioniques. (Takahashi *et al.*, 2002). Effectivement l'effet tétrade de type W n'est observé pour ces gisements précédemment cités qu'au niveau de la première tétrade, c'est-à-dire des éléments de terres rares les plus légères.

## **6. Effet de la nature et de la concentration des complexants en solution**

Différents paramètres interviennent dans la répartition des éléments de terres rares comme constituants en trace des oxydes d'uranium : la solubilité des minéraux de terres rares, la stabilité des complexes de terres rares aqueux, le fractionnement des éléments de terres rares dans les solutions hydrothermales et dans les fluides silicatés et carbonatés à hautes température et haute pression (Wood, 2003), et les conditions physico-chimiques lors du dépôt (P, T,  $fO_2$ , ...).

La modélisation thermodynamique permet de préciser le rôle de ces différents paramètres sur les fractionnements magma/uraninite ou fluide/uraninite pour les éléments de terres rares de ces processus.

La capacité des fluides hydrothermaux à transporter des éléments de terres rares en quantité est ainsi favorisée par un pH bas, des concentrations élevées de ligands très complexants, ou des températures élevées. Les ligands formant des complexes de terres rares peuvent être des carbonates, chlorures, fluorures, hydroxydes, phosphates et sulfures.

Un des exemples à partir desquels la nature des complexants en solution semble avoir un rôle majeur est celui des oxydes d'uranium des gisements associés au volcanisme. Les spectres ont des fractionnements très particuliers au niveau des éléments de terres rares légères avec un enrichissement très important en Nd, Sm et Eu, qui sont des éléments de terres rares ayant des rayons ioniques éloignés de ceux de U(IV) et qui sont très différents de ceux des roches encaissantes. Ces fractionnements très particuliers se retrouvent également dans les cristaux de fluorite et de carbonates associés à ce gisement. Le seul paramètre permettant d'expliquer l'incorporation préférentielle de Nd, Sm et Eu dans ces oxydes d'uranium est leur concentration anormalement élevée dans les solutions

hydrothermales en relation avec une complexation spécifique. Le complexant majeur dans les fluides de ce gisement est le fluor (Aleshin, 2007 *thèse*) libéré en particulier par l'altération des verres rhyolitiques qui ont des teneurs de plus de 2% poids dans les inclusions magmatiques, pour quelques centaines de ppm seulement dans les rhyolites altérés (Chabiron *et al.*, 2001).

Par ailleurs, les abondances importantes en éléments de terres rares des oxydes d'uranium des gisements de type discordance, et d'une manière plus générale avec les oxydes d'uranium précipitant à partir de saumures chlorurées (Mistamisk, Kawanga ...), résultent probablement de la forte complexation globale des éléments de terres rares, sans variation notable des fractionnements en légères et lourdes, du fait des concentrations en chlorures très élevées (4 à 6 moles % de chlorures) de ces fluides hydrothermaux. Le fractionnement fluide/oxyde d'uranium étant ensuite contrôlé de manière dominante par les caractéristiques cristalochimiques de l'oxyde d'uranium pour donner les spectres en forme de cloche.

La variation des concentrations en éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium depuis les générations les plus précoces jusqu'aux plus anciennes peut également refléter une variation de l'abondance des complexants des éléments de terres rares dans la solution. L'origine de ces variations est difficile à déterminer de manière précise. Les deux hypothèses envisageables à partir des modèles connus de dépôt des minéralisations sont : soit une dilution du fluide minéralisateur par mélange avec un autre fluide moins complexant, soit une variation de température au cours du dépôt.

Les études thermodynamiques menées dans le cadre de ce travail permettent déjà d'observer l'influence de la température, du pH et de la taille du rayon ionique des éléments de terres rares sur la formation de sesquioxides et de complexes de terres rares. Tout d'abord, les constantes d'équilibre des sesquioxides de terres rares diminuent (i.e. se rapprochent de zéro) avec la diminution du rayon ionique et l'augmentation de la température, ce qui signifie que l'incorporation des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium est favorisée aux hautes températures comme cela est observé dans les oxydes d'uranium naturels cristallisant à partir d'un magma (cf. paragraphe 4.1 de la partie 3). Par ailleurs, les calculs de spéciation montrent que les éléments de terres rares sont préférentiellement transportés en solution sous forme :  $\text{LnOH}^{2+}$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ , et de façon moindre  $\text{LnF}^{2+}$  (entre pH 2 et 7, de 100° à 300°C). La formation des complexes est favorisée par l'augmentation de la température car on observe une disparition des ions simples  $\text{Ln}^{3+}$  à 300°C.

La formation des sesquioxides de terres rares est facilité par les hautes températures, et est quasi impossible à 25°C (le  $\log(Q/K)$  est très négatif, cf. paragraphe 6 de la partie 3). L'équilibre est atteint ( $\log(Q/K) \sim 0$ ) à 300°C, pour un pH = 4-5 et pour les éléments de terres rares Dy à Lu (i.e. les plus petits rayons ioniques).

Enfin, les constantes d'équilibre ( $\log(K)$ ) de réaction de formation des solutions solides  $U_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ , calculées à 25°, 100° et 300°C et  $P_{sat}$ , augmentent avec la température, mais la fraction molaire de terres rares la plus haute ( $x = 0.2$ ) pour les éléments de terres rares intermédiaires et lourdes (de Sm à Lu à 25° et 100°C ; de Tb à Lu à 300°C), et pour la fraction molaire la plus basse ( $x = 0.05$ ) pour les éléments de terres rares légères.

## 7. Les spectres des éléments de terres rares comme guide d'exploration

Lors des premières phases de l'exploration des minéralisations uranifères peuvent être découvertes soit sous forme d'affleurements restreints dans des tranchées, soit dans des sondages, soit encore sous forme de boulders, sans qu'il soit possible de les attribuer à un modèle génétique bien défini du fait des informations limitées disponibles sur leur environnement. L'analyse des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium devrait maintenant permettre de reconnaître le type de gisement auquel on peut attribuer les minéralisations nouvellement découvertes. L'application est particulièrement remarquable pour les oxydes d'uranium des gisements associés aux discordances qui conservent leur signature à travers l'altération et les remobilisations, en particulier pour les éléments de terres rares intermédiaires et lourdes. Il reste toutefois des incertitudes importantes concernant plus spécialement les gisements d'uranium associés au volcanisme. Ce type de gisement a montré une grande diversité de fractionnement entre les différents gisements étudiés par rapport au plus grand gisement d'uranium du monde associé au volcanisme que représente Streltsovkoje. Cette diversité est sans doute le reflet de différences importantes dans les processus génétiques impliqués dans la formation de ces différents gisements qui n'ont pas encore été mise en évidence, et qui mériteraient donc d'être recherchées.

La distribution des éléments de terres rares dans les différents types de gisements d'uranium en fonction du fractionnement est synthétisée dans le graphique de la figure 70. Ce graphique représente les différents gisements étudiés en fonction de leur fractionnement des éléments de terres rares, il en ressort une discrimination relativement bonne des différents types de gisements. Se distinguent particulièrement les gisements de types : discordance, volcanique, filonien et intrusif. Les gisements liés à une albitisation et ceux à minéralisation disséminée sont également différenciables. Des traînes d'altération sont observables (flèches en pointillées) avec quasiment la même pente quelque soit le type de gisement. Certains points isolés montrent la limite de cette discrimination, néanmoins ce type

de graphique pourrait apporter une aide intéressante à la classification d'occurrences uranifères dont on ignorerait l'origine.

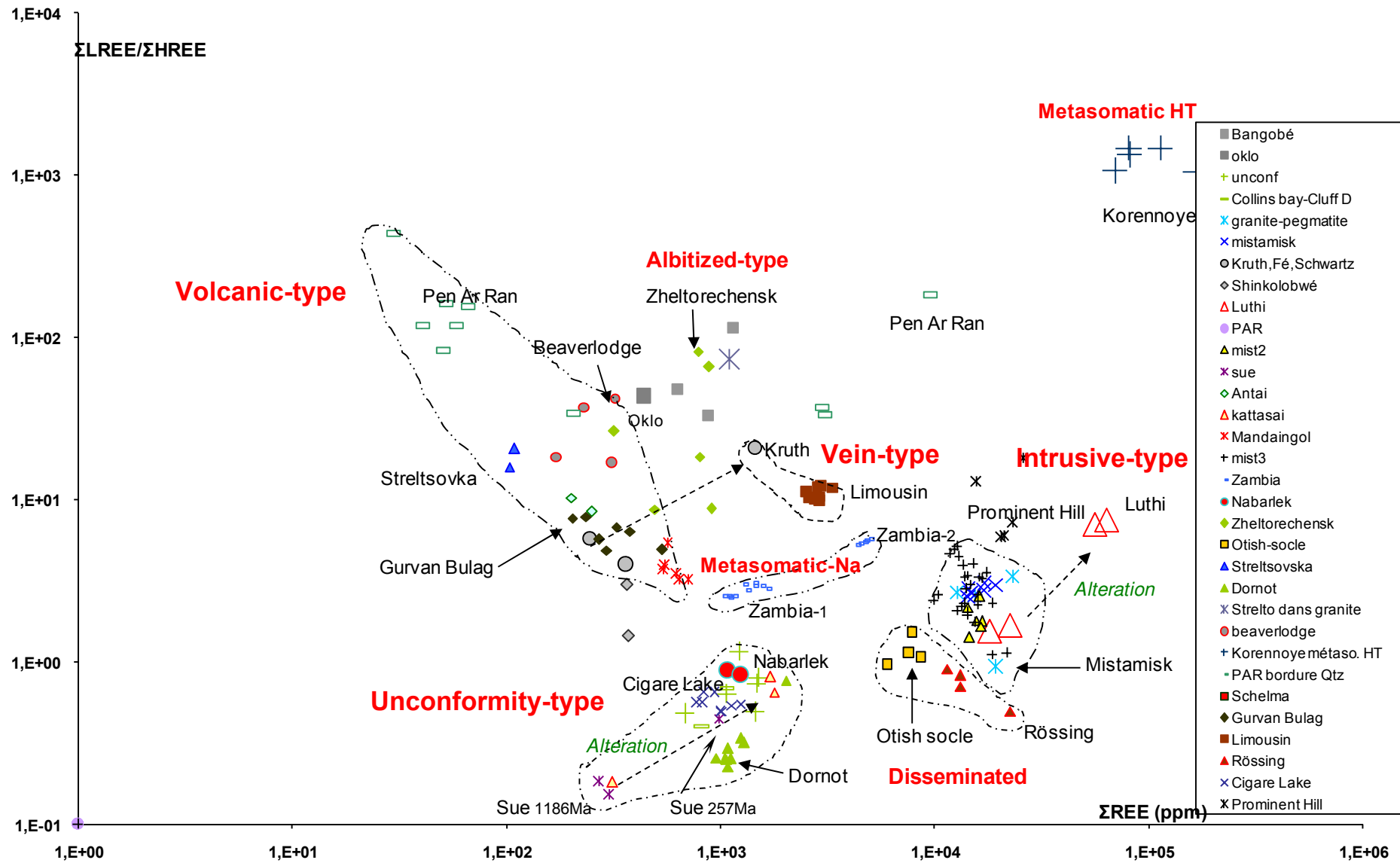


Figure 70 : Graphique présentant la distribution des éléments de terres rares dans les différents types de gisements d'uranium en fonction du fractionnement.





## 8. Conclusion

Il a été mis en évidence par ces travaux que la signature en éléments de terres rares des oxydes d'uranium permet généralement de caractériser le type génétique de minéralisation auquel appartient le gisement à quelques exceptions près. Ainsi, les gisements de **type discordance** ont une courbe de fractionnement des éléments de terres rares en forme de cloche centrée sur Tb – Yb. Une nuance est à apporter car d'autres types de gisements, associés à des saumures chlorurées de plus haute température que les discordances, ont des spectres en forme de cloche plus ou moins prononcée (Mistamisk, Kawanga, Otish ...). Le même phénomène s'observe pour certains gisements de cristallisation magmatique, ici encore de plus haute température que les discordances, comme celui de Rössing.

Les oxydes d'uranium des gisements de type **filonien** ont des spectres des éléments de terres rares présentant une décroissance depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes semblable à celui des granites qui les encaissent. Les gisements encaissés dans les roches métamorphiques au voisinage des granites, sur l'exemple de ceux de Schlema (Erzgebirge) de même nature, ont par contre des teneurs en éléments de terres rares nettement plus faibles. Les gisements associés à un **complexe bréchique de type IOCG**, illustrés ici par l'exemple de Prominent Hill (Australie), ont une très légère décroissance depuis les éléments de terres rares légères jusqu'aux lourdes : la forme de ces spectres rappelle les spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium des gisements filoniens intragranitiques.

Les oxydes d'uranium des gisements de **type volcanique**, sur l'exemple de la caldera de Streltsovkoïe, présentent de manière caractéristique des abondances en Sm, Eu et Gd d'un à deux ordres de grandeur plus grandes que celles des autres éléments de terres rares. Cependant, des spectres de même type ont été retrouvés de manière surprenante dans les gisements associés à la **métasomatose sodique** d'Ukraine et, par ailleurs, des spectres des éléments de terres rares très différents ont été obtenus sur des oxydes d'uranium provenant d'autres gisements associés à des caldeiras volcaniques, tels que celui de Dornot.

La signature en éléments de terres rares des oxydes d'uranium est donc contrôlée par un ensemble de paramètres : température, paramètres cristallogénétiques des oxydes d'uranium, nature et concentration des complexants en solution, nature des roches encaissantes, chacun de ces paramètres ayant une influence plus ou moins prédominante

dans les fractionnements résultants sur les spectres des oxydes d'uranium en fonction des types de gisements considérés. Une étude expérimentale des fractionnements serait toutefois nécessaire pour permettre une interprétation plus quantitative de ces données.

La signature en éléments de terres rares des oxydes d'uranium peut être utilisée en exploration pour la plupart des types de gisements étudiés dans ce mémoire, à quelques exceptions près, pour rattacher des échantillons isolés de leur contexte (boulders par exemple) aux grands types de gisements connus.

L'approche thermodynamique ébauchée dans ce travail ne permet pas d'apporter de contribution décisive à la définition des paramètres contrôlant les différents types de fractionnements observés. Il semble cependant d'après ces études que les hautes températures ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ) favorisent l'incorporation des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium, et que celles-ci formeraient préférentiellement dans les fluides minéralisateurs des complexes chlorurés, hydroxylés et dans une moindre mesure fluorés.

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alberman K.B., Anderson J.S.** (1969). The oxides of uranium. *J. Chem. Soc. (London), Part V*, pp. S303-311.
- Anders E., Grevesse N.** (1989). Abundances of the elements: meteoritic and solar: *Geochimica and Cosmochimica Acta. Vol.57*, pp. 197-214.
- Bandurkin G.A.** (1964). On the irregular property changes of rare-earth elements [in Russian], *Geokhimiya, vol.1*, pp. 3-15.
- Basson I.J., Greenway G.** (2004) The Rössing uranium deposit: a product of late-kinematic localization of uraniferous granites in the Central Zone of the Damara Orogen, Namibia. *Journal of African earthsciences, vol. 38*, pp. 413-435.
- Bau M.** (1991). Rare-earth elements mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of Europium. *Chem. Geol. 93*, pp. 219-230.
- Bau M.** (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol., Vol. 123*, pp. 323-333.
- Bau M.** (1999). Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, No 1*, pp. 67-77.
- Bayasgalan A., Jackson J., Ritz J-F., Carretier S.** (1999a) 'Forebergs', flower structures, and the development of large intra-continental strike-slip faults: the Gurvan Bogd fault system in Mongolia. *Journal of Structural Geology, vol. 21, Issue 10*, pp. 1285-1302.
- Belevtsev Ya.N., Batashov B.G., Koval V.B.** (1984) The Zholtye Vody uranium deposit and the iron ore deposits of Krivoi Rog. *Guide Book, XXVII I.C.G., Moscow*, 32 p.
- Belperio A., Freeman H.** (2004). Common geological characteristics of Prominent Hill and Olympic Dam – implications for iron oxide copper-gold exploration models. *Australian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin, vol. 6*, pp. 67-70, 72-75.
- Belyaev A.M., Bogdanov Y.B., Levchenkov O.A.** (1998). Petrogenesis of the bimodal rapakivi-related volcanites of the Island of Hoagland, 1.64 Ga Wiborg batholith, Russia: insights to petrogenesis. *International Field Conference: Proterozoic Granite System of the Penoken Terrane in Wisconsin, Madison, Wisconsin, USA*, pp. 139-140.
- Berman RM.** (1957). The role of lead and excess oxygen in uraninite. *Am. Mineral, Vol. 42*, pp. 705-731.
- Bonhoure J., Kister P., Cuney M., Deloule E.** (2007). Methodology for Rare Earth Element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research, vol.31, n°3*.
- Boulvais P., Fourcade S., Moine B., Gruau G., Cuney M.** (2000) Rare-earth elements distribution in granulite-facies marbles: a witness of fluid-rock interaction. *Lithos 53*, pp. 117-126.
- Bowden P.** (1985). The geochemistry and mineralization of alkaline ring complexes in Africa. *Journal of African Earth Sciences, vol. 3 (1-2)*, pp. 17-39.
- Bowles J.F.W.** (1990). Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses. *Chemical Geology, 83*, pp. 47-53.

- Braun J-J., Pagel M., Muller J-P., Bilong P., Michard A., Guillet B.** (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 54, pp. 781-795.
- Bruneton P.** (1993). Geological environment of the Cigar Lake uranium deposit. *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. 30, pp. 653-673.
- Carter D., Belperio T., Freeman H.** (2003) The discovery of the Prominent Hill copper-gold deposit, South Australia. *Proceedings NewGenGold 2003-Case Histories of Discovery*, pp. 102-116.
- Cathelineau M.** (1982) Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. *Mémoires*, 375 pp.
- Cathelineau M., Leroy J.** (1981). Reactions between uranium veins and their host rocks in Vendée and Limousin (France). *Mineralogical Magazine*, vol. 44, pp. 417-423.
- Cathelineau M., Cuney M., Leroy J., Lhote F., Nguyen C.T., Pagel M., Poty B.** (1982). Caractères minéralogiques des pechblendes de la province hercynienne d'Europe. Comparaison avec les oxydes d'uranium du protérozoïque de différents gisements d'Amérique du Nord, d'Afrique et d'Australie. In "Vein type and similar uranium deposits in rocks younger than Proterozoic" *Proc. Symp. Lisbon, 1979, IAEA*, pp. 159-177.
- Cathelineau M., Poty B.** (1987). U-Th-REE mobility in granitic environments at the hydrothermal stage. In "Metallogenesis of uranium deposits" *Proc. Symp. Vienna, 1989, IAEA*, pp. 63-77.
- Cathelineau M., Boiron M.-C., Holliger P., Poty B.** (1990). Metallogenesis of the French part of the Variscan orogen. Part II: Time-space relationship between U, Au and Sn-W ore deposition and geodynamic events-mineralogical and U-Pb data. *Tectonophysics*, vol. 177, pp. 59-79.
- Cavajani Y., Brouand M., Mathieu R.** (2005). Petrographic, lithogeochemical and metallographic study 9284, Finland. Cregu & Areva report.
- Chery J., Carretier S., Ritz J-F.** (2001) Postseismic stress transfer explains time clustering of large earthquakes in Mongolia. *Earth and Planetary Science Letters* **194**, pp. 277-286.
- Chabiron A., Alyoshin A.P., Cuney M., Deloule E., Golubev V.N., Velitchkin V.I., Poty B.** (2001) Geochemistry of the rhyolitic magmas from the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia): a melt inclusion study. *Chemical Geology*, vol. 175, issue 3-4, pp.273-290.
- Chabiron A., Cuney M.** (2001). Altération de l'allanite dans les granites sous la caldeira de Streltsovka (Transbaikalia, Russia). Une source possible d'uranium pour les gisements. *Earth and Planetary Sciences*, vol. 332, pp.99-105.
- Chemillac R.** (2004). Caractéristiques géochimiques originelles et transferts de matière lors de l'altération des roches volcaniques acides associées aux minéralisations uranifères. Mémoire de Thèse, 488 p.
- Cherniak D. J.** (2000). Rare earth element diffusion in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, Issue 22, pp. 3871-3885.
- Cherniak D. J.** (2002). REE diffusion in feldspar. *Chemical Geology*, Vol. 193, Issues 1-2, pp. 25-41.
- Cherniak D. J., Hanchar J. M., Watson E. B.** (1997). Rare-earth diffusion in zircon. *Chemical Geology*, Vol. 134, Issue 4, pp. 289-301.
- Cherniak D. J., Zhang X. Y., Wayne N. K., Watson E. B.** (2001). Sr, Y, and REE diffusion in fluorite. *Chemical Geology*, Vol. 181, Issues 1-4, pp. 99-111.

- Chernyshev I.V., Golubev V.N.** (1996). The Streltsovkoje deposit, Eastern Transbaikalia: isotope dating of mineralization in Russia's largest uranium deposit. *Geochemistry International* vol.34, pp. 834-846.
- Cuney M., Friedrich M.** (1987). Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids. Implications on uranium metallogenesis. *Bull. Minéral.*, vol. 110, pp. 235-247.
- Cuney, M., Mathieu, R.** (2000). Extreme Light Rare Earth Element mobilization by diagenetic fluids in the geological environment of the Oklo natural reactor zones, Franceville basin, Gabon. *Geology*, vol. 28 (8), pp. 743-746.
- Deloule E., Allègre C., Doe B.** (1986). Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Economic Geology*, vol. 81, pp. 1307-1321.
- Derome D., Cuney M., Cathelineau M., Fabre C., Dubessy J., Bruneton P., Hubert A.** (2003). A detailed fluid inclusion study in silicified breccias from the Kombolgie sandstones (Northern Territory, Australia): inferences for the genesis of middle-Proterozoic unconformity-type uranium deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 80, Issues 2-3, pp. 259-275.
- Derome D., Cathelineau M., Cuney M., Fabre C., Lhomme T., Banks D.A.** (2005). Mixing of Sodic and Calcic Brines and Uranium Deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: A Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopic Study of Fluid Inclusions. *Economic Geology*, Vol. 100, pp. 1529–1545.
- Douville E., Bienvenu P., Charlou J-L., Donval J-P., Fouquet Y., Appriou P., Gamo T.** (1999). Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, Issue 5, pp. 627-643.
- Dziedzic K.** (1984). Genetic relations between Early and Late Paleozoic volcanism in the Sudetes. *Ed. Vozar J. Magmat. Molasse-form. Epoch its Relat. Endog. Miner., Rep. Symp., Meeting Date 1982*, pp. 131-45.
- Eelo S., Korja A.** (1993). Geophysical interpretation of the crustal and upper mantle structure in the Wiborg rapakivi area, southeastern Finland. *Precambrian Research*, 64, pp. 273-288.
- Evensen N.M., Hamilton P.J, O’Nions R.K.** (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 42, pp. 1199-1212.
- Evins L.Z., Jensen, K.A., Ewing, R.C.** (2005). Uraninite recrystallization and Pb loss in the Oklo and Bangombé natural fission reactors, Gabon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, Issue 6, pp. 1589-1606.
- Fahey A.J., Goswami J.N., McKeegan K.D., Zinner E.** (1987). <sup>26</sup>Al, <sup>244</sup>Pu, <sup>50</sup>Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 51, pp. 329-350.
- Fayek M., Burnsb P., Guoc Y.X., Ewing R.C.** (1990). Micro-structures associated with uraninite alteration. *Journal of Nuclear Materials* 277, pp. 204-210.
- 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.
- Fayek M., Janeczek J., Ewing R.C.** (1997). Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, Vol. 12, Issue 5, pp. 549-565.

- Fayek M., Kyser T.K.** (2000). Low temperature oxygen isotopic fractionation in the uraninite–UO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, Issue 13, pp. 2185-2197.
- Finch R., Murakami T.** (1999). Systematics and parageneses of uranium minerals. *Reviews in Mineralogy*, vol. 38, *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment*, pp. 91-179.
- Fleischer M., Altschuler Z.S.** (1969). Relationship of the rare-earth composition of minerals to geological environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 33(6), pp. 725-732.
- Foord EE., Korzeb SL., Lichte FE., Fitzpatrick JJ.** (1997). Additional studies on mixed uranyl oxide-hydroxide hydrate alteration products of uraninite from Palermo and Ruggles granitic pegmatites, Grafton Country, New Hampshire. *Can. Mineral*, Vol. 35, pp. 145-151.
- Forbes P., Pacquet A., Chantret F., Oumarou J., Pagel, M.** (1984). Marqueurs du volcanisme dans le gisement d'uranium d'Akouta (République du Niger). *Notes, C.R. Acad. Sc. Paris, t.298, Série II, n°15*, pp. 647-650.
- Fritz, B.** (1975). Thermodynamic study and simulation of reactions between minerals and solutions. Applications to the geochemistry of alteration and to continental waters. *Sciences Geologiques, Memoire 41*, pp. 1-152.
- Fritz B.** (1981). Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. PhD Thesis. Louis Pasteur Univ., Strasbourg, France.
- Fritzsims I.C.W., Harte B., Clark R.M.** (2000). SIMS stable isotope measurement: counting statistics and analytical precision. *Mineralogical Magazine* 64, pp. 59-83.
- Fronde C.** (1958). Systematic mineralogy of uranium and thorium. *U.S. Geol. Surv., Bull. No. 1064*, pp. 399.
- Fryer B.J., Taylor R.P.** (1984). Sm-Nd direct dating of the Collins Bay hydrothermal uranium deposit, Saskatchewan. *Geology*, Vol.12-8, pp. 479-482.
- Fryer B.J., Taylor R.P.** (1987). Rare-Earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chemical Geology*, Vol. 63, pp. 101-108.
- George E., Pagel M., Dusausoy Y. Gauthier J.-M.** (1986). Formation conditions of a tetragonal uranium oxide: αU<sub>3</sub>O<sub>7</sub> in the Brousse Broquiès basin (Aveyron, France). *Uranium*, vol. 3, pp. 69-89.
- Golubev V.N., Troitskii V.A., Arakelyants M.M.** (1994). The isotope Geochronology of volcanism and Hydrothermal Ore-forming Process in the Dornot Volcano-Tectonic Structure (Eastern Mongolia). *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, no. 3, pp. 277-283.
- Golubev V.N., Chernyshev I.V., Velichkin V.I., Cuney M., Poty B.** (2002). Isotopic constraints on the age at the Schlema-Alberoda uranium deposit (Erzgebirge): Uranium deposit: from their genesis to their environment aspects. *Proceeding of the international workshop, Prague 2002*, pp. 57-60.
- Grandstaff D.E.** (1976). A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Econ. Geol.*, vol. 71, pp.1494.
- Grauch R.I.** (1989). Rare earth elements in metamorphic rocks. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Rev. Miner.*, vol. 21. *Mineral. Soc. Am, Washington, D.C.*, pp. 147– 167.
- Guilbert S., Sauvage T., Erramli H., Barthe M. -F., Desgardin P., Blondiaux G., Corbel C., Piron J. P.** (2003). Helium behavior in UO<sub>2</sub> polycrystalline disks. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 321, Issues 2-3, pp. 121-128.



- Guilbert S., Sauvage T., Garcia P., Carlot G., Barthe M. -F., Desgardin P., Blondiaux G., Corbel C., Piron J. P., Gras J. -M.** (2004). He migration in implanted UO<sub>2</sub> sintered disks. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 327, Issues 2-3, pp. 88-96.
- Guthrie J.W., Heath R.L.** (1961). Table of Atomic Masses. Sandia Coporation Monograph, SCR-245, 16<sup>th</sup> edition.
- Hawkesworth C.J., Van Calsteren P.W.C.** (1983). Radiogenic isotopes - some geological applications. *Rare Earth Element Geochemistry*, pp. 375-421.
- Hoeve J., Sibbald T.I.I.** (1978). On the genesis of Rabbit Lake and other unconformity-type uranium deposit in northern Saskatchewan, Canada. *Economic Geology*, vol.73, pp. 1450-1473.
- Holliger Ph.** (1988). Ages U-Pb définis in situ sur pechblende à l'analyseur ionique. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. 2*, 307, pp. 367-373.
- Holliger Ph.** (1992) SIMS isotope analysis of U and Pb in uranium oxides: *Geological and nuclear applications: in SIMS VIII*, ed. J. Wiley and sons, pp. 719-721.
- Holliger P., Cathelineau M.** (1986). Le chronomètre U-Pb en milieu uranifère : application aux gisements hydrothermaux d'uranium liés spatialement au batholite de Mortagne (Vendée, France). *Chron. Rech. Min.*, n° 485, pp. 33-43.
- Humphris S.E., Morrison M.A., Thompson P.N.** (1978). Influence of rock crystallization history upon subsequent lanthanide mobility during hydrothermal alteration of basalts. *Chem. Geol.* 23, pp. 125– 137.
- Irber W.** (1999). The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No 3/4, pp. 489-508.
- Iwatsuki T., Yoshida H.** (1999). Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono Uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan – Groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals. *Geochem. J.*, Vol. 33, pp. 19-32.
- Janeczek J., Ewing R.C.** (1992). Structural formula of uraninite. *Journal of Nuclear Materials* vol. 190, pp. 128-132.
- Janeczek J., Ewing R.C.** (1995). Mechanisms of lead release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(10), pp. 1917-1931.
- Jiang S.Y., Palmer M.R., Slack J.F., Shaw D.R.** (1998). Paragenesis and chemistry of multistage tourmaline formation in the Sullivan Pb –Zn–Ag deposit, British Columbia. *Econ. Geol.* 93, pp. 47– 67.
- Jiang S.Y., Palmer M.R., Slack J.F., Yang J.H., Shaw D.R.** (2000). Trace element and rare earth element geochemistry of tourmalinites and related rocks and ores from the Sullivan deposit and vicinity, Southeastern British Columbia. In: Lydon, J.W., Hoy, T., Slack, J.F., Knapp, M.E. (Eds.), *The Geological Environment of the Sullivan Pb–Zn–Ag Deposit, British Columbia. Spec. Publ.-Geol. Assoc. Can. Miner. Depos. Div.*, vol. 1, pp. 482–495.
- Kawabe I., Kitahara Y., Naito K.** (1991). Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochem. J.*, Vol. 25, pp. 31-44.
- Kinnaird J.A.** (1985). Hydrothermal alteration and mineralization of the alkaline anorogenic ring complexes of Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, Vol. 3, Issues 1-2, pp. 229-251.
- Kish L., Cuney M.** (1981). Uraninite-albite veins from Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec. *Mineralogical Magazine*, vol. 44, pp. 471-483.

- Kister P.** (2003). Mobilité des éléments géochimiques dans un bassin sédimentaire classique, du Protérozoïque à nos jours : le bassin Athabasca (Saskatchewan, Canada), *Unpub. Thesis, INPL Nancy*, pp. 27-38.
- Kister P., Cuney M.** (2004). Rare earth elements and yttrium contents in uranium oxides from the Alho and Luthi showings (Finland): contribution to the interpretation of the origin and ages of these uranium showings. *COGEMA internal report*, 17 p.
- Klinkhammer G. P., Elderfield H., Edmond J. M., Mitra A.** (1994). Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, Issue 23, pp. 5105-5113.
- Koepke J., Behrens H.** (2001). Trace element diffusion in andesitic melts: an application of synchrotron X-ray fluorescence analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, Issue 9, pp. 1481-1498.
- Koistinen T.J.** (1996) Explanation to the map of Precambrian basement of the Gulf of Finland and surrounding area 1:1 mill. *Geological Survey of Finland. Special Paper 21*. 141 p.
- Korsman K., Koistinen T.J., Kohonen J., Wennerstrom M., Ekdahl E., Honkamo M., Idman H., Pekkala Y.** (1997) Bedrock map of Finland 1:1 000 000. Espoo: *Geological Survey of Finland*.
- Kosterin A. V.** (1959). The possible modes of transport for the rare earths by hydrothermal solutions. *Geochemistry (USSR)*, No. 4, pp. 381-387.
- Kröner A., Windley B.F., Jaecke P., Collins A.S., Brewer T.S., Nemchin A., Razakamanana T.** (1999) New Zircon Ages for Precambrian Granites, Gneisses and Granulites from Central and Southern Madagascar: Significance for Correlations in East Gondwana. *Gondwana Research*, Vol. 2, Issue 3, pp. 351-352.
- Laitakari I., Simonen A.** (1962) Kallioperäkartta - Prequaternary rocks, sheet 3022, Lapinjärvi. *Geological Survey of Finland*.
- Lancelot J.R., de Saint André B., de la Boisse H.** (1984). Systematique U-Pb et Evolution du Gisement d'Uranium de Lodève (France). *Mineralium Deposita*, Vol. 19, Issue 1, pp. 44-53.
- Lancelot J.R.** (1986). Rapport sur la géochronologie U-Pb des minéralisations de Zambie réalisée à la demande de la Cogema au laboratoire de géochimie isotopique de l'université de Montpellier II.
- Lang A.H., Griffith J.W., Steacy H.R.** (1962). Canadian deposits of uranium and thorium. *Geol. Surv. Can., Econ. Geol. Ser., n° 16*, 324 p.
- Leroy J.** (1978). The Margnac and Fanay uranium deposits of the La Crouzillz district (Western Massif Central, France), geology, mineralogy and fluid inclusions studies. *Economic Geology*, Vol. 73, pp. 1611-1634.
- Leroy J., Sonet J.** (1976). Contribution à l'étude géochronologique des filons de lamprophyres recoupant le granite à deux micas de Saint-Sylvestre (Limousin, Massif Central français). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér.II*, Vol. 283, pp. 1477-1480.
- Leroy J., Holliger P.** (1984). Mineralogical, chemical and isotopic (U-Pb method) studies of Hercynian uranium mineralizations (Marnac and Fanay mines, Limousin, France). *Chemical geology*, Vol. 45, p. 121-134.
- Leroy J., Turpin L.** (1987). REE, Th and U behaviour during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment. *Chemical Geology* Vol. 68, Issues 3-4, pp. 239-251.
- Lottermoser B. G.** (1992). Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*. Vol. 7, Issue 1, pp. 25-41.

- Loverov N.P., Chernyshev L.V., Golubev V.N.** (1993). Isotope constraints on the age and genesis of hydrothermal uranium ore deposits in volcanic belts. *Geology of ore deposits*, Vol. 35, pp. 22-24.
- Ludwig K. R.** (1979). Age of uranium mineralization in the Gas Hills and Crooks Gap district, Wyoming as indicated by U-Pb isotope apparent ages. *Econ. Geol.*, Vol. 74, pp. 1654-1668.
- Ludwig K.R., Grauch R.I., Nutt C.J., Nash J.T., Frishman D., Simmons K.R.** (1987). Age of uranium mineralization at the Jabiluka and Ranger deposits, Northern Territory, Australia. new U–Pb Isotope evidence. *Economic Geology*, Vol. 82, pp. 857-874.
- Ludwig K.R.** (1999). Isoplot/ex version 2.10. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Special Publication n° 1a, *Berkeley Geochronological Center*.
- Maruejol P., Cuney M.** (1988). U versus Th-concentration processes: An example from the lagoa real albitized granites (Bahia, Brazil). *Chemical Geology*, Vol. 70, Issues 1-2, p. 189.
- Maruejol P., Cathelineau M.** (1987). Métasomatoses et mineralizations uranifères du bassin de Krivoi Rog (Ukraine) : le gisement de Zheltorechensk (mine Novaya). *Rapport Cregu n° 87-04*.
- Masuda A., Ikeuchi Y.** (1979). Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.*, Vol. 13, pp. 19-22.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T.** (1987). Lanthanide tetrad effects in nature; two mutually opposite types, W and M. *Geochemical Journal*, 21, pp. 119-124.
- Mathieu R., Cuney M., Cathelineau M.** (2000). Geochemistry of palaeofluids circulation in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon). *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 69-70, pp. 245-249.
- McLennan S.M.** (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. Eds., *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Rev. Mineral.*, vol. 21, Mineralogical Society of America, Washington D.C., USA, pp. 169–199.
- McLennan S.M.**, 1994. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, Issue 9, pp. 2025-2033.
- McLennan S.M., Taylor S.R.** (1979). Rare Earth mobility associated with uranium mineralization. *Nature*, vol. 282, pp. 247-249.
- McMillan R.H.** (1978). Genetic aspects and classification of important Canadian uranium deposits. In *Uranium Deposits: Their mineralogy and origin. Kimberly MM (ed) Mineral Soc. Canada Short Course Handbook 3*, pp. 187-204.
- Meneghel L.** (1981). The occurrence of Uranium in the Katanga system of Northwestern Zambia. *Economic Geology*, vol. 76, pp. 56-68.
- Mercadier J.** (2005). Conditions de formation de minéralisations uranifères associées à des albitisations, l'exemple du gisement de Zheltorechensk, Ukraine. Rapport de DEA.
- Michard A., Albarede F.** (1986). The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, Vol. 55, pp. 51-60.
- Mironov Yu.B., Trofimov N.S.**, (1994). New data on gold mineralization of the North Choybalsan district, the Mongolian People's Republic, *Geol. Geofiz.* vol. 35 (6), pp. 101–110.
- Mironov Y.B.** (2006). Uranium of Mongolia. *English version translated by V.S. Popov, edited by R. Seltmann and A.V. Dolgoplova (NHM-CERCAMS), London, 2006, 241 p.*

- Moine B., Rakotondratsima C., Cuney M.** (1985). Les pyroxénites à uranothorianite du sud-est de Madagascar : conditions physico-chimiques de la métasomatose. *Bull. Minéral. Vol. 108*, pp. 325-340.
- Monecke T., Kempe U., Monecke J.** (2003). Comment on the paper "W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water–rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan": By Y. Takahasi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa, and H. Shimizu. *Chemical Geology, Vol.202, Issues 1-2*, pp.183-184.
- Nystrom J.O.** (1984). Rare earth element mobility in vesicular lava during low grade metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol. 88*, pp. 328– 331.
- Pagel M., Ruhlmann F.** (1985). Chemistry of uranium minerals in deposits and showings of the Carswell structure (Saskatchewan, Canada). *Geological Association of Canada Special Paper 29*, pp. 153-164.
- Pagel M., Pinte G., Rotach-Toulhoat N.** (1987). The Rare Earth Elements in Natural Uranium Oxides. *Monograph Series on Mineral Deposits 27*, pp. 81-85.
- Paquette J.-L., Nedelec A., Moine B., Rakotondrazafy M.** (1994). U–Pb, single zircon Pb-evaporation, and Sm–Nd isotopic study of a granulite domain in SE Madagascar. *J. Geol. Vol. 102*, pp. 523–538.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.** (1969). A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III). *J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 31*, pp. 2271-2272.
- Petrov V.A., Golubev V. N., Golovin V.A.** (2003). An unique uranium mineralization in pillow lavas, Dornot ore fireld, Mongolia. *International conference "Uranium Geochemistry", Nancy 2003*, pp. 289-292.
- Petrov V.A., Golubev V. N., Golovin V.A.** (2002). Structural, geochemical and isotopic evolution of uranium deposits in the Dornot ore field, Mongolia: Uranium deposits: from their Genesis to their environmental aspects. Proceeding of the international workshop, Prague 2002, pp. 103-106.
- Plimer I.R., Lu J., Kleeman J.D.** (1991). Trace and rare earth elements in cassiterite—sources of components for the tin deposits of the Mole Granite, Australia. *Miner. Depos. 26*, pp. 267-274.
- Polito PA., Kyser TK. Marlatt J., Alexandre P., Bajwah Z., Drever G.** (2004). Significance of Alteration Assemblages for the Origin and Evolution of the Proterozoic Nabarlek Unconformity-Related Uranium Deposit, Northern Territory, Australia. *Economic Geology, Vol. 99*, pp. 113–139.
- Pourcelot L., Gauthier-Lafaye F.** (1998). Mineralogical, chemical and oxygen isotopic data on uraninites from natural fission reactors (Gabon): effects of weathering conditions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, Vol. 326, Issue 7*, pp. 485-492.
- Ramambazafy A., Moine B., Rakotondrazafy M., Cuney M.** (1998). Signification des fluides carboniques dans les granulites et les skarns du Sud-Est de Madagascar. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Earth and Planetary Science, Vol. 327, Issue 11*, pp. 743-748.
- Rippert J.C., Koning E., Robbins J., Koch R., Baudemont D.** (2000). The Shea Creek Uranium Project, West Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. *Proceedings Geo Canada2000, The Millennium Geoscience Summit, GAC-MAC, Calgary*, pp. 570.
- Ritz J.-F., Bourlès D., Brown E.T., Carretier S., Chery J., Enhtuvshin B., Galsan P., Finkel RC., Hanks TC., Hendrick KJ., Philip H., Raisbeck G., Schlupp A., Schwartz DP., Yiou F.** (2003). Late Pleistocene to Holocene slip rates for the Gurvan Bulag thrust fault (Gobi-Altay, Mongolia) estimated with <sup>10</sup>Be dates. *Journal of Geophysical Research, Vol. 108*, pp. 1–15.

- Robinson B.W., Ohmoto H.** (1973). Mineralogy, fluid inclusions, and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Territories, Canada. *Econ. Geol.*, Vol. 68, pp. 635-656.
- Ronchi C., Hiernault J.P.** (2004) Curium vaporization from (Cm,Pu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and from irradiated oxide fuel: Mass spectrometric measurement. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 334, Issues 2-3, pp. 133-138
- Rondinella V.V., Wiss T., Matzke H., Mele R., Bocci F., Lucuta P.G.** (2001). Radiation damage and simulated fission product effects on the properties of inert matrix materials. *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 38, Issues 3-4, pp. 291-294.
- Roudil D., Deschanel X., Trocellier P., Jégou C., Peugeot S., Bart J-M.** (2004). Helium thermal diffusion in a uranium dioxide matrix. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 325, Issues 2-3, pp. 148-158.
- Ruzicka V.** (1996). Gites d'uranium associés à des discordances. The Geology of North America, vol. P-1, *Geological Society of America*.
- Scaillet S., Cuney M., Le Carlier de Veslud Ch., Cheilletz A., Royer J.J.** (1996). Cooling patterns and mineralization history of the Saint Sylvestre and Western Marche leucogranite plutons, French Massif Central. II - Thermal modelling and implications for the mechanisms of U-mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 60, 23, pp. 4673-4688.
- Shannon R.D.** (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, pp. 751-767.
- Shannon R.D., Prewitt C.T.** (1969). Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica*, B25, pp. 925-946.
- Shimuzu N., Hart S.R.** (1981). Isotope fractionation in secondary mass spectrometry. *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 1303-1311.
- Slack J.F.** (1996). Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In: Grew, E.S., Anovitz, L.N. (Eds.), Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry. *Rev. Mineral.*, vol. 33, pp. 559-643.
- Slack J.F., Palmer M.R., Stevens B.P.J., Barnes R.G.** (1993). Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill district, Australia. *Econ. Geol.* 88, pp. 505-541.
- Slack J.F., Meier A.L., Malcolm M.J., Fey D.L., Doughten M.W., Wanless G.A.** (2000). Trace element and rare-earth element geochemistry of bedded and massive sulfides from the Sullivan Pb–Zn–Ag deposit, British Columbia—a reconnaissance study. In: Lydon, J.W., Hoy, T., Slack, J.F., Knapp, M.E. (Eds.), *The Geological Environment of the Sullivan Pb–Zn –Ag Deposit, British Columbia. Spec. Publ.-Geol. Assoc. Can. Miner. Depos. Div.*, vol. 1, pp. 720-735.
- Smith D.G.W., de St. Jorre L., Reed S.J.B., Long J.V.P.** (1991). Zonally metamictized and other zircons from Thor Lake, Northwest Territories [Canada]. *Can. Mineral.*, Vol. 29, pp. 301-309.
- Stacey J.S., Kramers J.D.** (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 26, pp. 207-221.
- Stout J.P., Lumpkin G.R., Ewing R.C., Eyal Y.,** (1988). Material Research Society proceeding, 112, 495 p.
- Sun S.S., McDonough W.F.** (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implication for mantle composition and processes. Magmatism in the ocean basins. Saunders, A.D., and Norry, M.J. (Editors), *Geological Society of London*, pp. 313-345.

- Sunder S., Taylor P., Cramer J.J.** (1988). XPS and XRD studies of uranium-rich minerals from Cigar Lake, Saskatchewan. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, pp. 465-472.
- Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H.** (2002). W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology*, Vol. 184, pp. 311-335.
- Takahashi Y., Amano K., Hama K., Mizuno T., Yoshida H., Shimizu H.** (2003). Reply to the comment by T. Monecke, U. Kempe and J. Monecke on "W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan". *Chemical Geology*, Vol. 202, Issues 1-2, pp. 185-189.
- Tarasov N.N.** (2004). Geotectonic position and structure of the Novoukrainsk Uranium Ore Field (Ukrainian shield). *Geology of ore deposits*, Vol. 46 No.4, pp. 237-251.
- Thomas D.J., Matthews R.B., Sopuk V.** (2000). Athabasca Basin (Canada) Unconformity-Type Uranium Deposits: Exploration Model, Current Mine Developments and Exploration Directions. *Geology and Ore Deposits. The Great Basin and Beyond*, GAC-MAC, pp. 1-23.
- Vaasjoki M., Rämö O.T., Sakko M.** (1991). New U-Pb ages from the Wiborg rapakivi area: constrains on the temporal evolution of the rapakivi granite-anorthosite-dyke association of southeastern Finland. *Haapala I., Condie K.S., (eds.), Precambrian Granitoids-Petrogenesis, Geochemistry and Mineralogy, Precambrian Researches*, 51, pp. 227-243.
- Vaasjoki M., Huhma H., Lahtinen R., Vestin J.** (2003). Sources of Svecofennian granitoids in the light of ion probe U-Pb measurements on their zircons. *Precambrian Research*, Vol. 121, Issues 3-4, pp. 251-262.
- Vorma A.** (1972). On the contact aureole of the Wiborg rapakivi granite massif in southeastern Finland. *Geological Survey of Finland, Bulletin 255*, 28 p.
- Wetherill G.W.** (1956). Discordant uranium-lead ages. *Transactions of the American Geophysical Union*, Vol. 37, pp. 320-326.
- Whitford D.J., Korsch M.J., Porritt P.M., Craven S.J.** (1988). Rare earth element mobility around the volcanogenic polymetallic massive sulfide deposit at Quc River, Tasmania, Australia. *Chem. Geol.* 68, pp. 105-119.
- Xu G., Wang A., Qifang G., Zhang J., Zang Z., Huang Y.** (1981). Some characteristics of uranium oxides in China. *Bull. Minéral*, Vol. 104 (4), pp. 565-574.
- Zhao D., R.C. Ewing** (2000). Alteration products of uraninite from the Colorado Plateau. *Radiochimica Acta* 88, pp. 739-749.
- Zhang H., Huntelaar M.E., Konings R.J.M., Cordfunke, E.H.P.** (1997). Melting behaviour of oxide systems for heterogeneous transmutation of actinides. II. The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PuO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 250, Issue 2-3, pp. 83-87.
- Zhukova V.Y.** (1980). Mineralogy and primary zoning of hydrothermal metasomatic uranium deposits in Precambrian iron formations. *In Albitized uranium deposits, 6 articles transl. from Russian literature, U.S. Dept. of Energy*, pp. 91-114.



---

# **LISTE DES FIGURES, DES TABLEAUX ET DES PHOTOS**

---





LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Réseau cristallin de la structure  $\text{CaF}_2$  semblable à  $\text{UO}_2$ . Les oxygènes (en vert) sont disposés selon un mode cubique à faces centrées. Les ions Ca ou U (en rose) sont aux angles d'un cube à l'intérieur de celui formé par les oxygènes. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 2 : Diagramme de Frost des Actinides, dont l'uranium en rouge, présentant la stabilité des différents degrés d'oxydation pour les oxydes d'U. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 3 : Diagramme Concordia, combinaison de deux chronomètres  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ . Si les points sont concordants, ils donnent le même âge. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 4 : Diagramme discordia, perte de plomb du système jusqu'à aujourd'hui. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 5 : Diagramme Concordia du standard utilisé (Zambie) pour les mesures isotopiques U-Pb. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 6: Chondrite-normalized REE patterns of monazite, allanite, apatite, zircon and xenotime (Slack *et al.* 2000). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 7: Map showing the extent of the Athabasca Basin, location of the uranium deposits and major lithostructural domains in the crystalline basement of Saskatchewan (modified from Hoeve and Sibbald, 1978). Abbreviations: MD = Mudjatik Domain; WD = Wollaston Domain; PLD = Peter Lake Domain; RD = Rottenstone Domain; WL = Wollaston Lake; R = River; L = lake. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 8 : Variation of the Y contents for all unconformity-type deposits studied. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 9: Chondrite-normalized REE patterns of uraninites from the major unconformity-type deposit. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 10: Chondrite-normalized REE patterns of uraninites for samples 1001-7b and 625-1 from the Karku deposit, compared to those of the Sarkijärvi, Luthi and Alho deposits (Finland). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 11: Carte géologique de la région de Streltsovkoïe, Transbaïkalie, Russie. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 12 : Composition chimique des échantillons St220-h et 85-67 (Streltsovkoïe, Russie). Seuls 50 points sont représentés pour ce dernier, ce qui se justifie par la grande homogénéité des teneurs mesurées dans les deux matrices. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 13: Ages chimiques calculés : a) le long d'un profil au cœur de la pechblende St220-h et b) dans les deux matrices d'analyse de la pechblende 85-67 du gisement d'uranium de Streltsovkoïe. Les lignes vertes correspondent à l'âge isotopique de Chernyshev et Golubev (1996). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 14 : Spectres des éléments de terres rares des pechblendes 85-67 (en couleurs) et St220-h (en traits noirs épais) de Streltsovkoïe. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 15 : Spectres des éléments de terres rares de l'uraninite Ka située dans un granite au voisinage de la caldeira de Streltsovkoïe (Russie). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 16 : Spectres des éléments de terres rares des échantillons St-602 et St-391 de la région du dépôt de Streltsovkoïe. .... **Erreur ! Signet non défini.**

- Figure 17 : Localisation de la caldeira de Dornot, au Nord-Est de la Mongolie, d'après D. Cunningham ([www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html](http://www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html)). ..**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 18 : Coupe géologique du gisement de Dornot, d'après Mironov *et al.* (1994). ..**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 19 : Carte géologique de la structure de la caldeira de Dornot.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 20 : Succession paragéométrique des principaux événements liés à la minéralisation dans le gisement de Dornot (Chemillac, 2006). .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 21 : Spectres des éléments de terres rares dans (a) les rhyolites de Dornot, (b) les inclusions magmatiques de ces rhyolites. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 22 : Variations des concentrations élémentaires le long d'un rubanement de pechblende de D19, et pour les 5 points d'analyse de Dn, échantillons provenant du gisement de Dornot (Mongolie). Ce profil montre la grande homogénéité de la composition du minéral. La droite rouge correspond à la teneur en PbO correspondant à l'âge isotopique de ~138 Ma. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 23 : Age isotopique U-Pb pour l'oxyde d'uranium D-19 du gisement de Dornot (Mongolie).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 24 : a) spectres des éléments de terres rares de l'oxyde d'uranium D-19 du gisement de Dornot, Mongolie. Les 3 spectres rouges correspondent aux points de la photo 3. b) spectres des éléments de terres rares des rhyolites de Dornot (Chemillac, 2004). .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 25 : Carte géologique de la Mongolie, le point rouge localise les gisements de Dornot et de Mardaingol, d'après D. Cunningham ([www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html](http://www.le.ac.uk/geology/wdc2/wdchome.html)). .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 26 : Spectres des éléments de terres rares de l'échantillon MP-1443/653 du gisement de Mardaingol, Mongolie. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 27 : Carte géologique de la dépression volcanique de Karabash (Laverov *et al.*, 1993). 1-dîkes, 2-porphyrès granitiques et extrusifs, 3,4,5,7-tufs, ignimbrites et brèches, 6-dôme de porphyres quartziques, 8-tuffs dacitiques, 9-laves et basaltes andésitiques, 10-granitoïdes, 11-schistes, 12,13 -failles, 14-gisement d'uranium de Chauli, 15-corps minéralisés. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 28 : Spectres des éléments de terres rares de l'oxyde d'uranium ChI-69-5 du gisement de Chauli, Ouzbekistan.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 29 : Localisation de la zone de Gurvan Bulag, à l'extrémité Est de la chaîne du Gobi-Altay en Mongolie.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 30 : Carte géologique schématique du gisement d'uranium de Gurvan-bulag, d'après Mironov *et al.* (1994). (1–9) roches volcaniques et sédimentaires d'âge Mésozoïque supérieur du Complexe de Dornot: (1) sanidine trachyrhyolite; (2) ignimbrite fluidale en fine bande; (3) ignimbrite massive; (4) tuf rhyolitique; (5) rhyolite oligophyrique; (6) trachydacite; (7) andésite basaltique; (8) grès et conglomérat; (9) porphyre à quartz–feldspath; (10) granitoïdes protérozoïques et paléozoïques et roches métamorphiques; (11) failles majeures (a) en pente raide et (b) en pente douce; (12) corps minéralisés (projetés en surface sur la carte).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 31 : Moyenne des compositions chimiques en pourcent poids de l'échantillon 9345-7 du gisement de Gurvan Bulag, Mongolie. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 32 : Age isotopique U-Pb pour l'oxyde d'uranium g7-2 du gisement de Gurvan Bulag, Mongolie.....**Erreur ! Signet non défini.**

- Figure 33 : Spectres des éléments de terres rares des l'échantillon 9345-7 du gisement de Gurvan Bulag, Russie.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 34: Carte géologique de la région d'Itä-Uusimaa (Koistinen, 1996). Les granites tardi-orogéniques potassiques sont en orange. Les trois granites rapakivi ici présents (en violet), d'Ouest en Est, sont ceux de Bodom, d'Onas et de Wiborg. Les carrés indiquent la présence d'anomalies radioactives.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 35 : Ages isotopiques U-Pb de la pechblende de l'occurrence de Sarkijärvi (Finlande). .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 36 : Spectres des éléments de terres rares de la pechblende de l'occurrence 9266-3 de Sarkijärvi, Finlande. Comparaison avec les spectres des gisements des Monts Otish et de Rössing à droite.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 37 : Localisation et carte géologique des gisements de Fanay et de Margnac, en Haute-Vienne, Massif Central français. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 38 (suite) : Variations des concentrations en éléments des profils p1 et p2 dans la pechblende de l'échantillon D631-15 du gisement de Margnac (Limousin, France), en échelle logarithmique.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 39 : Variations des concentrations des éléments majeurs le long du profile p1 sur l'échantillon 472-36 du gisement de Fanay-Augères, en échelle logarithmique. ..**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 40: Ages isotopiques U-Pb des pechblendes des échantillons D631-15 (Marnac) et 22 (Henriette-Marnac, Limousin, France).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 41: Spectres des éléments de terres rares des pechblendes des échantillons Marnac (D631-15), du filon Henriette 22 et Fanay-Augères (472-36), (Limousin, France). Le spectre de la pechblende altérée de Fanay-Augères (472-36) est en rouge sur le second graphique.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 42 : Spectres des éléments de terres rares de l'échantillon d'oxyde d'uranium 3146-1 du gisement de Schlemma (Allemagne).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 43 : Position du bloc cratonique Sarmatia (Ukraine). En insert, carte détaillée des blocs crustaux composant la Sarmatia. Ages des principales formations géologiques : Sevs-Ingulets (2,1 Ga), Sumy-Dniepr, Oskol-Azov (3,3 - 2,6 Ga), Voronezh (2,1 - 2,0 Ga). En rouge sont figurés les granites rapakivis.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 44 : Position du district uranifère de Kirovograd-Novoukrainsk au sein du bouclier ukrainien. 1 : blocs de type protoplateforme ; 2 : « géosynclinaux » ; 3 : failles profondes séparant les géoblocs de 1er ordre : (1) Kirovograd, (2) Novokonstantinovsk, (3) Zvenigorod-Annovsk, (4) Subborsk-Moshorinsk, (5) Central ; 5 – Korson-Novomirgorodsk massif : (a) granite rapakivi, (b) gabbro-anorthosites ; 6 – granitoïdes du pluton Kirovograd-Novounkrainsk ; 7 - gisements d'uranium : (I) Kirovograd-Novoukrainsk, (II) Krivorozhsk.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 45 : Carte géologique de la structure de Kirovograd avec la localisation des zones de métasomatose sodique, les gisements (6) et des indices. Le granite rapakivi n'apparaît qu'à l'extrême Nord - Est de la carte. ....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 46 : Ages isotopiques U-Pb de pechblende rubanée de l'échantillon NO/1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 47 : Spectres des éléments de terres rares de la pechblende de l'échantillon 1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 48 : Cartes de Zambie (Afrique), présentant a) le système de Kawanga (dômes cristallins de Kabompo, Mwombezi et Solwezi) ; b) la zone de Kawanga, à la frontière avec la République Démocratique du Congo.....**Erreur ! Signet non défini.**

- Figure 49 : Spectres des éléments de terres rares d'oxyde d'uranium du gisement de Kawanga (Zambie) : à gauche les valeurs de cette étude, à droite les valeurs de Kister (2004). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 50 : a) Carte géologique simplifiée de la zone de Tranomaro (d'après Boulvais *et al.*, 2000). Parmi les nombreuses intrusions granitiques seules les plus grandes sont représentées. Les minéralisations à uranothorianite (points noirs) sont situées au centre du domaine, dans les pyroxénites du groupe de Tranomaro. b) Coupe schématique d'un contact marbre-pyroxénite. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 51 : Spectres des éléments de terres rares de la pyroxénite (Boulvais *et al.*, 2000). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 52 : Spectres des éléments de terres rares d'un cristal d'uraniothorianite provenant du Tranomaro (Sud-Est de Madagascar). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 53 : Pechblende de Korennoye. Diagramme Concordia pour Co-1-1 (à gauche) et Co-2-1 (à droite). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 54 : Occurrence uranifère de Korennoye. Diagramme Concordia incluant Co-1-1 et Co-2-1. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 55 : Spectres des éléments de terres rares du gisement uranifère de Korennoye (localisé dans des pegmatoïdes et migmatites), Russie. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 56 : Carte localisant la zone des Monts Otish, Québec, Canada. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 57 : Graphique des variations des concentrations en éléments le long du profil traversant l'échantillon OA5 des Monts Otish. Les teneurs en Fe, S et Ca sont très basses alors que celles en U et Pb sont très élevées. Les bandes jaunes correspondent à de micro-inclusions de galène. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 58 : Histogramme des âges chimiques U-Th-Pb calculés pour l'échantillon d'oxyde d'uranium OA5 situé dans les pegmatoïdes du bassin des Monts Otish. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 59 : Age isotopique U-Pb de l'oxyde d'uranium localisé dans les pegmatoïdes OA3 du gisement des Monts Otish (Québec, Canada). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 60 : Spectres des éléments de terres rares des uraninites de l'échantillon OA5 provenant des pegmatoïdes archéennes du socle du bassin des Monts Otish (Québec). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 61 : Localisation de la zone du Dôme de Rössing, Namibie. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 62 : Variations de la concentration des éléments majeurs dans les uraninites du gisement de Rössing, Namibie. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 63 : Graphiques d'anti-correlation des éléments U-Th et Ca-Si pour le cristal Rössing-1 analysé. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 64 : Histogramme des âges chimiques calculés du gisement de Rössing, Namibie. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 65 : Spectres des éléments de terres rares des uraninites du gisement de Rössing, Namibie. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 66 : Localisation des gisements uranifères de Prominent Hill et d'Olympic Dam, ainsi que des autres occurrences IOCG, à l'intérieur d'une interpénétration géologique au Nord-Est du Craton de Gawler (Carter *et al.*, 2003). ..... **Erreur ! Signet non défini.**

- Figure 67: Age isotopique U-Pb de l'oxyde d'uranium de l'échantillon PHL1, provenant du gisement de Prominent Hill.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 68 : Spectres des éléments de terres rares des oxydes d'uranium du gisement de Prominent Hill, Australie. ....**Erreur ! Signet non défini.**

---

LISTE DES TABLEAUX

---

- Tableau 1 : Rayons ioniques des éléments pouvant se substituer dans le réseau de l'uraninite ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 2 : Rayon ionique (en nm) des éléments de terres rares trivalentes, en coordination octaédrique avec l'oxygène (Shannon et Prewitt, 1969). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 3 : valeurs des constantes de désintégration  $\lambda$  pour les systèmes isotopiques radioactifs U-Pb et Th-Pb. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 4 : Paramètres instrumentaux de la microsonde électronique Cameca SX 100 pour l'analyse des oxydes d'uranium..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 5 : Compositions isotopiques de l'échantillon standard de Zambie (analyses de mai 2005). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 6 : Spectres des éléments de terres rares des uraninites de Mistamisk analysées en ICP-MS au CRPG (CNRS, Nancy) et à l'IGEM RAS (Moscou). **Erreur ! Signet non défini.**
- Table 7: Electron microprobe analyses (wt % oxides). Abbreviations: <d.l = data below the detection limit; nd = no data. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Table 8: Samples selected for REE analyses in the McArthur and Shea Creek deposit. U-Pb ages are from Kister (2003). HAZ and LAZ abbreviations mean zones of high and low average atomic number, respectively, appearing in light grey and dark grey on BSEM images. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Table 9: REE abundances in uranium oxides (ppm) from the Shea Creek, Cigar Lake, Sue and Otish Mounts samples. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Table 10: REE abundances in uranium oxides (ppm) from the Mc Arthur River samples. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 11 : Moyenne et intervalle des teneurs en pourcent poids d'oxydes des pechblendes 85-67 et St220-h du gisement de Streltsovkoje..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 12 : Moyennes et écart-types des teneurs en pourcent poids d'oxydes de l'échantillon St-602 d'Antei (sur 5 analyses)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 13 : Compositions chimiques des pechblendes des échantillons Dn et D19 du gisement de Dornot (Mongolie), en % poids d'oxydes. P et S ont de faibles teneurs: <d.l. à <0,2 % poids oxydes. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 14 : Compositions chimiques des pechblendes de l'échantillon Chl 69-5 du gisement de Chauli (Ouzbekistan), en % poids d'oxydes, sur 100 analyses. Th, P et S ont de faibles teneurs: <d.l. à <0,2 % poids oxydes. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 15 : Compositions chimiques des pechblendes des échantillons g7-2 et g7 du gisement de Gurvan Bulag (Mongolie), en % poids d'oxydes. S, Ti, Fe, Zr et Th ont des teneurs négligeables (<d.l.). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 16 : Tableau récapitulatif des différents gisements étudiés liés au volcanisme. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 17 : Composition moyenne de la pechblende de l'échantillon 9266-1 de Sarkijärvi, sur 3 analyses. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 18 : Composition moyenne de la pechblende de l'échantillon 9266-3 de Sarkijärvi, sur 7 analyses. .... **Erreur ! Signet non défini.**

- Tableau 19 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium de l'échantillon D631-15 de Margnac, sur 20 analyses pour p1 et 10 pour p2. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 20 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes de la pechblende de l'échantillon 22 du filon Henriette-Margnac, sur 15 analyses. **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 21 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium de la pechblende de l'échantillon 472-36 de Fanay-Augères. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 22 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des pechblendes de l'échantillon 3146 du gisement de Schlema (Allemagne), sur 10 analyses. Les teneurs en Ti, Zr, Al et Th sont inférieures aux limites de détection.... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 23 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des pechblendes de l'échantillon 1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine), sur 23 analyses. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 24 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des uraninites de l'échantillon OA5 provenant des pegmatoïdes archéennes du socle du bassin des Monts Otish (Québec), sur 102 analyses. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 25 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium du profile Rössing-1.7 à 1.10 du gisement de Rössing. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 26 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium des profiles Rössing-7 et Rössing-6 du gisement de Rössing. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Tableau 27 : Moyennes des teneurs en pourcentage d'oxydes des oxydes d'uranium des oxydes d'uranium du gisement de Prominent Hill (Australie). **Erreur ! Signet non défini.**



---

LISTE DES PHOTOS

---

- Photo 1: Reflected light microscopy images of uranium oxide ribbon of the McArthur deposit. The black triangles are SIMS analyses spots. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 2: BSEM image of the McArthur River deposit: structural features of Ugb-uraninite ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 3: BSEM image of McArthur River deposit: structural features of the Ulb-uraninite ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 4: Shea Creek deposit: micro grain structure of Ugb-uraninite from the SHE sample. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 5: Shea Creek deposit: replacement of uraninite by pitchblende in the SHE sample. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 6: Reflected light microscopy images of pitchblende spherule from the Cigar Lake deposit CL sample. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 7: Images of the two generations of the Sue uranium oxides deposit: a) late pitchblende BSEM image, b) optical image of the primary mineralization with late pitchblende crystallized on small fractures. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 8: Reflected light microscopy images of uranium oxides selected on several deposits: pitchblende spherule of a) the L3 (chemical age = 259 Ma) and b) the L4 (chemical age = 1181 Ma) sample from the Sue deposit. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 9: a) Reflected light microscopy image, and b) BSEM image of uranium oxides from the sample 9063-5B from the Nabarlek deposit. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 10: BSEM image of uranium oxides of the Otish Mountain deposit located in sandstones. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 11: Reflected light microscopy image of stage 2 pitchblende from sample 625-1 from the Karku deposit. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 12: a) image BSEM de l'échantillon 85-67, les carrés rouges sont les zones des deux matrices d'analyses chimiques b) image optique de l'échantillon 85-67 (les spots d'analyse REE sont en rouge) gisement de Streltsovkoje. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 13: Image BSEM de l'échantillon St 220h du gisement de Streltsovkoje, soulignant sa grande homogénéité et sa faible altération. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 14 : Images optiques de veines de pitchblende des échantillons D-19 (a) et Dn (b) du gisement de Dornot. a) les étoiles vertes localisent les spots d'analyse U-Pb et les étoiles rouges ceux des analyses des éléments de terres rares. b) les triangles noirs, apparaissant sur la bande de pitchblende, sont les marques des spots d'analyse U-Pb, la couleur dorée est due au reste de la métallisation à l'or de la lame mince pour les analyses. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 15 : Images BSEM et optique des zones analysées pour les deux échantillons de Gurvan Bulag a) échantillon g7 et b) échantillon g7-2 : les étoiles rouges et vertes localisent respectivement les points d'analyses SIMS des éléments de terres rares et U-Pb (seuls 2 points U-Pb sont visibles à cause du re-polissage de la section). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 16 : Image optique de l'échantillon 9266-3 du dépôt de Sarkijärvi (Finlande). ... **Erreur ! Signet non défini.**

- Photo 17 : Image BSEM a) de la pechblende 9266-1 en veinules et b) de la zone 1 de la pechblende 9266-3 du dépôt de Sarkijärvi. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 18 : Image optique des analyses isotopiques (points noirs), sur l'échantillon 472-36 du gisement de Fanay (Limousin). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 19 : Localisation sur images optiques des analyses de la série 9 sur l'échantillon D631-15 du gisement de Margnac (Limousin). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 20 : Localisation en image optique des analyses isotopiques (points noirs), sur 22, Margnac..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 21 : Localisation en image optique des analyses BSEM de la série 11, sur 22, Margnac..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 22 : Localisation en image optique des analyses isotopiques (points noirs), sur l'échantillon 22, Margnac..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 23: image en électron secondaires BSE des sphérules de pechblende analysées par microsonde électronique..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 24: image optique de la pechblende 3146-1 du gisement de Schlema. Les points noirs sont les spots d'analyse des éléments de terres rares. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 25: image optique de la pechblende 3146-2 du gisement de Schlema. **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 26 : Image optique des analyses isotopiques (points rouges) des éléments de terres rares, sur l'échantillon NO/1245-10M du gisement de Zheltorechensk (Ukraine). **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 27 : Image optique de l'échantillon de Kawanga, Zambie..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 28 : Photo de l'uranothorianite UTH provenant du Tranomaro (Madagascar). a) photo macroscopique de la minéralisation massive ; b) image MEB montrant l'homogénéité de l'uranothorianite et sa porosité (les différences de teintes de gris sont dues à sa texture polycristalline). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 29 : Images optiques de l'échantillon de pechblende Co-1-1 de Korennoye (Russie). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 30 : Images optiques de l'échantillon de pechblende Co-2-1 de Korennoye (Russie). .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 31 (suite) : Localisation en image BSEM des profils analysés sur l'échantillon OA5 du dépôt des Monts Otish, Québec. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 32 : Images optique des cristaux d'uraninites du gisement de Rössing (Namibie). a) photo d'un cristal analysé à la microsonde ionique (spots d'analyse noirs), b) image BSEM d'un autre cristal où se distinguent les zones les mieux préservées –en clair– en celles altérées –en gris sombre. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Photo 33 : Image optique de l'échantillon PHL1 du gisement de Prominent Hill (uraninite + bornite + chalcopyrite)..... **Erreur ! Signet non défini.**

---

# ANNEXES

---



## **1. TABLE DES ECHANTILLONS ETUDIES**



ANNEXES

Analyses	Gisement	N° éch.	type	%wt UO <sub>2</sub>	âge	datation	analyses
2004	Shea Creek (Athabasca Basin)	9081-4	lié aux discordances		1275 Ma	U-Pb	REE
nov-04	McArthur (Athabasca Basin, Canada)	9079/29	lié aux discordances	77%	intercept sup. à 1512 ± 140 Ma	U-Pb	REE
	Ranger (Australie)	R9096	discordances mésoprotérozoïque	84,1%		U-Pb	REE
févr-05		sue_11		85,4%	1000 - 1490 Ma	âges chimiques	MEB, SX100
févr-05	Sue (Athabasca Basin, Canada)	sue_12	lié aux discordances	80,7%	1000 - 1275 Ma	âges chimiques	MEB, SX100
mai-05		sue_13		86,6%	257 ± 122 Ma	âges chimiques	MEB, SX100, REE
mai-05		sue_14		62,8%	1168 ± 107Ma	âges chimiques	MEB, SX100, REE
mai-07	Cigar Lake (Athabasca,Canada)	CL	lié aux discordances		1509 ± 55 Ma	U-Pb	REE
avr-06	Beaverlodge (Saskatchewan, Canada)	BP72-1 BP72-2	filonien, intramétamorphique ±albitisation	71,4%	1800 Ma		SX100, REE
Janv - Mars06	Labrador (Canada)	9336	Uraninites disséminées dans une gangue carbonatée. Paléoprotérozoïque.	75%	1601 Ma 1787 Ma	âges chimiques U-Pb	SX100, U-Pb, REE
mai-05	Nabarlek (Australie)	9063/6A	lié aux discordances mésoprotéroz., dans le socle, dolérite		intercepts à 1122 ± 140 Ma	U-Pb	
	Nabarlek (Australie)	9063/5B			~480 Ma	âges chimiques	SX100
nov-05	Nabarlek (Australie)	9063/6B	lié aux discordances mésoprotéroz. dans le socle, dolérite	86,8%	intercepts à 1122 ± 140 Ma	U-Pb	REE -(U-Pb)
juil-06	Rössing (Namibie)	rossing	intrusive-type	67%	535 Ma	âges chimiques	REE
mai-05	Shokpak (N Kasakstan)	Shp-501	unconformity-type deposit				REE
mai-05	Kattasai (Transbaïkalia, Russie)	Ka	lié aux discordances		450-550 Ma	U-Pb	REE
févr-06	Korennoye	KO-1	métasomatisme HT dans pegmatoïde-migmatite				REE
nov-04	Pen Ar Ran (Vendée, France)	PAR (plot)	périgranitique - type filonien	80,8%	350-450 Ma	âges chimiques	MEB, SX100, REE
févr-05				80,8%	275-670 Ma	âges chimiques	MEB, SX100
févr-05	Pen Ar Ran (Vendée, France)	PAR1 (lame mince)	périgranitique - type filonien	82,6%	250-420 Ma	âges chimiques	MEB, SX100
mai-05, avril-06					308 ± 23 Ma	U-Pb	MEB, SX100, U-Pb
juil-06	Margnac"intermédiaire (Limousin )	D631-15	associé aux leucogranites peralumineux	82%	151 Ma 190 Ma	âges chimiques U-Pb	
juil-06	filon Henriette-Margnac (Limousin )	22	associé aux leucogranites peralumineux	83%	144 Ma 210 Ma	âges chimiques U-Pb	MEB, SX100, REE
juil-06	Farnay-Augères (Limousin )	472-36	associé aux leucogranites peralumineux	88%		altéré	
nov-04	Finlande (Särkijärvi)	9285-9	veines recoupant des granito-gneiss	75,5%	417 ± 52 Ma	U-Pb	SX100, REE, U-Pb
août-05	Chauli (Middle Asia)	Chl-69-5	associé au volcanites	85,1%	281 Ma	âges chimiques	SX100, REE
mai-05	Schlema (Allemagne)	3146	vein-type deposit, périgranitique				REE

ANNEXES

Dates Analyses	Gisement	N° éch.	type	%wt UO <sub>2</sub>	âge	datation	analyses
nov-04	Tarat (Niger)	9243-95	associé au volcanites possible	69,6%	74 Ma	U-Pb	REE, U-Pb
nov-04				81%	~70 Ma	U-Pb	U-Pb
nov-04	Guézouman (Niger)	9293-52	associé au volcanites possible	81%	171 Ma	U-Pb	REE, U-Pb
mai-05	Streltsovka (Russie)	85-67	volcanites perlites	91,2%	150 Ma	âges chimiques	SX100, REE
août-05	Streltsovka (Russie)	st-220h	volcanites perlites	91,7%	157 Ma	âges chimiques	SX100, REE
nov05-mars06					219 ± 46 Ma	U-Pb	REE -(U-Pb)
mars-06	Antei (Russie)	st-602	dans granite	90%			SX100, REE
avr-06	Streltsovka (Russie)	st-391	dans basalte				REE
avr-06	bottorum (Russie)	BB					REE
avr-06	kattasai (Russie)	Kt-1a					REE
mai-05	Transbaïkalia (Russie)	An	associé au volcanites				demander infos à Slava
mai-05	Mandaingol (Mongolie)	Mr-1443	associé au volcanites				REE
févr-05	Zheltorechensk (Ukraine)	NO 1245-259M	métasomatose alcaline	76,5%	822 Ma	âges chimiques	MEB, SX100
juil-05	Zheltorechensk (Ukraine)	NO 1245-R	métasomatose alcaline	71,9%	1823 Ma	âges chimiques	MEB, SX100
nov-05	Zheltorechensk (Ukraine)	1245-10M	métasomatose alcaline	72,5%	1926 ± 310 Ma	U-Pb	REE-(U-Pb)
nov-05	Zambia	Kawanga	métasomatisme	85%	540 Ma (uraninite)	U-Pb	REE
août-05	Uranothorianite (Madagascar)	UTH	Métasomatose HT		1390 Ma	âges chimiques	REE
nov-05	Otish	OA05-24-15	associé à des pegmatoïdes (socle)	68,0%	1733 ± 160 Ga	U-Pb	REE, U-Pb
févr-06	Otish	9338	veines dans bassin, + albitisation	70%			REE
févr-05	Prominent Hill (South Australia)	DP14/463.3	complexe bréchiq ue hématitisé	79,70%	250-385 Ma	âges chimiques & U-Pb	MEB, SX100,
mai-07	Prominent Hill (South Australia)	DP14/463.4	complexe bréchiq ue hématitisé	79,70%			REE
nov-04	Karkou (Pasha-Ladoga, Karelia, Russie)	25-1 et 1001-7	associé à schistes carbonés et mét.	79,49% (1001), 74,79% (625)	intercept supérieur à 1405 ± 76 Ma ?	U-Pb	SX100, U-Pb, REE
juil-06	Gurvan Bulag (Mongolie)	g7	associé au volcanites	67,4%	35 Ma	âges chimiques	SX100
		g7-2		78,3%	36 Ma	âges chimiques	SX100, REE, U-Pb
		Dn	associé au volcanites	83,5%	167 Ma	âges chimiques	SX100
Nov-05-Juil-07	Dornot (Mongolie)	D19	associé au volcanites	80,5%	193 Ma	âges chimiques	SX100, REE, U-Pb
					136 Ma	U-Pb	
avr-07	Mont Gee (Australie)	MtG		92,8%	~280 Ma	âges chimiques & U-Pb	SX100, U-Pb



## **2. TABLES DES RESULTATS D'ANALYSE DES TERRES RARES**



## ANNEXES

		Y(N)	+/-2s	La(N)	+/-2s	Ce(N)	+/-2s	Pr(N)	+/-2s	Nd(N)	+/-2s	Sm(N)	+/-2s	Eu(N)	+/-2s	Gd(N)	+/-2s	
PenArRan	PAR_1	7,49E+01	1,17E+01	3,81E+01	1,13E+01	2,54E+01	8,88E+00	1,90E+01	4,37E+00	1,52E+01	3,43E+00	2,58E+02	7,74E+01	9,56E+01	1,96E+01	3,70E+02	1,02E+02	
	PAR_2	9,09E+01	1,38E+01	4,45E+01	1,32E+01	2,91E+01	1,01E+01	2,19E+01	5,05E+00	1,77E+01	3,72E+00	3,00E+02	4,23E+01	1,07E+02	2,04E+01	3,94E+02	1,00E+02	
	PAR_3	8,29E+01	2,17E+01	4,29E+01	1,63E+01	2,95E+01	1,17E+01	2,27E+01	6,64E+00	1,93E+01	5,80E+00	2,94E+02	9,81E+01	1,35E+02	2,66E+01	4,75E+02	1,54E+02	
	PAR_4	8,80E+01	1,35E+01	4,58E+01	1,37E+01	2,97E+01	1,03E+01	2,19E+01	5,10E+00	1,71E+01	3,72E+00	2,96E+02	4,23E+01	1,03E+02	1,28E+01	3,99E+02	1,28E+02	
	PAR_5	1,08E+02	1,95E+01	5,93E+01	1,82E+01	3,23E+01	1,29E+01	2,77E+01	6,51E+00	2,36E+01	5,40E+00	4,56E+02	7,29E+01	1,58E+02	3,25E+01	7,12E+02	3,04E+02	
	PAR_6	8,38E+01	1,25E+01	4,43E+01	1,32E+01	2,99E+01	1,03E+01	2,26E+01	5,21E+00	1,84E+01	3,89E+00	4,52E+02	6,37E+01	1,48E+02	2,85E+01	5,13E+02	1,28E+02	
	PAR_7	9,81E+01	1,49E+01	5,26E+01	1,57E+01	3,52E+01	1,22E+01	2,52E+01	5,78E+00	1,89E+01	6,10E+00	3,87E+02	5,48E+01	1,29E+02	2,47E+01	4,95E+02	1,22E+02	
	PAR_8	1,09E+02	1,77E+01	5,94E+01	1,81E+01	3,97E+01	1,39E+01	2,89E+01	7,02E+00	2,42E+01	5,36E+00	4,18E+02	6,43E+01	1,38E+02	2,88E+01	5,43E+02	1,36E+02	
PenArRan	PAR06_1	1,10E+03	2,63E+03	3,49E+03	8,36E+03	3,99E+03	9,37E+03	2,71E+02	5,76E+02	1,03E+03	2,51E+03	5,81E+02	7,99E+02	1,70E+02	2,56E+02	-2,70E+02	-6,85E+03	
	PARnuit_1	4,83E+02	9,82E+02	1,32E+03	2,71E+03	8,36E+02	1,72E+03	4,18E+02	9,96E+02	3,76E+02	9,65E+02	2,86E+02	6,26E+02	1,31E+02	2,04E+02	2,44E+03	1,49E+04	
	PARnuit_2	4,32E-01	8,73E-01	4,05E+00	8,27E+00	1,19E+00	2,42E+00	1,14E+00	3,52E+00	5,55E-01	1,45E+00	1,44E+02	2,88E+02	4,11E+01	6,86E+01	8,96E+01	2,29E+02	
	PARnuit_3	2,70E+01	5,46E+01	8,22E+01	1,68E+02	5,50E+01	1,12E+02	4,41E+01	1,16E+02	2,58E+01	6,80E+01	5,78E+01	1,17E+02	1,95E+01	3,10E+01	2,47E+02	1,29E+03	
	PARnuit_4	5,07E+02	1,03E+03	1,31E+03	2,68E+03	7,41E+02	1,51E+03	6,93E+02	1,91E+03	3,64E+02	9,47E+02	3,30E+02	6,95E+02	1,65E+02	2,62E+02	3,05E+03	1,98E+04	
	PARnuit_5	1,24E+00	2,52E+00	1,99E+00	4,06E+00	3,44E-01	7,09E-01	6,53E-01	1,84E+00	5,02E-01	7,93E-01	1,12E+02	2,24E+02	3,04E+01	4,99E+01	6,56E+01	1,59E+02	
	PARnuit_6	1,51E+00	3,06E+00	1,02E+00	2,08E+00	1,21E-01	2,57E-01	1,07E+00	3,21E+00	5,27E-01	7,14E-01	2,13E+02	4,27E+02	6,56E+01	1,08E+02	6,56E+01	2,09E+02	
	PARnuit_7	3,47E+00	7,01E+00	6,73E+00	1,37E+01	2,90E+00	5,92E+00	5,44E+00	1,84E+01	2,07E+00	4,58E+00	1,84E+02	3,70E+02	6,21E+01	1,03E+02	1,64E+02	4,42E+02	
	PARnuit_8	9,12E-01	1,84E+00	1,05E+00	2,14E+00	1,06E-01	2,24E-01	6,08E-01	1,86E+00	4,98E-01	6,71E-01	2,06E+02	4,12E+02	6,30E+01	1,04E+02	8,63E+01	2,19E+02	
PARnuit_9	8,41E-01	1,70E+00	1,33E+00	2,71E+00	1,49E-01	3,11E-01	1,10E+00	3,57E+00	4,80E-01	6,70E-01	2,71E+02	5,44E+02	8,62E+01	1,44E+02	1,08E+02	2,86E+02		
Pen Ar Ran	PAR_1	2,89E+01	5,78E+01	1,17E+01	2,36E+01	3,61E+00	7,29E+00	2,23E+00	4,48E+00	1,87E+00	4,68E+00	1,93E+02	1,93E+01	7,33E+01	1,10E+02	-9,26E+03	-2,19E+03	
	PAR_2	9,24E-01	1,85E+00	9,89E-01	2,00E+00	8,95E+00	1,81E+01	8,86E-01	1,78E+00	3,16E+00	9,69E+00	1,91E+02	3,85E+02	4,96E+01	7,41E+01	8,39E+01	3,17E+02	
McArthur	9079-29_1	1,11E+03	2,22E+03	8,64E+00	1,75E+01	4,06E+01	8,20E+01	5,10E+01	1,03E+02	5,14E+01	9,41E+01	1,29E+02	2,16E+02	2,09E+02	2,98E+02	1,26E+03	2,38E+03	
	9079-29_2	5,57E+02	1,12E+03	3,27E+00	6,62E+00	4,10E+00	8,27E+00	4,75E+00	9,57E+00	6,21E+00	1,10E+01	1,21E+02	2,29E+02	9,49E+01	1,37E+02	5,00E+02	6,73E+02	
	9079-29_3	5,78E+02	1,16E+03	1,05E+01	2,13E+01	1,20E+01	2,41E+01	7,69E+00	1,55E+01	8,96E+00	1,99E+01	1,36E+02	2,65E+02	9,58E+01	1,40E+02	4,78E+02	7,38E+02	
	9079-29_4	5,93E+02	1,19E+03	1,16E+01	2,34E+01	1,44E+01	2,90E+01	6,26E+00	1,26E+01	5,66E+00	1,69E+01	1,05E+02	2,03E+02	8,19E+01	1,18E+02	4,03E+02	7,43E+02	
	9079-29_5	5,88E+02	1,18E+03	3,10E+01	6,28E+01	2,41E+01	4,87E+01	5,93E+00	1,19E+01	6,84E+00	2,59E+01	8,71E+01	1,68E+02	8,68E+01	1,26E+02	3,94E+02	1,02E+03	
Streltsovskoye	85-67_1	2,02E+01	4,04E+01	2,88E+00	5,82E+00	1,23E+00	2,50E+00	1,51E+00	3,04E+00	2,49E+00	4,01E+00	6,10E+02	9,27E+02	1,47E+02	2,20E+02	-1,41E+04	-1,05E+04	
	85-67_2	2,37E+01	4,73E+01	2,70E+00	5,45E+00	9,24E+01	1,88E+00	1,14E+00	2,30E+00	2,15E+00	3,35E+00	5,05E+02	1,01E+03	1,61E+02	2,39E+02	3,54E+02	5,02E+02	
	85-67_3	2,38E+01	4,76E+01	2,95E+00	5,96E+00	8,41E-01	1,71E+00	1,22E+00	2,46E+00	2,21E+00	3,43E+00	6,53E+02	1,31E+03	2,02E+02	3,07E+02	4,83E+02	7,34E+02	
	85-67_4	2,32E+01	4,64E+01	2,79E+00	5,63E+00	1,08E+00	2,21E+00	1,65E+00	3,32E+00	2,82E+00	4,31E+00	5,16E+02	1,03E+03	1,66E+02	2,48E+02	3,56E+02	4,78E+02	
	85-67_5	6,53E+01	1,31E+02	9,34E+00	1,89E+01	5,61E+00	1,13E+01	5,87E+00	1,18E+01	9,94E+00	1,67E+01	8,62E+02	1,72E+03	3,37E+02	5,03E+02	-4,54E+02	-6,39E+02	
	85-67_6	5,82E+01	1,17E+02	1,27E+01	2,56E+01	1,06E+01	2,15E+01	1,10E+01	2,20E+01	1,46E+01	2,57E+01	5,84E+02	1,15E+03	2,15E+02	3,15E+02	6,78E+02	8,65E+02	
	85-67_7	3,86E+01	7,72E+01	4,35E+00	8,78E+00	3,06E+00	6,21E+00	3,66E+00	7,36E+00	5,79E+00	9,23E+00	6,16E+02	1,22E+03	2,17E+02	3,21E+02	-9,55E+03	-2,14E+05	
	85-67_8	4,11E+01	8,24E+01	4,03E+00	8,13E+00	2,24E+00	4,54E+00	2,86E+00	5,75E+00	4,21E+00	6,76E+00	6,09E+02	1,22E+03	2,01E+02	3,02E+02	1,84E+03	8,45E+03	
	85-67-c1	2,04E+01	4,08E+01	4,34E+00	8,75E+00	2,13E+00	4,30E+00	1,65E+00	3,33E+00	2,58E+00	4,68E+00	5,28E+02	1,06E+03	1,72E+02	2,57E+02	3,32E+02	4,45E+02	
	85-67-c2	2,00E+01	4,01E+01	4,19E+00	8,46E+00	1,31E+00	2,65E+00	1,08E+00	2,18E+00	1,68E+00	2,88E+00	5,74E+02	1,15E+03	1,80E+02	2,67E+02	3,31E+02	4,15E+02	
	Streltsovskoye	st220h-1	8,96E+01	3,13E+01	1,55E+01	3,13E+01	2,11E+01	4,25E+01	2,15E+01	4,32E+01	2,17E+01	4,20E+01	4,66E+02	9,25E+02	1,54E+02	2,26E+02	5,79E+02	7,77E+02
		st220h-2	1,01E+02	3,44E+01	1,70E+01	4,81E+01	2,38E+01	5,00E+01	2,49E+01	4,79E+01	2,51E+01	8,06E+02	4,08E+02	2,00E+02	1,35E+02	8,15E+02	5,60E+02	9,31E+02
	Antei	St602-1	3,55E+02	7,10E+02	4,31E+01	8,71E+01	4,24E+01	8,54E+01	4,09E+01	8,23E+01	4,63E+01	8,80E+01	8,58E+02	1,66E+03	3,16E+02	4,68E+02	1,77E+03	3,30E+03
St602-2		3,04E+02	6,07E+02	2,17E+01	4,39E+01	1,82E+01	3,66E+01	1,87E+01	3,77E+01	2,15E+01	4,07E+01	8,47E+02	1,66E+03	2,85E+02	4,21E+02	1,08E+03	1,72E+03	
Antei	An-11-1	3,66E+02	7,33E+02	2,46E+01	4,96E+01	2,89E+01	5,82E+01	3,36E+01	6,75E+01	3,98E+01	7,04E+01	1,11E+03	2,17E+03	3,88E+02	5,74E+02	1,64E+03	2,62E+03	
	An-11-2	3,09E+02	6,19E+02	1,11E+01	2,25E+01	1,43E+01	2,88E+01	1,70E+01	3,42E+01	1,99E+01	3,56E+01	9,96E+02	1,96E+03	3,30E+02	4,89E+02	1,26E+03	2,02E+03	
Streltsovskoye dans basaltes	St391_1	8,90E+01	1,89E+02	2,51E+02	5,39E+02	2,74E+02	5,86E+02	6,49E+01	1,40E+02	1,11E+02	2,52E+02	1,40E+03	2,79E+03	3,70E+02	5,78E+02	6,96E+02	1,89E+03	
	St391_2	-6,06E+01	-1,73E+02	-7,44E+02	-2,55E+03	-3,97E+02	-1,52E+03	1,19E+01	2,50E+01	5,60E+01	1,47E+02	8,11E+02	1,63E+03	1,14E+02	1,77E+02	1,51E+02	3,26E+02	
U dans grès Streltsovskoye	Ka-2_1	2,90E+03	5,81E+03	1,46E+02	2,95E+02	4,57E+02	9,23E+02	6,67E+02	1,34E+03	7,66E+02	1,30E+03	2,15E+03	2,85E+03	4,72E+01	6,76E+01	3,70E+03	1,98E+04	
	Ka-2_2	1,17E+03	2,35E+03	9,18E-01	1,85E+00	4,80E+00	9,68E+00	9,20E+00	1,85E+01	1,41E+01	2,19E+01	1,41E+02	2,48E+02	1,02E+02	1,45E+02	5,15E+02	6,74E+02	
	ka-2_2b	4,72E+03	9,44E+03	7,03E+01	1,42E+02	3,21E+02	6,46E+02	5,79E+02	1,16E+03	7,54E+02	1,22E+03	2,46E+03	3,23E+03	3,93E+01	5,68E+01	1,83E+03	6,50E+03	
Schelma	3146@_1	7,86E-03	1,57E-02	3,12E-02	1,19E-02	1,95E-03	8,40E-04	1,21E-03	3,86E-04	-3,23E-04	-3,75E-04	4,20E-02	6,00E-03	2,98E-04	9,39E-04	-8,40E-01	-1,73E-01	
	3146@_2	6,16E-02	1,23E-01	1,44E-01	2,91E-01	3,30E-02	6,66E-02	1,48E-02	2,98E-02	1,42E-02	3,85E-02	9,54E-03	2,40E-02	6,27E-03	9,11E-03	3,15E-02	3,21E-01	
	3146@_3	1,15E-03	2,30E-03	7,73E-03	1,56E-02	1,88E-03	3,79E-03	6,09E-04	1,22E-03	4,89E-04	1,80E-03	6,16E-03	1,25E-02	1,75E-03	2,59E-03	3,04E-03	1,46E-02	
	3146@_4	2,26E-01	4,52E-01	1,95E-01	3,94E-01	2,62E-02	5,28E-02	1										

ANNEXES

		Tb(N)	+/-2s	Dy(N)	+/-2s	Ho(N)	+/-2s	Er(N)	+/-2s	Tm(N)	+/-2s	Yb(N)	+/-2s	Lu(N)	+/-2s
PenArRan	PAR_1	1,31E+01	6,00E+00	1,58E+01	2,57E+00	1,30E+01	2,16E+00	1,20E+01	1,68E+00	8,82E+00	1,69E+00	4,96E+01	2,58E+01	1,92E+00	2,57E-01
	PAR_2	2,37E+01	4,21E+00	1,87E+01	3,23E+00	1,48E+01	2,31E+00	1,46E+01	2,15E+00	1,23E+01	1,95E+00	7,32E+01	4,62E+01	1,73E+00	2,68E-01
	PAR_3	2,24E+01	4,24E+00	2,06E+01	3,74E+00	1,66E+01	3,72E+00	1,60E+01	2,63E+00	1,34E+01	3,26E+00	2,58E+01	1,19E+01	2,51E+00	5,03E-01
	PAR_4	2,26E+01	4,06E+00	1,89E+01	2,84E+00	1,44E+01	3,15E+00	1,44E+01	2,30E+00	1,25E+01	1,98E+00	2,88E+01	1,64E+01	1,90E+00	3,06E-01
	PAR_5	2,46E+01	5,25E+00	2,42E+01	3,98E+00	1,90E+01	3,15E+00	1,94E+01	3,18E+00	1,42E+01	2,84E+00	3,52E+01	1,34E+01	3,73E+00	6,68E-01
	PAR_6	2,08E+01	3,62E+00	2,01E+01	2,88E+00	1,53E+01	2,40E+00	1,50E+01	2,18E+00	1,14E+01	2,00E+00	5,57E+01	3,12E+01	2,01E+00	2,73E-01
	PAR_7	2,38E+01	4,52E+00	2,24E+01	3,29E+00	1,78E+01	2,76E+00	1,75E+01	2,56E+00	1,34E+01	3,06E+00	5,94E+01	3,48E+01	2,11E+00	3,35E-01
	PAR_8	2,63E+01	8,64E+00	2,51E+01	4,47E+00	1,92E+01	2,79E+00	2,00E+01	2,73E+00	1,44E+01	2,31E+00	4,93E+01	3,87E+01	2,39E+00	3,59E-01
PenArRan	PAR06_1	1,08E+02	1,55E+03	1,72E+02	4,52E+02	1,36E+02	2,74E+02	1,78E+02	3,75E+02	-3,25E+01	-5,66E+02	-1,69E+02	-2,24E+02	2,29E+01	4,90E+01
	PARnuit_1	2,66E+02	1,09E+03	1,38E+02	3,10E+02	1,12E+02	2,25E+02	1,17E+02	2,07E+02	7,75E+01	1,56E+02	1,38E+02	6,90E+02	1,61E+01	3,49E+01
	PARnuit_2	1,01E+00	2,79E+00	1,15E+00	1,61E+00	5,88E-01	1,40E+00	1,09E+00	1,73E+00	6,51E-01	2,97E+00	-5,37E+00	-1,84E+01	5,63E-01	1,24E+00
	PARnuit_3	2,03E+01	7,63E+01	8,92E+00	2,03E+01	7,00E+00	1,41E+01	6,32E+00	1,20E+01	5,75E+00	1,24E+01	-1,11E+03	-1,38E+05	1,26E+00	2,77E+00
	PARnuit_4	1,87E+02	1,00E+03	1,27E+02	3,34E+02	1,12E+02	2,29E+02	9,69E+01	1,95E+02	6,84E+01	1,72E+02	-1,25E+03	-9,06E+03	1,79E+01	3,92E+01
	PARnuit_5	3,20E-01	1,45E+00	1,10E+00	1,75E+00	3,78E-01	1,53E+00	8,64E-01	2,14E+00	-5,04E-01	-4,99E+00	1,34E+01	7,84E+01	5,93E-01	1,30E+00
	PARnuit_6	1,12E+00	3,08E+00	1,42E+00	2,00E+00	5,30E-01	1,64E+00	1,17E+00	2,20E+00	5,03E-01	5,22E+00	-3,20E+00	-1,71E+01	8,22E-01	1,82E+00
	PARnuit_7	2,25E+00	7,38E+00	1,90E+00	3,02E+00	1,16E+00	2,62E+00	1,10E+00	1,97E+00	6,93E-01	3,52E+00	-2,12E+01	-4,63E+01	4,54E-01	1,01E+00
	PARnuit_8	1,01E+00	2,71E+00	1,42E+00	1,92E+00	1,30E+00	2,78E+00	8,37E-01	1,33E+00	1,86E+00	4,97E+00	-2,00E+01	-6,26E+01	7,41E-01	1,64E+00
PARnuit_9	1,45E+00	3,55E+00	1,03E+00	1,53E+00	8,13E-01	2,23E+00	8,60E-01	1,86E+00	1,33E+00	7,08E+00	-2,23E+01	-5,50E+01	7,07E-01	1,57E+00	
Pen Ar Ran	PAR_1	4,09E+00	8,18E+00	-4,06E-01	-4,63E+00	-1,08E+01	-7,00E+00	-9,18E+00	-4,03E+00	2,94E+00	5,88E+00	1,33E+00	1,59E+00	5,12E-01	1,02E+00
	PAR_2	3,72E+00	1,31E+01	1,04E+00	2,69E+00	1,07E-01	2,14E-01	4,48E-01	1,45E+00	2,06E-01	4,12E-01	-1,36E-01	-6,35E-02	3,48E-02	6,97E-02
McArthur	9079-29_1	7,55E+02	1,67E+03	8,36E+02	1,07E+03	4,16E+02	8,99E+02	2,50E+02	3,75E+02	1,70E+02	4,89E+02	1,08E+03	1,43E+03	8,66E+01	1,73E+02
	9079-29_2	4,68E+02	9,64E+02	5,09E+02	6,15E+02	2,71E+02	5,44E+02	1,73E+02	2,15E+02	1,26E+02	2,53E+02	5,21E+02	1,00E+03	5,55E+01	1,11E+02
	9079-29_3	4,06E+02	8,15E+02	4,65E+02	5,60E+02	2,31E+02	4,71E+02	1,43E+02	1,84E+02	8,35E+01	2,21E+02	1,47E+03	3,43E+03	3,53E+01	7,08E+01
	9079-29_4	4,23E+02	8,50E+02	4,87E+02	5,83E+02	2,41E+02	4,85E+02	1,60E+02	1,97E+02	1,18E+02	2,43E+02	3,30E+02	2,12E+03	3,97E+01	7,96E+01
	9079-29_5	4,29E+02	8,88E+02	4,97E+02	6,03E+02	2,46E+02	4,93E+02	1,68E+02	2,08E+02	1,22E+02	2,45E+02	1,87E+03	4,82E+03	3,80E+01	7,62E+01
Streltsovkoys	85-67_1	8,92E+00	1,79E+01	6,28E+00	7,37E+00	5,58E+00	1,12E+01	2,43E+00	4,77E+00	-7,89E+00	-1,02E+01	-1,89E+00	-2,05E+00	1,11E+00	2,22E+00
	85-67_2	8,55E+00	1,81E+01	5,58E+00	6,71E+00	5,95E+00	1,19E+01	3,89E+00	4,78E+00	5,37E+00	1,08E+01	1,16E+00	1,71E+00	1,09E+00	2,18E+00
	85-67_3	9,45E+00	2,00E+01	6,43E+00	7,72E+00	6,75E+00	1,35E+01	4,24E+00	5,17E+00	6,11E+00	1,23E+01	1,35E+00	2,01E+00	1,36E+00	2,73E+00
	85-67_4	8,86E+00	1,89E+01	6,45E+00	7,92E+00	6,27E+00	1,32E+01	3,64E+00	5,00E+00	3,85E+00	1,23E+01	1,26E+00	1,93E+00	1,24E+00	2,48E+00
	85-67_5	2,57E+03	6,32E+04	2,76E+01	3,53E+01	5,52E+01	1,18E+02	2,13E+01	2,70E+01	-1,86E+02	-8,05E+02	-2,53E+00	-5,82E+00	2,98E+01	6,71E+01
	85-67_6	5,19E+01	1,17E+02	2,88E+01	3,69E+01	2,74E+01	5,64E+01	1,80E+01	2,39E+01	1,80E+01	4,38E+01	2,88E+00	8,81E+00	4,59E+00	9,20E+00
	85-67_7	3,18E+01	7,54E+01	1,26E+01	1,64E+01	1,65E+01	3,32E+01	8,93E+00	1,15E+01	1,81E+01	3,74E+01	3,16E+00	3,74E+00	4,39E+00	8,84E+00
	85-67_8	1,98E+01	4,64E+01	1,16E+01	1,46E+01	1,34E+01	2,75E+01	7,48E+00	9,93E+00	9,89E+00	2,51E+01	2,54E+00	3,19E+00	2,54E+00	5,10E+00
	85-67-c1	8,22E+00	1,92E+01	5,61E+00	7,13E+00	5,46E+00	1,11E+01	3,53E+00	4,55E+00	5,30E+00	1,06E+01	-4,16E+00	-1,82E+00	1,03E+00	2,07E+00
	85-67-c2	4,66E+00	1,10E+01	4,11E+00	5,15E+00	3,94E+00	8,08E+00	2,45E+00	3,27E+00	3,10E+00	7,47E+00	-2,95E+00	-1,45E+00	8,53E-01	1,71E+00
Streltsovkoys	st220h-1	2,61E+01	8,14E+01	1,89E+01	2,89E+01	1,87E+01	4,03E+01	1,34E+01	2,00E+01	1,40E+01	3,03E+01	6,55E+00	7,82E+00	3,89E+00	7,78E+00
	st220h-2	3,07E+01	3,27E+01	2,21E+01	5,02E+01	2,50E+01	2,39E+01	1,75E+01	3,25E+01	1,62E+01	8,95E+00	4,60E+00	8,04E+00	4,01E+00	8,04E+00
Streltsovkoys	St602-1	1,14E+02	3,22E+02	8,00E+01	1,16E+02	8,43E+01	1,88E+02	6,12E+01	9,19E+01	9,01E+01	1,83E+02	1,26E+02	1,56E+02	2,28E+01	4,58E+01
	St602-2	9,19E+01	2,06E+02	6,06E+01	7,69E+01	6,25E+01	1,25E+02	5,37E+01	6,77E+01	5,93E+01	1,19E+02	8,51E+01	1,07E+02	1,87E+01	3,74E+01
Antei	An-11-4@1	1,38E+02	3,18E+02	8,78E+01	1,14E+02	9,99E+01	2,10E+02	7,33E+01	9,73E+01	1,01E+02	2,04E+02	2,61E+01	4,43E+01	2,66E+01	5,32E+01
	An-11-4@2	8,38E+01	1,90E+02	5,52E+01	6,94E+01	7,08E+01	1,42E+02	5,35E+01	6,69E+01	7,80E+01	1,57E+02	2,44E+01	3,11E+01	2,23E+01	4,47E+01
S391	S391_1	4,59E+01	2,19E+02	2,64E+01	5,92E+01	1,75E+01	3,96E+01	1,90E+01	3,99E+01	1,75E+01	7,21E+01	-1,09E+00	-2,33E+01	3,22E+00	6,88E+00
	S391_2	1,98E+01	1,38E+02	5,50E+00	1,53E+01	4,96E+00	1,18E+01	6,91E+00	1,60E+01	8,13E+00	3,76E+01	-2,12E-01	-2,76E+00	7,87E-01	1,69E+00
U disséminé	Ka-2r@1	4,31E+03	8,64E+03	3,04E+03	3,66E+03	2,06E+03	4,47E+03	2,01E+03	2,62E+03	2,43E+03	4,87E+03	9,85E+02	1,17E+03	5,68E+02	1,14E+03
	Streltsovkoys	ka-2@2	9,03E+02	1,83E+03	1,10E+03	1,32E+03	7,33E+02	1,47E+03	3,97E+02	4,89E+02	3,32E+02	6,64E+02	1,27E+02	1,90E+02	9,01E+01
Schelma	ka-2@2b	3,24E+03	6,64E+03	3,09E+03	3,76E+03	2,54E+03	5,08E+03	1,76E+03	2,16E+03	1,75E+03	2,75E+03	9,45E+02	1,14E+03	2,92E+02	5,84E+02
	3146@_1	-2,58E-03	-3,92E-04	-1,68E-03	-2,33E-04	-9,72E-05	-1,99E-04	-1,17E-03	-1,84E-04	-2,27E-03	-2,88E-04	6,09E-05	9,45E-05	8,21E-09	4,93E-09
	3146@_2	5,55E-03	2,21E-02	4,85E-03	1,00E-02	3,66E-03	7,34E-03	3,82E-03	6,22E-03	2,24E-03	4,51E-03	1,58E-03	3,87E-03	1,46E-07	2,93E-07
	3146@_3	2,55E-04	8,89E-04	1,06E-04	2,67E-04	7,39E-05	1,50E-04	7,68E-05	1,48E-04	9,92E-05	2,04E-04	-4,83E-06	-8,87E-05	1,05E-08	2,11E-08
	3146@_4	6,15E-03	3,15E-02	7,65E-03	1,68E-02	7,53E-03	1,51E-02	8,60E-03	1,53E-02	4,98E-03	1,00E-02	5,98E-03	7,43E-03	2,08E-06	4,17E-06
	3146@_5	1,39E-02	5,27E-02	1,14E-02	2,32E-02	8,93E-03	1,79E-02	8,70E-03	1,43E-02	4,65E-03	9,65E-03	4,33E-03	9,34E-03	9,68E-07	1,94E-06
	3146@_6	3,54E-04	8,63E-04	4,73E-04	6,10E-04	1,74E-04	3,49E-04	3,53E-04	4,49E-04	5,52E-04	1,21E-03	4,09E-04	4,60E-04	1,25E-07	2,50E-07
	3146@_7	6,98E-03	2,31E-02	4,39E-03	8,70E-03	4,31E-03	8,64E-03	2,82E-03	4,81E-03	3,46E-03	7,39E-03	1,29E-03	3,02E-03	2,03E-06	4,07E-06
Sue	SUEL3@1	2,34E+03	5,26E+03	2,49E+03	3,12E+03	2,00E+03	4,17E+03	1,20E+03	1,61E+03	1,12E+03	2,53E+03	5,77E+02	6,96E+02	2,96E+02	5,93E+02
	SUEL4@1	8,68E+02	1,77E+03	1,08E+03	1,30E+03	7,12E+02	1,43E+03	4,12E+02	5,05E+02	3,25E+02	6,60E+02	1,55E+02	2,10E+02	8,26E+01	1,65E+02
	SUEL4@2	7,87E+02	1,60E+03	9,62E+02	1,15E+03	6,39E+02	1,28E+03	3,46E+02	4,27E+02	2,89E+02	5,79E+02	1,11E+02	1,66E+02</		

ANNEXES

		Y(N)	+/-2s	La(N)	+/-2s	Co(N)	+/-2s	Pt(N)	+/-2s	Nd(N)	+/-2s	Sm(N)	+/-2s	Eu(N)	+/-2s	Gd(N)
Maidaligoi	MF1443_1	996E+02	1,99 E+03	3,09E+01	6,24E+01	1,17 E+02	2,35E+02	1,96E+02	3,95E+02	2,60E+02	4,25E+02	1,43E+03	2,44E+03	6,83E+02	9,87 E+02	2,94E+03
	MF1443_2	1,19E+03	2,38 E+03	3,19E+01	6,45E+01	1,22E+02	2,45E+02	2,05E+02	4,12E+02	2,82E+02	4,55E+02	1,69E+03	2,94E+03	8,15E+02	1,18E+03	5,22E+03
	MF1443_3	1,13E+07	2,27 E+07	3,33E+05	6,72E+05	7,61 E+05	1,53E+06	9,21E+05	1,85E+06	8,44E+05	1,60E+06	4,94E+05	6,65E+05	1,96E+02	2,86E+02	-4,33E+06
	MF1443_4	1,01E+03	2,02 E+03	4,55E+01	9,19E+01	1,55E+02	3,12E+02	2,25E+02	4,53E+02	2,95E+02	4,89E+02	1,53E+03	2,63E+03	7,39E+02	1,07 E+03	2,87E+03
	MF1443_5	1,22E+03	2,43 E+03	3,93E+01	7,94E+01	1,51E+02	3,04E+02	2,40E+02	4,83E+02	3,23E+02	5,25E+02	1,77E+03	3,05E+03	8,82E+02	1,18E+03	6,34E+03
	MF1443_6	988E+02	1,98 E+03	2,66E+01	5,37 E+01	1,04E+02	2,10E+02	1,77 E+02	3,56E+02	2,47E+02	3,95E+02	1,46E+03	2,52E+03	6,81E+02	9,85E+02	2,38E+03
	MF1443_7	1,09E+03	2,19 E+03	7,04E+01	1,42E+02	1,85E+02	3,72E+02	2,86E+02	5,75E+02	3,31E+02	5,52E+02	1,31E+03	2,20E+03	6,35E+02	9,08E+02	2,90E+03
Zambé	Zambé_1	5,93E+03	1,19 E+04	3,10E+03	6,25E+03	2,93E+03	5,94E+03	7,27 E+03	1,46E+04	5,84E+03	9,30E+03	9,03E+03	1,26E+04	4,65E+03	6,68E+03	5,14E+04
	Zambé_2	9,46E+02	1,89 E+03	6,75E+02	1,36E+03	5,72E+02	1,15E+03	1,37 E+03	2,76E+03	1,18E+03	1,93E+03	1,73E+03	2,28E+03	8,56E+02	1,22E+03	1,67 E+03
	Zambé_3	7,66E+02	1,53 E+03	5,05E+02	1,02E+03	4,31E+02	8,69E+02	1,05E+03	2,10E+03	9,30E+02	1,51E+03	1,40E+03	1,85E+03	6,79E+02	9,70E+02	1,14E+03
	Zambé_4	7,35E+02	1,47 E+03	5,33E+02	1,08E+03	4,54E+02	9,16E+02	1,07 E+03	2,16E+03	9,61E+02	1,56E+03	1,35E+03	1,90E+03	7,18E+02	1,03E+03	5,13E+03
	Zambé_5	7,92E+02	1,59 E+03	5,84E+02	1,18E+03	4,91E+02	9,91E+02	1,19E+03	2,39E+03	1,03E+03	1,68E+03	1,51E+03	1,99E+03	7,52E+02	1,07 E+03	1,25E+03
	Zambé_6	8,04E+02	1,61 E+03	5,88E+02	1,19E+03	5,72E+02	1,15E+03	1,28E+03	2,58E+03	1,12E+03	1,84E+03	1,60E+03	2,18E+03	8,07 E+02	1,16E+03	3,37 E+03
	Zambé_7	6,70E+02	1,34 E+03	6,26E+02	1,26E+03	5,16E+02	1,04E+03	1,22E+03	2,45E+03	1,00E+03	1,70E+03	1,53E+03	1,82E+03	7,27 E+02	1,04E+03	-6,33E+03
Ziefbocleask	3146@_1	3,61E+02	7,23 E+02	6,80E+02	1,37 E+03	5,90E+02	1,19E+03	3,98E+02	8,01E+02	2,89E+02	7,57 E+02	1,19E+03	2,28E+03	6,23E+02	9,00E+02	4,79E+03
	3146@_2	1,88E+02	3,77 E+02	3,76E+02	7,59E+02	2,78E+02	5,62E+02	2,00E+02	4,03E+02	1,39E+02	3,54E+02	8,17E+02	1,58E+03	4,61E+02	6,69E+02	2,05E+03
	3146@_3	1,33E+02	2,66 E+02	6,24E+02	1,26E+03	2,72E+02	5,49E+02	1,22E+02	2,46E+02	7,78E+01	2,80E+02	3,17E+03	6,36E+03	1,07 E+03	1,59E+03	2,92E+03
	3146@_4	9,13E+01	1,83 E+02	5,31E+02	1,07 E+03	2,22E+02	4,47E+02	1,05E+02	2,11E+02	6,62E+01	2,31E+02	2,93E+03	5,89E+03	9,69E+02	1,44E+03	2,29E+03
	3146@_5	1,17 E+02	2,34 E+02	2,40E+02	4,84E+02	1,58E+02	3,20E+02	1,05E+02	2,14E+02	7,47E+01	1,97 E+02	7,21E+02	1,42E+03	2,82E+02	4,13E+02	8,07 E+02
	3146@_6	2,29E+02	4,58 E+02	6,62E+02	8,88E+02	4,26E+02	8,57E+02	2,62E+02	5,18E+02	1,87E+02	3,13E+03	1,59E+03	9,72E+02	6,62E+02	1,02E+04	2,20E+03
Otki -sock	OA2_1	1,67 E+04	3,34 E+04	7,80E+02	1,56E+03	2,05E+03	5,01E+03	2,49E+03	5,03E+03	2,83E+03	8,87 E+03	6,74E+03	1,21E+04	8,43E+02	6,02E+04	7,69E+03
	OA2_2	1,60E+04	3,20 E+04	1,44E+03	2,91E+03	3,21E+03	6,47E+03	3,53E+03	7,11E+03	3,66E+03	6,81E+03	7,71E+03	1,02E+04	1,50E+03	8,18E+03	8,18E+03
	OA5_1	1,22E+04	2,44 E+04	2,42E+03	4,84E+03	4,12E+03	8,41E+03	4,18E+03	7,66E+03	3,87E+03	8,70E+03	6,52E+03	1,85E+03	1,29E+03	1,04E+05	6,23E+03
	OA5_2	1,45E+04	2,90 E+04	1,64E+03	3,28E+03	3,38E+03	6,83E+03	3,96E+03	7,96E+03	4,25E+03	7,70E+03	8,46E+03	1,19E+04	1,27 E+03	1,82E+03	3,74E+04
Otki -grés	9338_1	2,45E+03	4,91 E+03	6,32E+02	1,28E+03	1,84E+03	3,71E+03	2,29E+03	4,62E+03	2,52E+03	4,49E+03	5,20E+03	6,83E+03	6,55E+03	9,36E+03	3,03E+03
	9338_2	2,37 E+03	4,74 E+03	7,05E+02	1,42E+03	2,10E+03	4,24E+03	2,55E+03	5,13E+03	2,72E+03	4,90E+03	5,25E+03	6,90E+03	6,59E+03	9,42E+03	3,76E+03
Donot	D19-1	7,38E+03	1,48 E+04	2,94E+02	6,88E+02	3,41E+02	6,49E+02	3,23E+02	5,46E+02	2,53E+02	8,13E+02	5,41E+02	3,31E+01	2,21E+01	9,32E+03	3,58E+03
	D19-2	7,67 E+03	1,53 E+04	2,82E+02	6,69E+02	3,40E+02	6,85E+02	3,05E+02	6,16E+02	2,42E+02	5,34E+02	5,19E+02	7,83E+02	1,62E+01	2,39E+01	3,57 E+03
	D19-3	5,34E+03	1,07 E+04	2,42E+02	5,47 E+02	2,71E+02	5,62E+02	2,79E+02	4,62E+02	2,25E+02	7,09E+02	4,85E+02	1,98E+01	1,34E+01	7,60E+03	2,89E+03
	D19-4	6,58E+03	1,32 E+04	2,50E+02	5,06E+02	3,23E+02	6,51E+02	2,93E+02	5,89E+02	2,34E+02	5,10E+02	5,08E+02	7,70E+02	1,88E+01	2,77 E+01	3,15E+03
	D19-5	6,74E+03	1,35 E+04	2,65E+02	5,16E+02	3,05E+02	5,73E+02	2,85E+02	4,91E+02	2,28E+02	7,56E+02	5,08E+02	2,74E+01	1,86E+01	8,48E+03	3,03E+03
	D19-6	7,42E+03	1,48 E+04	2,47 E+02	4,98E+02	2,89E+02	5,84E+02	2,68E+02	5,39E+02	2,23E+02	4,74E+02	5,28E+02	7,83E+02	1,87 E+01	2,79E+01	3,17 E+03
Donot	D19_1	6,57 E+03	1,33 E+04	1,13E+02	2,31E+02	2,42E+02	4,88E+02	3,25E+02	6,55E+02	3,07E+02	5,48E+02	1,01E+03	1,47 E+03	6,79E+01	9,99E+01	3,80E+03
	D19_2	6,63E+03	1,34 E+04	4,01E+02	8,22E+02	7,22E+02	1,46E+03	8,33E+02	1,68E+03	7,10E+02	1,36E+03	1,99E+03	3,09E+03	2,10E+02	3,13E+02	7,59E+03
	D19_3	6,60E+03	1,33 E+04	1,04E+02	2,12E+02	2,37 E+02	4,78E+02	3,25E+02	6,53E+02	3,06E+02	5,47 E+02	1,00E+03	1,46E+03	5,69E+01	8,43E+01	3,93E+03
Nabarkk	1,00E+00	2,02E+03	4,05 E+03	2,73E+02	5,50E+02	5,21E+02	1,05E+03	4,02E+02	8,10E+02	3,17E+02	7,52E+02	5,85E+02	9,23E+02	6,69E+02	9,57 E+02	4,51E+03
	2,00E+00	2,45E+03	4,90 E+03	2,82E+02	5,70E+02	5,56E+02	1,12E+03	4,19E+02	8,44E+02	3,54E+02	8,26E+02	7,07E+02	1,07 E+03	7,59E+02	1,08E+03	5,00E+03
Prom leat Hill	PH-1	1,43E+04	2,86 E+04	3,61E+04	2,29E+04	2,23E+03	2,60E+04	6,60E+04	5,37 E+04	1,67E+04	3,03E+04	1,94E+04	1,73E+04	1,17 E+04	2,13E+04	1,39E+05
	PH-2	1,44E+04	2,90 E+04	5,45E+03	1,14E+04	1,46E+04	3,10E+04	1,83E+04	3,81E+04	1,40E+04	2,95E+04	1,08E+04	1,52E+04	1,46E+04	2,14E+04	-1,35E+04
	PH-3	1,28E+04	2,56 E+04	4,47 E+03	9,30E+03	1,53E+04	3,24E+04	1,91E+04	3,99E+04	1,47E+04	3,10E+04	1,12E+04	1,58E+04	1,50E+04	2,20E+04	-7,85E+03
	PH-4	4,36E+03	8,80 E+03	2,07 E+04	4,32E+04	1,15E+04	2,44E+04	9,41E+03	1,97 E+04	5,44E+03	1,56E+04	5,21E+03	7,66E+03	5,21E+03	7,66E+03	-4,50E+03
	PH-5	4,50E+03	9,07 E+03	4,42E+04	9,21E+04	1,84E+04	3,89E+04	1,22E+04	2,56E+04	6,41E+03	2,23E+04	3,60E+03	9,27 E+03	4,78E+03	7,00E+03	8,43E+03
Sarik (dul)	1,00E+00	3,72E+04	7,45 E+04	3,26E+03	6,57 E+03	1,49E+04	3,01E+04	2,13E+04	4,28E+04	1,88E+04	3,37 E+04	4,02E+04	5,65E+04	6,50E+03	9,28E+03	1,90E+05
	2,00E+00	3,38E+04	6,77 E+04	3,29E+03	6,64E+03	1,54E+04	3,11E+04	1,98E+04	3,99E+04	1,73E+04	3,20E+04	3,77E+04	5,16E+04	6,11E+03	8,74E+03	1,17 E+05
	3,00E+00	3,46E+04	6,92 E+04	3,45E+03	6,95E+03	1,59E+04	3,21E+04	2,03E+04	4,08E+04	1,89E+04	3,49E+04	4,04E+04	5,33E+04	6,32E+03	9,03E+03	3,49E+04
	4,00E+00	1,96E+04	3,91 E+04	1,99E+03	4,02E+03	1,05E+04	2,12E+04	1,49E+04	3,00E+04	1,33E+04	2,38E+04	3,10E+04	4,09E+04	4,62E+03	6,60E+03	3,00E+04
	5,00E+00	3,52E+04	7,04 E+04	2,87 E+03	5,80E+03	1,27 E+04	2,56E+04	1,92E+04	3,87 E+04	1,87E+04	3,30E+04	3,77E+04	5,16E+04	6,11E+03	8,74E+03	1,36E+04
	6,00E+00	3,37 E+04	6,75 E+04	3,27 E+03	6,60E+03	1,48E+04	2,99E+04	2,02E+04	4,06E+04	1,93E+04	3,49E+04	4,11E+04	5,33E+04	6,85E+03	9,79E+03	6,98E+03
	7,00E+00	3,64E+04	7,27 E+04	3,28E+03	6,62E+03	1,52E+04	3,06E+04	1,99E+04	4,01E+04	1,89E+04	3,45E+04	3,95E+04	5,41E+04	6,57 E+03	9,41E+03	1,01E+05
	8,00E+00	2,74E+04	5,49 E+04	2,46E+03	4,96E+03	1,22E+04	2,46E+04	1,59E+04	3,20E+04	1,49E+04	2,73E+04	3,21E+04	4,35E+04	4,94E+03	7,04E+03	7,11E+04
	9,00E+00	2,66E+04	5,31 E+04	2,53E+03	5,12E+03	1,24E+04	2,51E+04	1,60E+04	3,22E+04	1,49E+04	2,75E+04	3,33E+04	4,40E+04	4,90E+03	7,00E+03	3,13E+04

## ANNEXES

		Tb(N)	+/-2s	Dv(N)	+/-2s	Ho(N)	+/-2s	Er(N)	+/-2s	Tm (N)	+/-2s	Yb(N)	+/-2s	Lu(N)	+/-2s
Mandalqol	Mr-1443 1	5,58E+02	1,58E+03	4,11E+02	6,11E+02	3,67E+02	8,52E+02	2,25E+02	3,93E+02	2,31E+02	5,85E+02	1,34E+02	1,67E+02	6,40E+01	1,28E+02
	Mr-1443 2	8,66E+02	2,11E+03	5,23E+02	6,96E+02	5,35E+02	1,07E+03	3,56E+02	4,62E+02	4,00E+02	8,02E+02	7,32E+01	1,84E+02	1,01E+02	2,03E+02
	Mr-1443 3	2,60E+02	5,20E+02	1,27E+02	1,49E+02	1,11E+02	2,23E+02	7,82E+01	9,43E+01	1,45E+02	2,89E+02	2,07E+03	2,92E+02	3,03E+01	6,06E+01
	Mr-1443 4	5,15E+02	1,69E+03	2,04E+02	4,15E+02	7,61E+03	1,54E+04	7,67E+01	3,10E+02	3,15E+02	1,69E+03	-3,08E+02	-4,49E+02	5,14E+01	1,03E+02
	Mr-1443 5	9,41E+02	2,41E+03	5,58E+02	7,63E+02	5,74E+02	1,15E+03	3,80E+02	5,01E+02	4,41E+02	8,86E+02	6,96E+01	1,88E+02	1,12E+02	2,24E+02
	Mr-1443_6	5,77E+02	1,42E+03	4,27E+02	5,72E+02	3,83E+02	7,68E+02	2,80E+02	3,65E+02	2,58E+02	5,17E+02	6,20E+01	1,66E+02	5,50E+01	1,10E+02
	Mr-1443 7	5,94E+02	1,73E+03	4,43E+02	6,55E+02	4,40E+02	8,85E+02	3,19E+02	4,41E+02	2,91E+02	6,14E+02	5,81E+01	1,84E+02	6,55E+01	1,31E+02
Zambk	Zambk 1	9,13E+03	3,06E+04	6,22E+03	1,05E+04	4,49E+03	1,14E+04	2,54E+03	5,51E+03	1,84E+03	6,21E+03	1,34E+03	1,53E+03	8,77E+02	1,76E+03
	Zambk 2	1,70E+03	4,97E+03	1,21E+03	1,79E+03	9,93E+02	1,99E+03	6,45E+02	9,29E+02	5,65E+02	1,13E+03	6,55E+01	2,75E+02	1,34E+02	2,69E+02
	Zambk 3	1,35E+03	3,89E+03	9,67E+02	1,42E+03	7,74E+02	1,58E+03	4,49E+02	6,73E+02	3,38E+02	8,54E+02	5,66E+01	2,18E+02	1,07E+02	2,13E+02
	Zambk 4	1,38E+03	4,06E+03	1,00E+03	1,49E+03	8,10E+02	1,62E+03	5,29E+02	7,67E+02	4,46E+02	8,93E+02	5,01E+01	2,32E+02	1,07E+02	2,15E+02
	Zambk 5	1,40E+03	4,17E+03	1,02E+03	1,53E+03	8,24E+02	1,65E+03	5,36E+02	7,80E+02	4,51E+02	9,03E+02	6,10E+01	2,35E+02	1,09E+02	2,17E+02
	Zambk 6	1,37E+03	4,35E+03	1,12E+03	1,71E+03	8,94E+02	1,79E+03	5,75E+02	8,60E+02	4,60E+02	9,21E+02	7,78E+01	2,60E+02	1,09E+02	2,19E+02
	Zambk_7	1,36E+03	4,03E+03	1,01E+03	1,50E+03	8,05E+02	1,61E+03	5,42E+02	7,86E+02	4,43E+02	8,88E+02	-5,94E+01	-2,22E+02	1,09E+02	2,18E+02
Zhetbrekei	3146@ 1	3,08E+02	1,11E+03	1,63E+02	2,93E+02	1,95E+02	4,11E+02	1,55E+02	2,33E+02	2,21E+02	4,59E+02	5,99E+01	7,25E+01	3,47E+01	6,95E+01
	3146@ 2	1,28E+02	5,58E+02	1,06E+02	1,94E+02	1,34E+02	2,68E+02	9,85E+01	1,51E+02	1,32E+02	2,65E+02	4,08E+01	4,92E+01	1,85E+01	3,70E+01
	3146@ 3	6,05E+01	2,73E+02	4,21E+01	8,50E+01	4,95E+01	1,11E+02	4,09E+01	7,26E+01	3,66E+01	1,57E+02	1,80E+01	2,55E+01	9,91E+00	1,98E+01
	3146@ 4	4,71E+01	2,10E+02	3,49E+01	6,94E+01	4,64E+01	1,01E+02	3,22E+01	5,61E+01	2,28E+01	9,72E+01	1,25E+01	1,93E+01	6,65E+00	1,33E+01
	3146@ 5	3,60E+01	1,92E+02	3,64E+01	7,43E+01	4,34E+01	9,35E+01	3,19E+01	5,56E+01	1,96E+01	8,28E+01	1,70E+01	2,05E+01	5,63E+00	1,13E+01
	3146@ 6	1,38E+02	1,85E+02	9,84E+01	2,20E+02	1,06E+02	1,40E+02	8,83E+01	2,42E+02	9,35E+01	4,81E+01	3,09E+01	3,20E+01	1,60E+01	3,20E+01
Otki sock	OA2 1	1,01E+04	1,15E+04	8,57E+03	1,91E+04	8,67E+03	8,30E+03	5,71E+03	1,32E+04	5,23E+03	2,60E+03	2,26E+03	2,68E+03	1,34E+03	2,68E+03
	OA2 2	1,18E+04	2,72E+04	9,50E+03	1,21E+04	9,53E+03	1,91E+04	6,65E+03	8,39E+03	5,93E+03	1,21E+04	2,01E+03	2,82E+03	1,27E+03	2,55E+03
	OA5 1	1,03E+04	9,83E+03	7,50E+03	1,52E+04	7,58E+03	6,80E+03	5,26E+03	9,23E+03	4,61E+03	2,19E+03	1,07E+03	2,00E+03	1,00E+03	2,00E+03
	OA5 2	1,36E+04	3,20E+04	1,13E+04	1,44E+04	1,14E+04	2,29E+04	7,56E+03	9,60E+03	6,72E+03	1,35E+04	1,84E+03	2,97E+03	1,47E+03	2,95E+03
Otki grés	1,00E+00	3,32E+03	9,52E+03	1,79E+03	2,88E+03	1,52E+03	3,24E+03	1,26E+03	1,98E+03	1,43E+03	4,18E+03	-1,53E+02	-1,96E+03	2,87E+02	5,74E+02
	2,00E+00	3,59E+03	9,71E+03	1,94E+03	2,93E+03	1,54E+03	3,23E+03	1,27E+03	1,91E+03	1,48E+03	4,00E+03	-4,24E+01	-1,90E+03	2,89E+02	5,79E+02
Donot	D19-1	1,69E+03	2,87E+03	2,25E+03	6,21E+03	2,97E+03	3,30E+03	2,54E+03	6,06E+03	2,66E+03	1,30E+03	1,09E+03	8,48E+02	4,23E+02	8,48E+02
	D19-2	1,91E+03	4,10E+03	2,40E+03	2,92E+03	3,18E+03	6,39E+03	2,79E+03	3,40E+03	3,14E+03	6,35E+03	1,10E+03	1,34E+03	4,60E+02	9,21E+02
	D19-3	1,46E+03	2,55E+03	2,02E+03	5,82E+03	2,90E+03	3,07E+03	2,46E+03	5,67E+03	2,81E+03	1,23E+03	9,48E+02	8,23E+02	4,11E+02	8,23E+02
	D19-4	1,78E+03	3,81E+03	2,30E+03	2,80E+03	3,04E+03	6,11E+03	2,72E+03	3,32E+03	3,00E+03	6,07E+03	1,10E+03	1,37E+03	4,33E+02	8,67E+02
	D19-5	1,71E+03	2,73E+03	2,24E+03	5,96E+03	2,96E+03	3,23E+03	2,64E+03	6,01E+03	2,97E+03	1,30E+03	1,04E+03	8,45E+02	4,22E+02	8,45E+02
	D19-6	1,88E+03	4,00E+03	2,43E+03	2,95E+03	3,27E+03	6,58E+03	2,91E+03	3,55E+03	3,33E+03	6,74E+03	1,16E+03	1,45E+03	4,79E+02	9,60E+02
Donot	D19 1	2,01E+03	4,52E+03	3,03E+03	3,80E+03	2,69E+03	5,57E+03	2,57E+03	3,29E+03	2,10E+03	4,21E+03	9,90E+04	8,01E+06	3,30E+02	6,61E+02
	D19 2	2,55E+03	5,85E+03	3,33E+03	4,19E+03	2,83E+03	5,67E+03	2,58E+03	3,23E+03	1,91E+03	3,83E+03	-2,36E+04	-7,35E+05	3,55E+02	7,12E+02
	D19 3	2,09E+03	4,53E+03	3,19E+03	3,91E+03	2,85E+03	5,71E+03	2,72E+03	3,35E+03	2,13E+03	4,27E+03	-1,94E+04	-3,60E+05	3,45E+02	6,92E+02
Nabark	1,00E+00	1,82E+03	4,11E+03	1,70E+03	2,15E+03	1,28E+03	2,64E+03	8,99E+02	1,18E+03	9,74E+02	1,98E+03	1,10E+03	1,32E+03	1,96E+02	3,93E+02
	2,00E+00	2,43E+03	5,19E+03	2,07E+03	2,53E+03	1,59E+03	3,20E+03	1,10E+03	1,38E+03	1,15E+03	2,41E+03	1,12E+03	1,71E+03	2,56E+02	5,13E+02
Prom heatH	PH-1	3,49E+04	3,44E+04	9,82E+03	1,12E+04	6,34E+03	1,04E+04	4,80E+03	7,77E+03	2,28E+03	1,14E+04	5,36E+03	1,52E+04	3,57E+03	5,52E+03
	PH-2	9,21E+03	3,16E+04	5,86E+03	1,07E+04	4,97E+03	1,03E+04	4,68E+03	7,50E+03	4,34E+03	1,14E+04	2,24E+03	9,06E+03	1,31E+03	3,17E+03
	PH-3	9,76E+03	3,26E+04	5,86E+03	1,08E+04	5,06E+03	1,05E+04	4,89E+03	7,82E+03	4,39E+03	1,18E+04	1,19E+03	8,09E+03	1,35E+03	3,27E+03
	PH-4	3,90E+03	1,30E+04	2,10E+03	3,99E+03	1,77E+03	3,66E+03	1,73E+03	2,82E+03	1,57E+03	4,15E+03	4,75E+02	3,01E+03	5,12E+02	1,27E+03
	PH-5	5,13E+03	1,64E+04	2,20E+03	4,35E+03	1,82E+03	3,67E+03	2,00E+03	3,08E+03	2,12E+03	4,41E+03	5,03E+02	3,09E+03	5,05E+02	1,23E+03
Sark Islul	1,00E+00	4,15E+04	1,11E+05	3,16E+04	4,52E+04	2,55E+04	5,81E+04	1,70E+04	2,71E+04	1,69E+04	3,38E+04	2,03E+04	2,36E+04	4,59E+03	9,19E+03
	2,00E+00	4,15E+04	1,05E+05	2,88E+04	3,97E+04	2,60E+04	5,20E+04	1,84E+04	2,46E+04	1,33E+04	2,66E+04	1,18E+04	2,18E+04	3,90E+03	7,80E+03
	3,00E+00	4,50E+04	1,08E+05	3,13E+04	4,15E+04	2,65E+04	5,30E+04	1,90E+04	2,49E+04	1,42E+04	2,84E+04	8,79E+03	2,27E+04	4,04E+03	8,09E+03
	4,00E+00	3,74E+04	8,26E+04	2,45E+04	3,08E+04	2,06E+04	4,12E+04	1,49E+04	1,93E+04	1,13E+04	2,26E+04	9,27E+03	1,81E+04	3,26E+03	6,54E+03
	5,00E+00	4,66E+04	1,10E+05	3,29E+04	4,31E+04	2,74E+04	5,48E+04	1,97E+04	2,57E+04	1,48E+04	2,97E+04	8,48E+03	2,38E+04	4,32E+03	8,64E+03
	6,00E+00	5,09E+04	1,22E+05	3,43E+04	4,52E+04	2,99E+04	6,00E+04	2,09E+04	2,76E+04	1,67E+04	3,35E+04	1,67E+04	2,70E+04	5,21E+03	1,04E+04
	7,00E+00	4,55E+04	1,09E+05	3,22E+04	4,24E+04	2,71E+04	5,42E+04	1,96E+04	2,57E+04	1,44E+04	2,88E+04	8,33E+03	2,29E+04	4,03E+03	8,07E+03
	8,00E+00	3,43E+04	8,77E+04	2,41E+04	3,30E+04	2,17E+04	4,34E+04	1,54E+04	2,06E+04	1,14E+04	2,29E+04	9,47E+03	1,88E+04	3,39E+03	6,79E+03
	9,00E+00	3,68E+04	8,76E+04	2,56E+04	3,37E+04	2,14E+04	4,29E+04	1,54E+04	2,02E+04	1,15E+04	2,30E+04	7,69E+03	1,86E+04	3,35E+03	6,70E+03

## ANNEXES

		Y(N)	+/-2s	La(N)	+/-2s	Ce(N)	+/-2s	Pr(N)	+/-2s	Nd(N)	+/-2s	Sm(N)	+/-2s	Eu(N)	+/-2s	Gd(N)
Korennoye	KO-1_1	2,04E+03	4,71E+03	7,78E+04	1,80E+05	4,71E+04	1,07E+05	4,43E+03	9,44E+03	5,82E+03	2,28E+04	-2,41E+03	-6,87E+03	2,96E+02	4,45E+02	8,12E+04
	KO-1_2	5,31E+02	1,13E+03	5,07E+04	1,09E+05	3,63E+04	7,76E+04	4,29E+03	9,27E+03	3,13E+03	1,95E+04	1,78E+02	5,82E+03	1,59E+02	2,41E+02	8,36E+03
	KO-1_3	1,05E+02	2,27E+02	3,59E+04	7,83E+04	2,71E+04	5,87E+04	2,66E+03	5,72E+03	2,00E+03	1,34E+04	2,51E+02	4,16E+03	9,88E+01	1,50E+02	1,12E+03
	KO-1_4	1,30E+02	2,80E+02	3,59E+04	7,84E+04	2,67E+04	5,80E+04	2,57E+03	5,53E+03	1,94E+03	1,31E+04	2,32E+02	4,14E+03	9,87E+01	1,50E+02	1,24E+03
	KO-1_5	1,39E+02	2,92E+02	3,02E+04	6,45E+04	2,33E+04	4,95E+04	2,99E+03	6,48E+03	2,04E+03	1,30E+04	2,82E+02	4,38E+03	1,15E+02	1,74E+02	1,53E+03
Rössling	rossling_1	3,96E+04	7,97E+04	1,36E+03	2,79E+03	7,13E+03	1,44E+04	5,81E+03	1,17E+04	6,01E+03	1,21E+04	1,02E+04	1,39E+04	1,67E+03	2,41E+03	1,56E+04
	rossling_2	4,37E+04	8,80E+04	1,14E+03	2,34E+03	6,48E+03	1,31E+04	5,55E+03	1,12E+04	5,84E+03	1,15E+04	1,05E+04	1,40E+04	1,58E+03	2,27E+03	6,23E+03
	rossling_3	7,08E+04	1,43E+05	3,42E+03	7,00E+03	1,58E+04	3,19E+04	4,83E+03	9,71E+03	3,19E+03	1,28E+04	1,28E+04	1,92E+04	1,53E+03	2,22E+03	4,46E+04
	rossling_4	2,92E+04	5,88E+04	1,15E+03	2,36E+03	5,94E+03	1,20E+04	4,81E+03	9,68E+03	5,88E+03	1,12E+04	9,42E+03	1,30E+04	1,34E+03	1,93E+03	2,43E+04
Margauc	lmo115_1	4,75E+00	9,56E+00	1,82E+01	9,56E+01	2,11E+01	3,42E+01	8,00E+01	2,57E+01	3,33E+00	1,88E+01	5,24E+00	2,95E+01	1,54E+00	4,77E+00	6,56E+01
	lmo115_2	1,41E-01	2,82E-01	2,31E+01	4,80E+01	6,64E+00	1,34E+01	6,39E+00	1,29E+01	4,42E+00	9,01E+00	6,60E+00	1,33E+01	2,17E+00	3,27E+00	3,20E+01
	lmo115_3	2,19E-01	4,41E-01	5,90E-01	1,21E+00	5,90E-01	1,85E+00	1,31E+00	2,63E+00	4,77E-01	1,18E+00	1,66E+00	2,83E+00	1,16E+00	1,67E+00	1,09E+01
	lmo115-21	4,30E+00	8,64E+00	5,17E+01	1,06E+02	1,56E+01	3,14E+01	7,54E+00	1,52E+01	4,92E+00	1,59E+01	1,39E+01	2,89E+01	4,62E+00	6,91E+00	7,26E+01
	lmo115-22	2,92E+00	5,87E+00	5,75E+01	1,17E+02	1,72E+01	3,46E+01	8,15E+00	1,54E+01	5,67E+00	1,76E+01	1,15E+01	2,49E+01	4,90E+00	7,47E+00	7,08E+01
Heirkette	lmo122_1	5,51E+02	1,11E+03	1,01E+03	2,07E+03	2,09E+03	4,22E+03	2,16E+03	4,26E+03	1,63E+03	3,35E+03	1,45E+03	2,37E+03	6,70E+02	9,68E+02	1,15E+04
	lmo122_2	5,93E+02	1,19E+03	1,04E+03	2,12E+03	2,20E+03	4,44E+03	2,33E+03	4,69E+03	1,79E+03	3,65E+03	1,58E+03	2,23E+03	6,52E+02	9,43E+02	1,83E+03
	lmo122_3	6,80E+02	1,37E+03	1,44E+03	2,94E+03	2,77E+03	5,59E+03	2,85E+03	5,73E+03	2,08E+03	4,34E+03	1,67E+03	2,70E+03	7,29E+02	1,05E+03	1,11E+04
	lmo122_4	5,68E+02	1,14E+03	1,03E+03	2,11E+03	2,20E+03	4,44E+03	2,24E+03	4,51E+03	1,70E+03	3,56E+03	2,85E+03	4,99E+03	1,13E+03	1,65E+03	1,30E+04
	lmo122_5	5,37E+02	1,09E+03	9,16E+02	1,88E+03	2,03E+03	4,09E+03	2,16E+03	4,36E+03	1,70E+03	3,46E+03	2,76E+03	4,79E+03	1,07E+03	1,57E+03	1,25E+04
	lmo122_6	4,83E+02	9,73E+02	8,81E+02	1,81E+03	1,91E+03	3,86E+03	1,98E+03	3,99E+03	1,54E+03	3,17E+03	2,09E+03	3,57E+03	8,10E+02	1,20E+03	1,09E+04
	lmo122_7	6,63E+02	1,34E+03	9,05E+02	1,85E+03	2,09E+03	4,22E+03	2,08E+03	4,18E+03	1,78E+03	3,58E+03	2,97E+03	5,13E+03	1,11E+03	1,65E+03	1,34E+04
	lmo122_8	7,28E+02	1,47E+03	9,76E+02	2,00E+03	2,11E+03	4,26E+03	2,26E+03	4,55E+03	1,77E+03	3,59E+03	2,76E+03	4,66E+03	1,11E+03	1,61E+03	1,29E+04
Fakay-Angéres	lmo136_1	5,27E+00	1,06E+01	3,02E+01	6,18E+01	1,11E+01	2,24E+01	7,22E+00	1,45E+01	3,55E+00	1,10E+01	2,94E+02	5,94E+02	9,21E+01	1,38E+02	2,15E+02
	lmo136_2	1,92E+02	4,25E+02	7,49E+02	1,57E+03	4,53E+02	9,17E+02	2,52E+02	5,09E+02	1,26E+02	4,79E+02	6,31E+01	1,44E+02	5,34E+01	9,14E+01	1,06E+03
	lmo136_3	-5,45E+02	-3,11E+03	8,25E+02	1,81E+03	6,85E+02	1,39E+03	4,65E+02	9,48E+02	2,39E+02	1,04E+03	-3,31E+02	-7,31E+02	-1,84E+03	-9,84E+03	-8,67E+03
Giroux-Bilboq	qtru_1	1,75E+03	3,53E+03	1,41E+03	2,89E+03	2,76E+02	5,56E+02	2,89E+02	5,82E+02	3,34E+02	6,09E+02	1,37E+03	9,14E+02	6,41E+01	9,68E+01	-4,98E+04
	qtru_2	4,28E+02	8,76E+02	3,45E+02	7,14E+02	1,37E+02	2,76E+02	1,35E+02	2,71E+02	1,44E+02	2,76E+02	2,50E+02	4,14E+02	3,24E+01	5,03E+01	4,67E+02
	qtru_3	5,09E+02	1,03E+03	5,51E+02	1,13E+03	1,60E+02	3,23E+02	1,51E+02	3,05E+02	1,62E+02	3,12E+02	3,18E+02	5,68E+02	5,10E+01	7,87E+01	1,20E+03
	qtru_4	1,33E+03	2,72E+03	7,83E+02	1,62E+03	1,92E+02	3,88E+02	2,00E+02	4,03E+02	2,28E+02	4,22E+02	4,66E+02	8,20E+02	6,90E+01	1,06E+02	1,98E+03
	qtru_5	2,60E+02	5,25E+02	3,32E+02	6,81E+02	1,09E+02	2,19E+02	9,94E+01	2,00E+02	9,62E+01	1,92E+02	2,07E+02	3,70E+02	3,57E+01	5,43E+01	6,21E+02
	qtru_6	2,33E+02	4,67E+02	4,72E+02	9,66E+02	1,12E+02	2,26E+02	9,17E+01	1,85E+02	9,35E+01	1,84E+02	1,40E+02	2,43E+02	1,95E+01	2,97E+01	5,44E+02
	qtru_7	4,66E+02	9,40E+02	4,88E+02	1,00E+03	1,44E+02	2,90E+02	1,30E+02	2,61E+02	1,31E+02	2,58E+02	2,46E+02	4,17E+02	2,72E+01	4,00E+01	4,57E+02
	qtru_8	2,25E+02	4,54E+02	2,75E+02	5,65E+02	9,59E+01	1,93E+02	8,29E+01	1,67E+02	8,30E+01	1,67E+02	1,84E+02	3,18E+02	3,22E+01	4,83E+01	1,32E+02
Cloare Lake	CL_1	2,54E+03	5,16E+03	4,72E+01	1,01E+02	1,92E+02	4,25E+02	2,77E+02	5,98E+02	2,96E+02	5,82E+02	6,17E+02	8,35E+02	4,50E+02	6,79E+02	-8,90E+03
	CL_2	2,74E+03	5,56E+03	2,90E+01	6,25E+01	1,47E+02	3,29E+02	2,38E+02	5,16E+02	2,77E+02	5,25E+02	5,45E+02	8,92E+02	4,60E+02	6,97E+02	5,39E+03
	CL_3	3,26E+03	6,62E+03	3,42E+01	7,32E+01	1,73E+02	3,83E+02	2,80E+02	6,04E+02	3,22E+02	6,05E+02	6,16E+02	9,96E+02	5,63E+02	8,47E+02	5,87E+03
	CL_4	3,05E+03	6,20E+03	3,66E+01	7,89E+01	1,77E+02	3,94E+02	2,82E+02	6,11E+02	3,22E+02	6,14E+02	6,05E+02	9,85E+02	4,90E+02	7,41E+02	5,75E+03
	CL_5	3,40E+03	6,90E+03	5,40E+01	1,16E+02	2,32E+02	5,19E+02	3,60E+02	7,81E+02	4,10E+02	7,87E+02	6,73E+02	1,12E+03	5,60E+02	8,48E+02	7,24E+03
	CL_6	2,93E+03	5,91E+03	7,00E+01	1,46E+02	2,31E+02	4,88E+02	3,48E+02	7,24E+02	3,71E+02	6,79E+02	5,57E+02	8,50E+02	5,14E+02	7,52E+02	4,00E+03
	CL_7	3,75E+03	7,63E+03	4,82E+01	1,04E+02	2,34E+02	5,23E+02	3,85E+02	8,34E+02	4,44E+02	8,40E+02	7,77E+02	1,28E+03	7,01E+02	1,06E+03	7,65E+03
	CL_8	2,25E+03	4,58E+03	6,77E+01	1,45E+02	1,87E+02	4,17E+02	2,57E+02	5,57E+02	2,63E+02	5,24E+02	4,34E+02	7,02E+02	3,91E+02	5,91E+02	3,78E+03
Beaurelodge	beau01	1,49E+02	2,99E+02	1,17E+02	2,39E+02	4,97E+01	1,00E+02	3,80E+01	7,65E+01	2,51E+01	6,25E+01	9,30E+02	1,88E+03	3,27E+02	5,08E+02	8,93E+02
	beau02	2,24E+02	4,51E+02	1,11E+02	2,26E+02	5,09E+01	1,03E+02	3,95E+01	7,94E+01	2,77E+01	6,66E+01	5,76E+02	1,15E+03	1,88E+02	2,81E+02	6,03E+02



## ANNEXES

	Tb(N)	+/- Zs	Dy(N)	+/- Zs	Ho(N)	+/- Zs	Er(N)	+/- Zs	Tm(N)	+/- Zs	Yb(N)	+/- Zs	Lu(N)	+/- Zs
KO-1_1	2,23E+03	1,18E+04	1,86E+02	1,82E+03	1,43E+02	3,78E+02	1,99E+02	1,05E+03	1,56E+02	4,03E+02	-1,25E+02	-1,58E+02	1,88E+01	3,97E+01
KO-1_2	8,80E+02	6,45E+03	9,63E+01	1,25E+03	5,81E+01	1,13E+02	8,80E+01	6,09E+02	6,93E+01	1,46E+02	-3,99E+01	-5,96E+01	4,88E+00	9,99E+00
KO-1_3	8,72E+02	4,89E+03	7,43E+01	8,22E+02	4,23E+01	8,52E+01	7,30E+01	4,20E+02	5,54E+01	1,16E+02	6,00E+01	5,26E+01	4,35E+00	9,30E+00
KO-1_4	8,22E+02	4,74E+03	6,66E+01	8,02E+02	4,25E+01	8,56E+01	7,07E+01	4,11E+02	5,03E+01	1,05E+02	5,80E+01	5,22E+01	4,88E+00	9,98E+00
KO-1_5	7,87E+02	4,69E+03	8,07E+01	8,59E+02	4,56E+01	9,17E+01	9,27E+01	4,59E+02	5,78E+01	1,21E+02	5,32E+01	6,35E+01	4,76E+00	1,02E+01
Rössing														
rossing_1	1,35E+04	3,30E+04	1,56E+04	2,05E+04	1,38E+04	2,86E+04	1,51E+04	1,96E+04	1,64E+04	3,29E+04	1,76E+05	2,46E+06	3,02E+03	6,06E+03
rossing_2	1,51E+04	3,44E+04	1,75E+04	2,21E+04	1,80E+04	3,21E+04	1,79E+04	2,23E+04	1,84E+04	3,69E+04	1,31E+05	1,39E+06	3,35E+03	6,72E+03
rossing_3	2,45E+04	4,92E+04	3,15E+04	3,82E+04	2,08E+04	4,24E+04	3,53E+04	4,40E+04	4,24E+04	8,93E+04	3,90E+05	3,57E+06	1,00E+04	2,00E+04
rossing_4	1,04E+04	3,08E+04	1,30E+04	1,80E+04	1,25E+04	2,50E+04	1,20E+04	1,81E+04	1,31E+04	2,81E+04	1,22E+05	1,42E+06	2,31E+03	4,82E+03
limou15_1	2,20E+01	1,23E+01	2,30E+00	2,51E+00	-5,35E-01	-2,59E+00	-2,84E+00	-9,26E-01	-7,23E+00	-8,29E+00	-7,80E+01	-5,07E+02	-2,21E-01	-1,92E+00
limou15_2	3,48E+00	6,98E+00	3,38E+00	5,37E+00	3,85E-01	1,14E+00	9,07E-01	1,54E+00	1,11E+01	2,28E+01	-5,84E+00	-3,12E+00	1,41E-01	2,82E-01
limou15_3	1,54E+00	3,08E+00	7,40E-01	1,02E+00	5,71E-01	1,26E+00	6,17E-01	8,60E-01	8,66E-01	2,04E+00	-1,33E+01	-9,63E+01	3,84E-02	7,89E-02
limou15-21	5,29E+00	1,44E+01	1,26E+00	2,65E+00	4,90E-01	9,81E-01	1,02E+00	1,86E+00	1,65E-01	1,32E+00	6,05E-01	1,22E+00	2,90E-01	5,81E-01
limou15-22	6,98E+00	1,85E+01	1,96E+00	3,92E+00	1,46E+00	2,90E+00	1,37E+00	2,17E+00	-1,05E-01	-8,59E-01	1,80E+00	3,63E+00	3,93E-01	7,87E-01
limou22_1	1,19E+03	4,13E+03	4,26E+02	1,03E+03	2,46E+02	6,29E+02	2,08E+02	5,42E+02	2,47E+02	5,09E+02	4,47E+02	1,16E+03	4,30E+01	8,81E+01
limou22_2	1,37E+03	4,36E+03	5,11E+02	1,07E+03	3,15E+02	6,31E+02	2,90E+02	5,51E+02	2,16E+02	4,94E+02	-6,89E+02	-4,73E+03	4,86E+01	9,34E+01
limou22_3	1,18E+03	4,00E+03	5,03E+02	1,08E+03	2,88E+02	5,77E+02	2,90E+02	5,55E+02	2,26E+02	4,52E+02	-1,15E+02	-2,76E+02	3,17E+01	6,34E+01
limou22_4	1,06E+03	3,88E+03	4,97E+02	1,10E+03	2,89E+02	5,79E+02	2,95E+02	5,66E+02	2,42E+02	4,85E+02	-3,07E+03	-5,81E+04	4,88E+01	9,78E+01
limou22_5	1,15E+03	4,03E+03	4,81E+02	1,07E+03	2,86E+02	5,74E+02	2,88E+02	5,56E+02	2,42E+02	4,84E+02	6,14E+02	4,87E+03	5,16E+01	1,03E+02
limou22_6	1,05E+03	3,73E+03	4,38E+02	9,89E+02	2,83E+02	5,27E+02	2,80E+02	5,09E+02	2,14E+02	4,29E+02	-2,59E+05	-1,86E+09	4,35E+01	8,73E+01
limou22_7	1,17E+03	4,33E+03	5,68E+02	1,26E+03	3,51E+02	7,04E+02	3,35E+02	6,34E+02	2,77E+02	5,54E+02	-3,05E+02	-5,03E+03	5,83E+01	1,13E+02
limou22_8	1,43E+03	4,87E+03	5,87E+02	1,21E+03	3,92E+02	7,87E+02	3,84E+02	6,46E+02	3,09E+02	6,20E+02	-5,80E+02	-5,32E+03	6,26E+01	1,25E+02
limou36_1	-4,63E+01	-1,26E+01	-2,81E+01	-5,17E+00	-2,28E+01	-3,48E+00	-4,40E+01	-5,46E+00	-7,99E+01	-9,10E+00	2,92E+00	8,52E+00	4,23E-01	8,48E-01
limou36_2	3,44E+01	1,68E+02	1,24E+01	4,21E+01	3,88E+01	7,84E+01	2,26E+01	4,01E+01	1,56E+01	3,56E+01	5,49E+00	1,39E+01	4,00E+01	8,35E+01
limou36_3	-1,34E+03	-3,65E+03	-5,17E+02	-8,95E+02	-4,57E+02	-1,13E+03	-6,30E+02	-1,06E+03	8,20E+02	2,79E+03	4,23E+01	5,35E+01	1,19E+03	2,57E+03
Gurvan Bula														
gurv_1	6,19E+02	1,24E+03	-8,93E+02	-5,46E+02	-3,20E+03	-7,81E+02	-3,39E+03	-5,79E+02	2,05E+02	4,11E+02	-1,43E+03	-1,13E+04	6,65E+01	1,33E+02
gurv_2	1,97E+02	3,96E+02	9,91E+01	1,69E+02	9,38E+01	2,17E+02	3,29E+01	1,45E+02	8,76E+01	1,78E+02	-7,26E+01	-1,48E+02	3,25E+01	6,54E+01
gurv_3	2,63E+02	5,27E+02	1,14E+02	2,05E+02	-2,60E+01	-2,31E+02	-2,17E+01	-1,63E+02	8,11E+01	1,63E+02	-1,45E+02	-4,09E+02	2,82E+01	5,66E+01
gurv_4	4,27E+02	8,58E+02	2,16E+02	3,60E+02	-3,28E-01	-4,22E+02	1,80E+01	3,04E+02	1,35E+02	2,72E+02	-1,64E+02	-3,40E+02	6,87E+01	1,38E+02
gurv_5	1,52E+02	3,05E+02	6,10E+01	1,19E+02	-3,01E+01	-1,26E+02	-2,74E+01	-9,04E+01	3,80E+01	7,62E+01	-1,40E+03	-5,32E+04	1,16E+01	2,33E+01
gurv_6	1,33E+02	2,66E+02	1,10E+02	1,66E+02	1,03E+01	1,36E+02	9,58E+00	8,72E+01	3,69E+01	7,39E+01	3,06E+01	4,18E+01	5,01E+00	1,00E+01
gurv_7	2,06E+02	4,12E+02	1,00E+02	1,71E+02	-1,23E+01	-1,84E+02	-1,13E+01	-1,25E+02	5,21E+01	1,04E+02	-1,43E+03	-3,44E+04	1,65E+01	3,30E+01
gurv_8	1,21E+02	2,43E+02	5,39E+01	1,03E+02	-3,04E+01	-9,86E+01	-2,58E+01	-7,36E+01	3,30E+01	6,61E+01	-1,48E+02	-7,41E+02	1,22E+01	2,45E+01
Cigare Lake														
CL 1	1,85E+03	4,01E+03	1,86E+03	2,36E+03	1,11E+03	2,26E+03	8,53E+02	1,10E+03	6,23E+02	1,54E+03	9,72E+02	3,45E+03	4,52E+02	1,28E+03
CL 2	1,83E+03	4,70E+03	1,98E+03	2,70E+03	1,30E+03	2,67E+03	9,16E+02	1,28E+03	6,49E+02	1,75E+03	8,91E+02	3,37E+03	5,44E+02	1,57E+03
CL 3	2,48E+03	5,25E+03	2,51E+03	3,14E+03	1,48E+03	2,99E+03	1,16E+03	1,44E+03	9,29E+02	2,00E+03	9,90E+02	3,63E+03	5,75E+02	1,61E+03
CL 4	2,38E+03	5,09E+03	2,43E+03	3,07E+03	1,42E+03	2,87E+03	1,10E+03	1,38E+03	8,88E+02	1,93E+03	9,65E+02	3,61E+03	5,89E+02	1,63E+03
CL_5	2,57E+03	5,58E+03	2,62E+03	3,34E+03	1,55E+03	3,14E+03	1,20E+03	1,52E+03	9,49E+02	2,10E+03	1,06E+03	3,99E+03	6,33E+02	1,82E+03
CL_6	2,00E+03	4,28E+03	1,97E+03	2,47E+03	1,24E+03	2,51E+03	9,62E+02	1,22E+03	7,33E+02	1,62E+03	9,86E+02	2,87E+03	3,42E+02	8,27E+02
CL_7	2,84E+03	6,11E+03	2,90E+03	3,67E+03	1,73E+03	3,50E+03	1,35E+03	1,69E+03	1,09E+03	2,36E+03	1,16E+03	4,35E+03	6,87E+02	1,97E+03
CL_8	1,68E+03	3,63E+03	1,75E+03	2,21E+03	1,04E+03	2,11E+03	8,25E+02	1,04E+03	6,78E+02	1,47E+03	7,30E+02	2,71E+03	4,21E+02	1,20E+03
Beaverlodge														
beav@1	3,03E+01	8,76E+01	2,37E+01	3,53E+01	2,07E+01	4,15E+01	2,04E+01	2,82E+01	1,52E+01	3,05E+01	4,34E+01	1,19E+02	4,76E+00	9,53E+00
beav@2	2,63E+01	9,34E+01	2,57E+01	4,23E+01	2,75E+01	5,52E+01	2,72E+01	3,83E+01	2,63E+01	5,27E+01	6,46E+01	3,59E+02	4,87E+00	9,76E+00



### **3. TABLES DES RESULTATS D'ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS**



ANNEXES

Table 1: Composition chimique de la pechblende et des oxydes U<sup>6+</sup> de l'échantillon 9285-9 de Finlande (analyses EMP), et âges chimiques correspondants calculés. P, S, Y, Zr, Nb, Mo, Th, Se, Nd, Bi sont en dessous de la limite de détection.

	analysis number	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	PbO	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Total	Chemical age (Ma)
Pitchblende	17 / 1 .	<d.l.	1.734	7.95	0.173	1.55	4.219	<d.l.	77.02	92.9	396
Pitchblende	17 / 2 .	<d.l.	1.017	9.524	<d.l.	0.747	4.844	<d.l.	77.33	94.18	450
Pitchblende	17 / 3 .	<d.l.	1.426	9.252	<d.l.	1.442	4.637	<d.l.	76.86	94.28	435
U6+ oxide	17 / 4 .	0.17	3.161	3.598	<d.l.	1.888	3.494	<d.l.	74.65	87.17	341
U6+ oxide	17 / 5 .	0.164	2.832	4.823	<d.l.	1.544	3.739	<d.l.	76.51	89.69	354
U6+ oxide	17 / 6 .	0.123	2.483	5.627	<d.l.	1.655	3.745	<d.l.	77.05	90.9	354
U6+ oxide	1 / 1 .	0.121	2.299	7.169	<d.l.	1.848	3.45	<d.l.	76.59	91.55	329
U6+ oxide	2 / 1 .	<d.l.	2.523	6.394	<d.l.	1.547	3.644	<d.l.	76.7	91.04	345
U6+ oxide	4 / 1 .	0.108	2.531	5.186	<d.l.	1.41	3.564	<d.l.	76.58	89.54	340

Table 2: Composition chimique des oxydes d'uranium de l'échantillon 1001-1 et 625-1 du gisement de Karku, et âges chimiques correspondants calculés. P, Y, Zr, Nb, Mo, Ti, Th, Se, Nd, Bi sont en dessous de la limite de détection.

	analysis number	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	SO	PbO	UO <sub>2</sub>	Total	Chemical age
coffinite/pechblende	1001-7b	0,389	5,101	2,604	2,084	<d.l.	4,097	79,492	94,291	380 Ma
pitchblende	625-1-1	<d.l.	2,661	4,555	0,492	0,559	9,631	77,73	96,046	860 Ma
pitchblende	625-1-1	<d.l.	2,88	4,12	0,331	0,927	12,926	76,252	97,648	1140 Ma
pitchblende	625-1-1	<d.l.	2,914	4,427	0,491	0,579	10,156	76,279	95,042	920 Ma
pitchblende	625-1-1	<d.l.	2,411	5,386	0,486	0,229	9,517	74,728	93,099	880 Ma
pitchblende	625-1-1	<d.l.	3,404	3,75	0,407	1,281	10,268	75,47	94,914	935 Ma
pitchblende	625-1-1b	<d.l.	1,89	5,431	0,461	0,314	16,529	68,263	93,213	1550 Ma

ANNEXES

Table 3: Composition chimique des oxydes d'uranium de l'échantillon PAR du gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France), et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	SO	CaO	TiO2	FeO	PbO	ThO2	UO2	Total	Chemical age (Ma)
PenArRan-1	<d.l.	0,858	0,275	6,306	<d.l.	<d.l.	5,289	<d.l.	82,060	95,401	442
PenArRan-2	<d.l.	0,890	0,347	6,462	<d.l.	0,312	5,055	<d.l.	81,562	94,814	426
PenArRan.P1_3	<d.l.	0,921	2,038	5,542	<d.l.	0,313	9,839	<d.l.	76,233	95,097	849
PenArRan.P1_4	1,761	0,814	1,108	5,872	<d.l.	0,272	7,446	<d.l.	78,651	96,192	637
PenArRan.P1_5	<d.l.	0,896	1,635	4,973	<d.l.	0,637	10,008	<d.l.	77,041	95,324	854
PenArRan.P1_6	0,156	1,297	<d.l.	4,259	<d.l.	0,762	3,297	<d.l.	84,246	94,064	273
PenArRan.P1_7	<d.l.	0,862	<d.l.	7,475	<d.l.	<d.l.	3,940	<d.l.	81,287	93,884	336
PenArRan.P1_8	<d.l.	1,024	<d.l.	7,365	<d.l.	<d.l.	4,028	<d.l.	82,609	95,328	338
PenArRan.P1_9	<d.l.	1,044	0,135	8,502	<d.l.	<d.l.	4,203	<d.l.	80,455	94,556	362
PenArRan.P1_10	<d.l.	0,963	<d.l.	8,391	<d.l.	<d.l.	4,249	<d.l.	81,661	95,525	360
PenArRan.P1_11	<d.l.	0,997	<d.l.	8,482	<d.l.	<d.l.	4,001	<d.l.	80,516	94,077	345
PenArRan.P1_12	<d.l.	0,949	<d.l.	8,431	<d.l.	<d.l.	4,399	<d.l.	81,217	95,283	374
PenArRan.P1_13	<d.l.	0,982	<d.l.	8,447	<d.l.	<d.l.	4,382	<d.l.	80,274	94,179	377
PenArRan.P1_14	<d.l.	1,054	<d.l.	8,415	<d.l.	<d.l.	4,488	<d.l.	80,526	94,694	385
PenArRan.P1_15	<d.l.	1,024	<d.l.	8,085	<d.l.	<d.l.	4,413	<d.l.	80,912	94,592	377
PenArRan.P1_16	<d.l.	0,959	<d.l.	8,192	<d.l.	<d.l.	4,450	<d.l.	80,594	94,424	381
PenArRan.P1_17	<d.l.	0,999	0,149	7,898	<d.l.	<d.l.	4,368	<d.l.	81,444	95,122	371
PenArRan.P1_18	<d.l.	0,892	<d.l.	8,361	<d.l.	<d.l.	4,338	<d.l.	81,177	95,119	369
PenArRan.P1_19	<d.l.	0,935	<d.l.	8,271	<d.l.	<d.l.	4,624	<d.l.	81,402	95,412	392
PenArRan.P1_20	<d.l.	0,971	<d.l.	8,320	<d.l.	<d.l.	4,387	<d.l.	81,344	95,301	373
PenArRan.P1_21	<d.l.	0,985	<d.l.	8,266	<d.l.	<d.l.	4,496	<d.l.	80,754	94,753	384
PenArRan.P1_22	<d.l.	0,970	<d.l.	8,274	<d.l.	<d.l.	4,214	<d.l.	80,561	94,242	362
PenArRan.P1_23	<d.l.	0,965	<d.l.	8,176	<d.l.	<d.l.	4,316	<d.l.	81,346	94,911	367
PenArRan.P1_24	<d.l.	0,824	<d.l.	7,929	<d.l.	<d.l.	4,509	<d.l.	81,230	94,677	383
PenArRan.P1_25	<d.l.	0,987	<d.l.	8,189	<d.l.	<d.l.	4,485	<d.l.	81,454	95,141	380
PenArRan.P1_26	<d.l.	0,986	<d.l.	8,218	<d.l.	<d.l.	4,345	<d.l.	81,717	95,636	368
PenArRan.P1_27	<d.l.	0,974	<d.l.	7,990	<d.l.	<d.l.	4,953	<d.l.	82,442	96,568	414
PenArRan.P1_28	<d.l.	0,967	<d.l.	8,092	<d.l.	<d.l.	4,624	<d.l.	82,188	95,953	388
PenArRan.P2_1	<d.l.	1,023	<d.l.	7,856	<d.l.	<d.l.	4,606	<d.l.	80,227	93,872	396
PenArRan.P2_2	<d.l.	1,049	<d.l.	7,828	<d.l.	<d.l.	4,718	<d.l.	78,431	92,368	414
PenArRan.P2_3	<d.l.	0,993	<d.l.	7,850	<d.l.	<d.l.	4,708	<d.l.	79,199	92,951	409
PenArRan.P2_4	<d.l.	1,060	<d.l.	8,128	<d.l.	<d.l.	4,699	<d.l.	81,367	95,416	398
PenArRan.P2_5	<d.l.	0,974	<d.l.	8,338	<d.l.	<d.l.	4,761	<d.l.	81,952	96,159	400
PenArRan.P2_6	<d.l.	1,070	<d.l.	8,332	<d.l.	<d.l.	4,502	<d.l.	80,457	94,545	386
PenArRan.P2_7	<d.l.	1,045	<d.l.	8,027	<d.l.	<d.l.	4,426	<d.l.	79,419	93,213	385
PenArRan.P2_8	<d.l.	1,049	<d.l.	8,087	<d.l.	<d.l.	4,912	<d.l.	81,845	96,178	413
PenArRan.P2_9	<d.l.	1,031	<d.l.	8,078	<d.l.	<d.l.	4,732	<d.l.	79,823	93,889	408
PenArRan.P2_10	<d.l.	0,918	<d.l.	7,707	<d.l.	<d.l.	4,426	<d.l.	81,482	94,928	375
PenArRan.P2_11	<d.l.	1,086	<d.l.	8,082	<d.l.	<d.l.	4,473	<d.l.	80,906	94,702	382
PenArRan.P2_12	<d.l.	0,965	<d.l.	8,209	<d.l.	<d.l.	4,804	<d.l.	79,093	93,430	418
PenArRan.P2_13	<d.l.	0,991	<d.l.	8,104	<d.l.	<d.l.	4,983	<d.l.	78,996	93,159	433
PenArRan.P2_14	<d.l.	1,007	<d.l.	8,016	<d.l.	<d.l.	4,801	<d.l.	80,391	94,594	411
PenArRan.P2_15	<d.l.	0,984	0,119	8,251	<d.l.	<d.l.	4,915	<d.l.	79,968	94,471	423
PenArRan.P2_16	<d.l.	0,957	<d.l.	7,626	<d.l.	<d.l.	4,832	<d.l.	82,467	96,132	404
PenArRan.P2_17	<d.l.	1,022	<d.l.	7,540	<d.l.	<d.l.	4,859	<d.l.	81,101	94,637	413
PenArRan.P2_18	<d.l.	0,997	<d.l.	7,590	<d.l.	<d.l.	4,829	<d.l.	81,091	94,743	410
PenArRan.P2_19	<d.l.	1,015	<d.l.	7,531	<d.l.	<d.l.	4,644	<d.l.	81,271	94,630	394
PenArRan.P2_20	<d.l.	0,961	<d.l.	7,628	<d.l.	<d.l.	4,705	<d.l.	80,968	94,540	401
PenArRan.P2_21	<d.l.	0,926	<d.l.	7,515	<d.l.	<d.l.	4,503	<d.l.	81,450	94,665	382
PenArRan.P2_22	<d.l.	1,019	<d.l.	7,350	<d.l.	<d.l.	4,467	<d.l.	81,697	95,013	378
PenArRan.P2_23	<d.l.	0,979	<d.l.	7,168	<d.l.	<d.l.	4,482	<d.l.	80,613	93,579	384
PenArRan.P2_24	<d.l.	0,977	<d.l.	7,482	<d.l.	<d.l.	4,386	<d.l.	81,601	94,642	372
PenArRan.P2_25	0,828	1,909	<d.l.	6,214	<d.l.	<d.l.	3,911	<d.l.	80,366	93,267	338
PenArRan.P2_26	<d.l.	1,050	<d.l.	8,170	<d.l.	<d.l.	4,916	0,234	80,602	95,265	419
PenArRan.P2_27	<d.l.	0,969	0,163	8,109	<d.l.	<d.l.	4,209	<d.l.	81,594	95,292	357
PenArRan.P2_28	<d.l.	1,057	<d.l.	8,078	<d.l.	<d.l.	4,969	<d.l.	79,497	93,836	430
PenArRan.P2_29	<d.l.	0,984	<d.l.	8,229	<d.l.	<d.l.	4,948	<d.l.	80,716	95,171	422
PenArRan.P2_30	<d.l.	0,903	<d.l.	8,028	<d.l.	<d.l.	4,333	<d.l.	81,794	95,188	366
PenArRan.P2_31	<d.l.	1,009	<d.l.	7,804	<d.l.	<d.l.	4,617	<d.l.	80,844	94,587	394
PenArRan.P2_32	0,190	0,959	<d.l.	8,178	<d.l.	<d.l.	4,945	<d.l.	82,639	96,982	412
PenArRan.P2_33	<d.l.	0,979	<d.l.	7,716	<d.l.	<d.l.	4,665	<d.l.	80,089	93,728	401
PenArRan.P2_34	<d.l.	0,966	<d.l.	8,053	<d.l.	<d.l.	4,504	<d.l.	81,084	94,879	383
PenArRan.P2_35	<d.l.	1,039	<d.l.	8,167	<d.l.	<d.l.	4,323	<d.l.	81,826	95,615	365
PenArRan.P2_36	<d.l.	0,951	<d.l.	8,108	<d.l.	<d.l.	4,429	<d.l.	80,888	94,584	378

ANNEXES

Table 4: Composition chimique de la matrice 1 de la pechblende de l'échantillon St-8567 (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	TiO2	FeO	PbO	SO2	UO2	ZrO2	Total	Chemical age (Ma)	analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	TiO2	FeO	PbO	SO2	UO2	ZrO2	Total	Chemical age (Ma)
streltsovskia St 8567 - 1	<d.l.	<d.l.	0,148	2,547	0,221	<d.l.	1,838	<d.l.	91,925	0,514	97,362	150	51	<d.l.	<d.l.	0,228	2,506	0,24	<d.l.	1,859	<d.l.	91,089	0,526	96,634	150
2	<d.l.	<d.l.	0,1	2,462	0,282	<d.l.	1,84	<d.l.	91,926	0,5	97,347	150	52	<d.l.	<d.l.	0,156	2,584	0,163	<d.l.	1,843	<d.l.	91,545	0,634	97,145	150
3	<d.l.	0,156	<d.l.	2,342	0,277	0,274	2,02	<d.l.	90,71	0,843	96,724	165	53	<d.l.	<d.l.	0,131	2,582	0,211	<d.l.	1,822	<d.l.	91,624	0,444	97,108	150
4	<d.l.	<d.l.	0,232	2,365	0,209	0,206	2,053	<d.l.	91,768	0,684	97,525	165	54	<d.l.	<d.l.	0,163	2,471	0,196	<d.l.	2,004	<d.l.	91,597	0,558	97,162	165
5	<d.l.	0,142	0,171	2,357	0,383	<d.l.	1,946	<d.l.	90,532	0,854	96,577	155	55	<d.l.	<d.l.	0,146	2,484	0,211	0,257	1,906	<d.l.	91,172	0,626	96,87	155
6	0,052	<d.l.	0,219	2,341	0,217	0,244	1,822	<d.l.	91,17	0,654	96,783	150	56	<d.l.	<d.l.	0,086	2,408	0,199	0,207	2,008	<d.l.	91,907	0,463	97,417	165
7	<d.l.	<d.l.	0,159	2,401	0,191	<d.l.	1,944	<d.l.	91,234	0,504	96,455	155	57	<d.l.	<d.l.	0,287	2,505	0,275	<d.l.	1,96	<d.l.	91,201	0,61	97,181	155
8	<d.l.	<d.l.	0,148	2,486	0,301	<d.l.	1,87	<d.l.	90,858	0,65	96,507	155	58	<d.l.	<d.l.	0,16	2,473	0,257	<d.l.	1,554	<d.l.	91,86	0,473	97,011	130
9	<d.l.	<d.l.	0,212	2,623	0,246	0,223	1,99	<d.l.	90,939	0,497	96,837	165	59	<d.l.	<d.l.	0,223	2,414	0,254	<d.l.	1,791	0,047	91,472	0,447	96,707	150
10	<d.l.	<d.l.	0,198	2,544	0,248	<d.l.	1,873	<d.l.	91,485	0,484	97,088	150	60	0,069	<d.l.	0,1	2,466	0,308	<d.l.	1,939	<d.l.	90,985	0,406	96,492	155
11	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,304	0,3	<d.l.	1,957	<d.l.	91,457	0,54	96,65	155	61	0,116	0,06	0,179	2,533	0,281	0,254	1,907	<d.l.	91,271	0,507	97,16	155
12	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,55	0,2	<d.l.	1,878	<d.l.	91,375	0,517	96,699	155	62	<d.l.	<d.l.	0,16	2,639	0,216	0,234	1,75	<d.l.	90,793	0,535	96,327	140
13	<d.l.	<d.l.	0,375	2,472	0,242	<d.l.	2,011	<d.l.	90,812	0,514	96,735	165	63	<d.l.	<d.l.	0,111	2,478	0,196	<d.l.	1,532	<d.l.	91,657	0,465	96,644	130
14	<d.l.	<d.l.	0,163	2,431	0,249	<d.l.	1,943	<d.l.	91,431	0,471	96,85	155	64	<d.l.	0,062	<d.l.	2,575	0,192	<d.l.	1,917	<d.l.	91,564	0,42	96,916	155
15	<d.l.	0,12	<d.l.	2,533	0,317	0,227	1,835	<d.l.	90,121	0,927	96,177	150	65	<d.l.	<d.l.	0,186	2,586	0,237	<d.l.	2	<d.l.	91,437	0,363	96,928	165
16	<d.l.	<d.l.	0,138	2,451	0,204	<d.l.	1,717	<d.l.	91,599	0,635	96,875	140	66	<d.l.	<d.l.	0,185	2,603	0,188	0,251	1,703	<d.l.	91,267	0,568	96,917	140
17	<d.l.	<d.l.	0,166	2,441	0,146	<d.l.	2,088	<d.l.	91,395	0,528	96,923	170	67	<d.l.	<d.l.	0,201	2,576	0,243	<d.l.	1,788	<d.l.	91,132	0,433	96,622	150
18	<d.l.	<d.l.	0,246	2,444	0,15	<d.l.	1,872	0,035	91,119	0,454	96,481	155	68	<d.l.	<d.l.	0,222	2,559	0,236	0,219	1,673	0,029	91,453	0,404	96,898	135
19	<d.l.	<d.l.	0,13	2,534	0,196	<d.l.	1,55	<d.l.	91,275	0,388	96,307	130	69	<d.l.	<d.l.	0,116	2,439	0,174	<d.l.	2,272	<d.l.	91,067	0,572	96,865	185
20	<d.l.	<d.l.	0,132	2,554	0,28	0,282	1,279	<d.l.	91,144	0,577	96,299	105	70	<d.l.	<d.l.	0,225	2,391	0,137	<d.l.	1,815	<d.l.	91,037	0,384	96,363	150
21	<d.l.	<d.l.	0,218	2,285	0,278	<d.l.	2,026	<d.l.	90,595	0,598	96,441	165	71	<d.l.	<d.l.	0,161	2,65	0,25	<d.l.	1,695	<d.l.	91,187	0,333	96,388	140
22	<d.l.	<d.l.	0,236	2,573	0,192	<d.l.	2,131	<d.l.	91,314	0,435	97,255	170	72	0,052	<d.l.	0,244	2,476	0,243	<d.l.	1,798	<d.l.	91,504	0,396	96,833	150
23	<d.l.	<d.l.	0,235	2,468	0,228	<d.l.	2,01	<d.l.	91,151	0,617	97,026	165	73	<d.l.	<d.l.	0,112	2,564	0,235	<d.l.	1,909	<d.l.	91,893	0,34	97,178	155
24	0,044	<d.l.	0,192	2,528	0,247	0,245	2,059	<d.l.	91,241	0,57	97,218	170	74	<d.l.	<d.l.	0,124	2,524	0,291	<d.l.	1,901	<d.l.	91,581	0,44	97,072	155
25	<d.l.	<d.l.	0,165	2,233	0,262	<d.l.	1,458	<d.l.	91,389	0,746	96,428	120	75	<d.l.	<d.l.	0,136	2,515	0,229	<d.l.	2,065	<d.l.	91,724	0,582	97,479	170
26	<d.l.	<d.l.	0,164	2,473	0,194	<d.l.	1,811	<d.l.	91,231	0,45	96,567	150	76	<d.l.	<d.l.	0,168	2,948	0,265	0,344	2,359	<d.l.	92,448	0,384	99,06	190
27	<d.l.	<d.l.	0,163	2,561	0,233	<d.l.	1,94	<d.l.	91,246	0,498	96,885	155	77	<d.l.	<d.l.	0,151	2,564	0,203	<d.l.	1,783	<d.l.	91,216	0,401	96,621	150
28	<d.l.	<d.l.	0,245	2,54	0,226	<d.l.	1,869	<d.l.	91,341	0,546	96,91	150	78	<d.l.	<d.l.	0,212	2,57	0,288	<d.l.	1,863	<d.l.	90,814	0,331	96,173	155
29	<d.l.	<d.l.	0,214	2,547	0,307	<d.l.	1,881	<d.l.	91,207	0,62	97,016	155	79	<d.l.	<d.l.	0,262	2,567	0,138	<d.l.	1,678	<d.l.	91,211	0,456	96,593	135
30	0,749	<d.l.	0,272	2,492	0,236	<d.l.	1,64	<d.l.	89,182	0,455	95,248	135	80	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,534	0,249	<d.l.	1,801	<d.l.	91,447	0,33	96,706	150
31	<d.l.	<d.l.	0,134	2,567	0,175	0,267	2,099	<d.l.	91,183	0,51	97,121	170	81	<d.l.	<d.l.	0,165	2,572	0,241	<d.l.	1,77	<d.l.	91,384	0,439	96,738	140
32	0,049	<d.l.	0,224	2,437	0,186	<d.l.	1,755	<d.l.	91,575	0,428	96,784	140	82	<d.l.	<d.l.	0,165	2,477	0,18	<d.l.	1,798	<d.l.	91,829	0,544	97,18	150
33	<d.l.	<d.l.	0,204	2,32	0,211	<d.l.	1,685	<d.l.	91,502	0,645	96,83	135	83	<d.l.	<d.l.	0,089	2,553	0,253	<d.l.	1,794	<d.l.	91,359	0,437	96,67	150
34	<d.l.	<d.l.	0,166	2,639	0,207	<d.l.	1,915	<d.l.	91,678	0,545	97,203	155	84	<d.l.	0,054	0,165	2,627	0,215	0,213	2,042	<d.l.	91,439	0,441	97,406	165
35	<d.l.	<d.l.	0,174	2,554	0,177	<d.l.	1,656	<d.l.	91,319	0,366	96,53	135	85	<d.l.	<d.l.	0,065	2,534	0,314	0,288	1,756	0,027	91,089	0,449	96,587	140
36	<d.l.	0,061	0,241	2,469	0,284	<d.l.	1,854	<d.l.	91,858	0,418	97,496	150	86	<d.l.	<d.l.	0,165	2,585	0,215	<d.l.	1,661	<d.l.	91,248	0,442	96,511	135
37	<d.l.	<d.l.	0,253	2,533	0,228	<d.l.	2,049	<d.l.	91,719	0,589	97,575	165	87	<d.l.	0,069	0,18	2,573	0,198	<d.l.	1,781	<d.l.	91,484	0,368	96,935	140
38	<d.l.	<d.l.	0,247	2,384	0,264	<d.l.	1,983	<d.l.	90,914	0,524	96,396	165	88	<d.l.	<d.l.	0,068	2,49	0,268	0,29	1,648	<d.l.	91,726	0,463	97,028	135
39	<d.l.	<d.l.	0,146	2,625	0,293	0,221	1,752	<d.l.	91,237	0,466	96,77	140	89	<d.l.	<d.l.	0,174	2,587	0,262	<d.l.	1,951	<d.l.	91,153	0,425	96,849	155
40	0,06	<d.l.	0,169	2,476	0,16	<d.l.	1,859	<d.l.	91,81	0,49	97,204	150	90	<d.l.	<d.l.	0,148	2,623	0,217	0,283	1,938	<d.l.	91,171	0,399	96,793	155
41	0,051	<d.l.	0,131	2,499	0,186	<d.l.	2,228	<d.l.	91,328	0,414	97,059	180	91	<d.l.	<d.l.	0,178	2,578	0,261	<d.l.	1,758	<d.l.	91,34	0,404	96,608	140
42	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,561	0,142	0,219	2,034	<d.l.	91,243	0,484	96,841	165	92	<d.l.	0,06	0,164	2,63	0,208	<d.l.	1,789	<d.l.	91,192	0,429	96,518	150
43	<d.l.	<d.l.	0,18	2,588	0,202	0,248	1,964	<d.l.	91,505	0,615	97,345	155	93	<d.l.	0,066	0,113	2,533	0,221	0,295	1,78	<d.l.	91,149	0,426	96,674	150
44	<d.l.	<d.l.	0,231	2,485	0,237	<d.l.	1,745	<d.l.	91,392	0,625	96,953	140	94	<d.l.	<d.l.	0,136	2,609	0,201	<d.l.	1,916	<d.l.	91,246	0,614	96,906	155
45	<d.l.	<d.l.	0,156	2,509	0,184</																				

## ANNEXES

Table 5: Composition chimique de la matrice 2 de la pechblende de l'échantillon St-8567 et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	TiO2	FeO	PbO	SO2	UO2	MoO3	ZrO2	Total	Chemical age (Ma)
streltsovska St 8567 - 2	0,042	<d.l.	0,179	2,532	0,159	<d.l.	2,143	<d.l.	91,731	<d.l.	0,481	97,311	170
102	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,481	0,257	<d.l.	1,809	<d.l.	91,724	<d.l.	0,269	96,905	150
103	<d.l.	0,101	0,098	2,603	0,197	<d.l.	2,052	<d.l.	91,53	<d.l.	0,385	97,068	165
104	0,044	<d.l.	0,165	2,741	0,132	<d.l.	1,76	<d.l.	91,617	<d.l.	0,402	97,113	140
105	<d.l.	<d.l.	0,169	2,496	0,183	<d.l.	1,921	<d.l.	92,036	<d.l.	0,391	97,513	155
106	0,928	0,094	0,172	2,478	0,203	0,222	1,65	<d.l.	91,166	<d.l.	0,482	97,411	135
107	<d.l.	<d.l.	0,123	2,548	0,229	<d.l.	1,861	<d.l.	91,821	<d.l.	0,38	97,108	150
108	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,513	0,165	<d.l.	1,495	<d.l.	91,126	<d.l.	0,377	95,81	120
109	<d.l.	<d.l.	0,139	2,594	0,149	<d.l.	1,783	<d.l.	90,735	<d.l.	0,51	96,121	150
110	<d.l.	<d.l.	0,122	2,523	0,179	0,208	1,961	<d.l.	90,754	<d.l.	0,386	96,241	165
111	<d.l.	<d.l.	0,174	2,489	0,188	<d.l.	1,837	<d.l.	91,702	<d.l.	0,277	96,806	150
112	<d.l.	<d.l.	0,152	2,53	0,188	<d.l.	1,765	<d.l.	91,222	<d.l.	0,223	96,283	140
113	<d.l.	<d.l.	0,216	2,511	0,219	<d.l.	1,799	0,048	91,592	<d.l.	0,466	97,007	150
115	<d.l.	<d.l.	0,062	2,56	0,204	<d.l.	1,799	<d.l.	91,421	<d.l.	0,416	96,607	150
116	<d.l.	<d.l.	0,268	2,533	0,186	<d.l.	1,539	<d.l.	91,244	<d.l.	0,363	96,248	130
117	<d.l.	0,057	0,191	2,584	0,226	<d.l.	1,854	<d.l.	91,222	<d.l.	0,409	96,735	150
118	<d.l.	0,061	0,114	2,533	0,285	0,276	2,002	<d.l.	91,525	<d.l.	0,474	97,468	165
119	<d.l.	<d.l.	0,247	2,488	0,208	<d.l.	2,078	<d.l.	91,142	<d.l.	0,357	96,731	170
120	0,045	0,07	0,205	2,527	0,271	<d.l.	1,691	0,039	90,675	<d.l.	0,424	96,371	140
121	<d.l.	0,071	0,168	2,43	0,194	<d.l.	1,934	<d.l.	91,454	<d.l.	0,357	96,795	155
122	<d.l.	0,109	0,522	2,448	0,202	<d.l.	1,976	<d.l.	91,836	<d.l.	0,376	97,721	165
123	<d.l.	<d.l.	0,23	2,525	0,141	<d.l.	2,026	<d.l.	91,487	<d.l.	0,434	96,983	165
124	<d.l.	<d.l.	0,311	2,611	0,258	<d.l.	1,87	<d.l.	91,808	<d.l.	0,437	97,4	150
125	0,04	<d.l.	0,261	2,518	0,183	<d.l.	2,066	<d.l.	91,089	<d.l.	0,391	96,791	170
126	<d.l.	<d.l.	0,308	2,683	0,244	<d.l.	1,845	<d.l.	91,617	<d.l.	0,404	97,297	150
127	<d.l.	0,077	0,166	2,678	0,205	<d.l.	1,623	<d.l.	90,942	<d.l.	0,309	96,164	135
128	<d.l.	0,189	0,2	2,576	0,184	<d.l.	1,7	<d.l.	90,941	<d.l.	0,331	96,343	140
129	<d.l.	<d.l.	0,246	2,471	0,174	<d.l.	1,789	<d.l.	91,413	<d.l.	0,344	96,714	150
130	<d.l.	<d.l.	0,069	2,578	0,169	<d.l.	1,785	<d.l.	90,849	<d.l.	0,397	96,034	150
131	<d.l.	<d.l.	0,087	2,571	0,213	<d.l.	1,467	<d.l.	91,458	<d.l.	0,39	96,433	120
132	<d.l.	<d.l.	0,194	2,405	0,244	<d.l.	1,833	<d.l.	90,926	<d.l.	0,42	96,093	150
133	0,058	<d.l.	0,097	2,544	0,217	<d.l.	1,921	<d.l.	91,148	<d.l.	0,479	96,64	155
134	<d.l.	0,098	0,327	2,711	0,172	<d.l.	1,881	<d.l.	91,29	<d.l.	0,334	97,061	155
135	<d.l.	<d.l.	0,173	2,511	0,185	<d.l.	1,807	<d.l.	92,027	<d.l.	0,546	97,268	150
136	<d.l.	<d.l.	0,136	2,565	0,249	0,221	1,638	<d.l.	91,403	<d.l.	0,236	96,541	135
137	0,202	<d.l.	0,216	2,56	0,242	<d.l.	1,794	<d.l.	91,346	<d.l.	0,412	97,133	150
138	<d.l.	<d.l.	0,252	2,613	0,243	0,222	1,683	<d.l.	91,113	<d.l.	0,348	96,514	135
139	<d.l.	<d.l.	0,12	2,51	0,179	<d.l.	1,853	<d.l.	91,127	<d.l.	0,356	96,378	150
140	0,05	<d.l.	0,127	2,565	0,266	0,221	1,601	<d.l.	90,865	<d.l.	<d.l.	95,96	135
141	<d.l.	<d.l.	0,146	2,621	0,2	<d.l.	1,888	<d.l.	90,809	<d.l.	0,442	96,319	155
142	<d.l.	<d.l.	0,203	2,412	0,181	<d.l.	1,851	<d.l.	90,644	<d.l.	0,507	95,951	150
143	<d.l.	<d.l.	0,069	2,42	0,14	<d.l.	1,926	<d.l.	91,208	<d.l.	0,356	96,243	155
144	<d.l.	0,101	0,142	2,451	0,148	<d.l.	1,701	<d.l.	91,506	<d.l.	0,486	96,774	140
145	<d.l.	<d.l.	0,125	2,592	0,142	0,273	1,904	<d.l.	90,851	<d.l.	0,373	96,452	155
146	<d.l.	<d.l.	0,187	2,364	0,187	0,224	2,097	<d.l.	91,208	<d.l.	0,293	96,69	170
147	<d.l.	<d.l.	0,096	2,541	0,184	<d.l.	1,95	<d.l.	91,088	<d.l.	0,46	96,763	155
148	<d.l.	<d.l.	0,159	2,461	0,198	<d.l.	1,844	<d.l.	91,053	<d.l.	0,395	96,352	150
149	<d.l.	<d.l.	0,169	2,596	0,196	<d.l.	1,995	<d.l.	90,757	<d.l.	0,382	96,227	165
150	<d.l.	<d.l.	0,14	2,465	0,155	<d.l.	1,648	<d.l.	90,442	<d.l.	0,348	95,608	135
151	<d.l.	0,076	0,14	2,533	0,192	<d.l.	1,843	<d.l.	91,66	<d.l.	0,38	96,999	150
152	<d.l.	<d.l.	0,3	2,404	0,221	<d.l.	1,821	<d.l.	91,829	<d.l.	0,434	97,179	150
153	<d.l.	<d.l.	0,164	2,611	0,197	<d.l.	1,798	<d.l.	91,333	<d.l.	0,306	96,45	150
154	0,049	<d.l.	0,19	2,493	0,194	<d.l.	1,985	<d.l.	91,042	<d.l.	0,411	96,555	165
155	0,055	<d.l.	0,228	2,467	0,244	0,257	1,933	<d.l.	91,163	<d.l.	0,426	96,944	155
156	0,052	<d.l.	0,157	2,655	0,207	<d.l.	1,732	<d.l.	90,993	<d.l.	0,381	96,543	140
157	<d.l.	<d.l.	0,133	2,677	0,236	<d.l.	1,714	<d.l.	91,074	0,335	0,397	96,677	140
158	<d.l.	<d.l.	0,091	2,485	0,22	<d.l.	1,985	<d.l.	91,279	<d.l.	0,391	96,507	165
159	<d.l.	<d.l.	0,104	2,555	0,206	<d.l.	1,741	<d.l.	90,297	<d.l.	0,372	95,517	140
160	<d.l.	0,06	0,185	2,629	0,239	0,284	1,878	<d.l.	90,556	<d.l.	0,394	96,289	155
161	<d.l.	<d.l.	0,194	2,44	0,217	<d.l.	1,822	<d.l.	91,299	<d.l.	0,458	96,682	150
162	<d.l.	<d.l.	0,136	2,41	0,249	<d.l.	1,89	<d.l.	91,411	<d.l.	0,376	96,583	155
163	<d.l.	<d.l.	0,203	2,5	0,231	0,217	1,473	<d.l.	91,082	<d.l.	0,477	96,326	120
164	<d.l.	<d.l.	0,13	2,471	0,172	<d.l.	1,833	<d.l.	91,029	0,347	0,372	96,596	150
165	<d.l.	<d.l.	0,273	2,499	0,229	0,238	1,915	0,035	90,642	<d.l.	0,528	96,388	155
166	<d.l.	<d.l.	0,098	2,604	0,243	0,239	1,599	<d.l.	90,979	<d.l.	0,465	96,315	135
167	<d.l.	<d.l.	0,196	2,456	0,187	<d.l.	1,818	<d.l.	91,376	<d.l.	0,427	96,61	150
168	<d.l.	<d.l.	0,16	2,628	0,177	<d.l.	1,88	<d.l.	90,781	<d.l.	0,454	96,339	155
169	<d.l.	0,066	0,14	2,465	0,19	<d.l.	1,846	<d.l.	90,06	<d.l.	0,267	95,178	150
170	<d.l.	<d.l.	0,212	2,602	0,215	<d.l.	1,543	<d.l.	90,087	<d.l.	0,318	95,315	130
171	<d.l.	<d.l.	0,127	2,411	0,155	<d.l.	1,933	<d.l.	91,712	<d.l.	0,499	97,02	155
172	<d.l.	<d.l.	0,346	2,566	0,273	<d.l.	2,021	<d.l.	90,995	0,246	0,448	97,132	165
173	0,062	<d.l.	0,126	2,45	0,183	<d.l.	2,099	<d.l.	91,388	<d.l.	0,422	96,861	170
174	<d.l.	<d.l.	0,181	2,567	0,161	0,22	1,637	<d.l.	91,293	<d.l.	0,443	96,534	135
175	<d.l.	<d.l.	0,155	2,481	0,244	<d.l.	1,734	<d.l.	90,81	<d.l.	0,543	96,176	140
176	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,461	0,286	<d.l.	1,806	<d.l.	90,843	<d.l.	0,588	96,227	150
177	<d.l.	<d.l.	0,076	2,539	0,199	<d.l.	1,875	<d.l.	90,888	<d.l.	0,537	96,333	155
178	<d.l.	<d.l.	0,198	2,585	0,224	<d.l.	1,791	<d.l.	90,563	<d.l.	0,433	95,975	150
179	<d.l.	<d.l.	0,224	2,539	0,143	<d.l.	1,607	<d.l.	90,608	<d.l.	0,423	95,717	135
180	<d.l.	<d.l.	0,139	2,532	0,233	<d.l.	1,687	<d.l.	90,418	<d.l.	0,375	95,599	140
181	<d.l.	<d.l.	0,194	2,375	0,184	<d.l.	1,847	<d.l.	91,541	<d.l.	0,367	96,699	150
182	0,044	<d.l.	0,162	2,494	0,208	<d.l.	1,982	<d.l.	91,21	<d.l.	0,405	96,68	165
183	<d.l.	<d.l.	0,182	2,421	0,24	0,228	1,652	<d.l.	90,771	<d.l.	0,444	95,954	135
184	<d.l.	<d.l.	0,206	2,479	0,276	<d.l.	1,634	<d.l.	90,49	<d.l.	0,397	95,549	135
185	<d.l.	<d.l.	0,162	2,362	0,264	0,221	1,819	<d.l.	90,572	<d.l.	0,357	96	150
186	<d.l.	<d.l.	0,063	2,433	0,177	0,269	1,959	<d.l.	90,417	<d.l.	0,433	95,958	165
187	<d.l.	0,129	0,153	2,402	0,168	<d.l.	1,667	<d.l.	90,426	<d.l.	0,414	95,558	135
188	<d.l.	<d.l.	0,163	2,549	0,222	0,264	1,665	<d.l.	90,2	<d.l.	0,482	95,695	135
189	<d.l.	<d.l.	0,188	2,533	0,143	0,215	1,93	<d.l.	90,087	<d.l.	0,358	95,537	155
190	<d.l.	<d.l.	0,358	2,568	0,188	<d.l.	1,714	<d.l.	90,511	<d.l.	0,506	96,012	140
191	<d.l.	<d.l.	0,166	2,429	0,192	<d.l.	1,795	<d.l.	91,082	<d.l.	0,448	96,178	150
192	<d.l.	<d.l.	0,072	2,459	0,194	<d.l.	1,823	<d.l.	90,811	<d.l.			

ANNEXES

Table 6: Composition chimique de l'uraninite de l'échantillon St-220h du gisement de Streltsovkoje (profile, analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	TiO2	FeO	PbO	SO2	UO2	MoO3	ZrO2	Total	Chemical age (Ma)
streltsovka ST220h-1	<d.l.	0,153	<d.l.	1,842	0,418	0,598	3,293	2,498	87,306	2,201	0,5	99	280
profil-1	<d.l.	0,141	0,172	1,993	0,394	0,217	1,957	0,41	91,839	0,295	0,473	98	155
profil-2	<d.l.	0,157	<d.l.	1,851	0,43	<d.l.	1,634	0,029	91,971	<d.l.	0,612	97	135
profil-3	<d.l.	0,131	0,251	1,786	0,512	0,217	1,954	0,29	92,423	0,279	0,762	99	155
profil-4	<d.l.	0,091	0,386	1,814	0,304	<d.l.	1,988	0,196	92,14	0,256	0,574	98	165
profil-5	<d.l.	0,1	<d.l.	1,911	0,444	0,208	1,872	<d.l.	92,569	<d.l.	0,876	98	150
profil-6	<d.l.	0,1	0,062	1,795	0,301	<d.l.	2,041	<d.l.	92,809	<d.l.	0,756	98	165
profil-7	<d.l.	0,099	<d.l.	1,819	0,356	0,265	2,434	1,101	91,268	1,167	0,651	99	200
profil-8	<d.l.	0,099	<d.l.	1,813	0,526	<d.l.	1,75	0,192	92,276	<d.l.	0,463	97	140
profil-9	<d.l.	0,171	<d.l.	1,864	0,434	<d.l.	1,946	<d.l.	91,968	<d.l.	0,783	97	155
profil-10	0,059	0,11	<d.l.	1,843	0,368	<d.l.	1,464	<d.l.	92,895	<d.l.	0,665	98	120
profil-11	<d.l.	0,098	0,086	1,777	0,39	<d.l.	1,743	0,072	93,207	<d.l.	0,629	98	140
profil-12	<d.l.	0,146	<d.l.	1,768	0,464	<d.l.	1,811	<d.l.	92,7	<d.l.	0,706	98	150
profil-13	0,06	0,251	<d.l.	2,063	0,38	<d.l.	2,031	0,075	91,626	<d.l.	0,679	98	165
profil-14	<d.l.	0,15	<d.l.	1,824	0,381	<d.l.	1,829	0,054	91,831	<d.l.	0,832	97	150
profil-15	1,122	10,189	<d.l.	3,697	0,332	0,371	0,513	<d.l.	77,6	<d.l.	0,465	94	
profil-16	<d.l.	0,186	<d.l.	2,089	0,379	0,246	1,898	0,314	91,629	<d.l.	0,578	98	155
profil-17	<d.l.	0,186	0,061	2,015	0,501	0,453	1,784	0,257	91,649	<d.l.	0,563	98	140
profil-18	<d.l.	0,082	<d.l.	1,934	0,401	0,224	1,968	<d.l.	91,743	<d.l.	0,637	97	155
profil-19	<d.l.	0,146	<d.l.	1,94	0,486	0,282	1,947	<d.l.	92,604	<d.l.	0,455	98	155
profil-20	0,065	0,122	<d.l.	1,965	0,493	0,352	2,083	0,032	92,422	<d.l.	0,755	98	170
profil-21	<d.l.	0,137	<d.l.	2,136	0,398	0,325	1,779	0,077	91,598	<d.l.	0,715	97	140
profil-22	<d.l.	0,979	0,058	2,468	0,397	0,29	1,469	<d.l.	90,661	<d.l.	0,562	97	120
profil-23	<d.l.	0,082	0,069	1,82	0,38	<d.l.	1,842	<d.l.	91,761	<d.l.	0,64	97	150
profil-24	0,063	0,209	<d.l.	1,987	0,422	0,297	1,772	0,061	92,447	<d.l.	0,657	98	140
profil-25	<d.l.	0,142	<d.l.	1,873	0,409	<d.l.	1,839	0,141	92,025	<d.l.	0,696	97	150
profil-26	0,064	0,134	0,113	1,936	0,427	0,409	1,971	0,269	92,139	0,429	0,525	98	155
profil-27	0,075	0,3	0,116	2,051	0,391	0,839	2,199	3,916	86,162	3,812	0,691	101	190
profil-28	<d.l.	0,14	<d.l.	1,824	0,403	0,331	1,945	0,4	91,685	0,523	0,698	98	155
profil-29	<d.l.	0,107	0,137	1,773	0,437	<d.l.	2,031	0,044	92,731	<d.l.	0,645	98	165
profil-30	0,074	0,448	<d.l.	2,464	0,398	<d.l.	1,733	<d.l.	91,007	0,241	0,624	97	140

Tableau 7: Composition chimique des deux profils réalisés sur la lame mince PAR-1 du gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France), et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	PbO	MoO3	ThO2	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	SmO	Total	AGES (Ma)	
Pen Ar Ran	lame-p1-1	0,077	0,988	0,000	0,001	85,444	7,230	0,031	1,066	0,000	2,803	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	97,64	240	
	lame-p1-2	0,014	1,166	0,087	0,105	84,764	7,486	0,033	1,213	0,000	3,256	0,000	0,113	0,000	0,011	0,023	0,024	98,30	280
	lame-p1-3	0,057	1,185	0,000	0,044	84,607	8,095	0,000	1,006	0,000	3,370	0,206	0,000	0,012	0,000	0	0,028	98,61	290
	lame-p1-4	0,062	0,887	0,242	0,000	83,962	9,555	0,011	0,332	0,000	2,835	0,066	0,000	0,000	0,000	0,007	0,013	97,97	250
	lame-p1-5	0,065	0,685	0,097	0,095	85,966	8,502	0,011	0,694	0,000	3,429	0,074	0,000	0,000	0,001	0,058	0,147	99,82	290
Pen Ar Ran	lame-p2-1	0,035	0,923	0,139	0,025	84,683	9,042	0,002	0,000	0,101	3,122	0,000	0,000	0,045	0,000	0,198	0,151	98,47	270
	lame-p2-2	0,056	1,047	0,014	0,012	84,484	9,984	0,029	0,122	0,000	3,308	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,000	99,06	285
	lame-p2-3	0	1,073	0,420	0,000	84,255	9,680	0,018	0,149	0,348	3,064	0,107	0,071	0,000	0,000	0	0,018	99,20	265
	lame-p2-4	0,071	1,105	0,030	0,018	84,446	9,547	0,011	0,110	0,000	3,312	0,000	0,163	0,000	0,063	0	0,000	98,88	290
	lame-p2-5	0,031	1,025	0,260	0,006	84,798	9,250	0,011	0,151	0,000	3,193	0,000	0,010	0,000	0,085	0,013	0,000	98,83	275
	lame-p2-6	0,069	1,114	0,146	0,000	84,396	9,995	0,005	0,009	0,000	3,274	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,017	99,02	285
	lame-p2-7	0,043	1,068	0,158	0,002	84,009	10,089	0,008	0,092	0,000	3,075	0,000	0,000	0,015	0,000	0	0,000	98,56	270
	lame-p2-8	0,067	1,092	0,000	0,095	83,351	9,904	0,034	0,086	0,000	3,798	0,114	0,029	0,000	0,046	0	0,000	98,62	335
	lame-p2-9	0,145	1,171	0,217	0,022	83,788	9,636	0,000	0,139	0,338	3,559	0,000	0,000	0,000	0,000	0,336	0,110	99,46	315
	lame-p2-10	0,096	1,02	0,129	0,039	83,423	10,134	0,014	0,140	0,000	3,850	0,000	0,000	0,005	0,000	0	0,025	98,87	345

Tableau 8: Composition chimique du profil 1 réalisé sur l'échantillon PAR-plot du gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France), et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	PbO	MoO3	ThO2	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	SmO	Total	AGES (Ma)	
Pen Ar Ran	plot-p1-1	0	0,815	0,217	0,417	84,482	6,926	0,009	0,308	0,000	4,206	0,159	0,000	0,000	0,000	0	0,024	97,56	369
	plot-p1-2	0	0,955	0,055	0,016	83,449	8,968	0,023	0,206	0,000	3,833	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,126	97,72	330
	plot-p1-3	0	1,115	0,064	0,012	83,106	7,731	0,021	0,660	0,000	3,824	0,086	0,094	0,022	0,000	0	0,000	96,73	335
	plot-p1-4	0,038	1,168	0,000	0,045	83,630	9,543	0,005	0,000	0,000	4,149	0,160	0,000	0,000	0,005	0,061	0,000	98,80	360
	plot-p1-5	0,092	1,112	0,170	0,002	82,254	9,920	0,001	0,017	0,000	4,599	0,000	0,130	0,000	0,000	0,141	0,287	98,73	405
	plot-p1-6	0,063	1,1	0,000	0,033	83,341	9,468	0,009	0,085	0,000	4,561	0,000	0,000	0,000	0,009	0,158	0,000	98,83	395
	plot-p1-7	0,033	1,142	0,189	0,000	83,151	9,437	0,000	0,069	0,020	4,153	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,049	98,24	365
	plot-p1-8	0,061	1,053	0,099	0,035	83,624	9,156	0,020	0,009	0,000	4,558	0,143	0,000	0,000	0,000	0,009	0,051	98,82	395
	plot-p1-9	0,126	1,11	0,262	0,025	82,845	9,389	0,025	0,000	0,451	4,267	0,000	0,010	0,000	0,030	0	0,044	98,58	375
	plot-p1-10	0	1,034	0,184	0,038	83,148	9,404	0,000	0,071	0,000	4,303	0,042	0,000	0,001	0,000	0	0,000	98,22	375
	plot-p1-11	0,027	1,18	0,294	0,018	83,181	9,550	0,031	0,000	0,000	4,310	0,307	0,000	0,000	0,050	0	0,000	98,95	375

ANNEXES

Tableau 9: Composition chimique du profil 2 sur l'échantillon PAR-plot du gisement de Pen Ar Ran (Vendée, France), et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	Y2O3	ZrO2	PbO	MoO3	ThO2	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	SmO	Total	AGES (Ma)
Pen Ar Ran plot-p2-1	0,13	1,324	0,599	0,387	85,139	1,573	0,053	1,061	0,098	0,000	1,994	0,091	0,000	0,000	0,000	0,221	0,155	92,82	250
plot-p2-2	0	0,885	0,168	0,012	84,467	5,532	0,008	0,865	0,000	0,696	4,354	0,000	0,178	0,000	0,000	0	0,000	97,16	375
plot-p2-3	0,14	1,605	0,000	0,020	83,270	4,659	0,000	0,143	0,016	0,000	7,310	0,019	0,080	0,000	0,000	0	0,210	97,47	625
plot-p2-4	0,05	1,157	1,284	0,435	88,749	1,738	0,000	1,042	0,000	0,000	0,642	0,125	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000	95,48	
plot-p2-5	0,24	1,387	0,000	0,213	68,994	3,925	0,025	0,569	0,000	0,000	5,992	0,000	0,184	0,015	0,000	0	0,000	81,55	615
plot-p2-6	0,19	1,982	0,417	0,003	80,367	5,117	0,014	0,015	0,000	0,000	9,620	0,000	0,133	0,000	0,000	0	0,257	98,11	830
plot-p2-7	0,1	1,371	0,000	0,015	82,263	5,753	0,025	0,110	0,000	0,000	7,810	0,123	0,000	0,000	0,000	0	0,000	97,57	670
plot-p2-8	0,01	1,205	0,076	0,026	83,328	5,362	0,032	0,000	0,000	0,368	7,493	0,096	0,000	0,000	0,000	0,216	0,166	98,38	635
plot-p2-9	0,15	1,428	0,000	0,040	82,216	6,679	0,034	0,000	0,000	0,000	6,893	0,000	0,293	0,000	0,000	0	0,113	97,67	595
plot-p2-10	0,06	1,256	0,147	0,022	82,299	5,849	0,029	0,056	0,047	0,000	6,777	0,066	0,000	0,017	0,000	0	0,169	96,99	590
plot-p2-11	0,14	1,376	0,000	0,000	82,755	7,092	0,020	0,014	0,015	0,000	5,991	0,356	0,000	0,050	0,000	0,054	0,028	97,89	520
plot-p2-12	0,1	1,436	0,121	0,044	83,442	5,827	0,009	0,000	0,000	0,000	6,593	0,514	0,000	0,000	0,000	0,025	0,165	98,28	565
plot-p2-13	0,06	1,227	0,116	0,059	83,234	6,694	0,007	0,005	0,000	0,000	5,902	0,279	0,000	0,000	0,000	0	0,091	97,48	505
plot-p2-14	0,06	1,495	0,268	0,000	83,378	6,347	0,005	0,368	0,039	0,000	5,614	0,042	0,000	0,000	0,000	0	0,079	97,90	485
plot-p2-15	0	1,219	0,000	0,070	82,713	7,752	0,024	0,074	0,000	0,000	6,439	0,106	0,000	0,000	0,000	0	0,000	98,40	560
plot-p2-16	0	1,292	0,162	0,054	82,626	7,659	0,009	0,092	0,000	0,000	6,134	0,012	0,000	0,020	0,000	0,145	0,079	98,28	530
plot-p2-17	0	1,196	0,095	0,009	82,738	7,509	0,019	0,091	0,000	0,000	5,978	0,000	0,243	0,002	0,000	0,123	0,126	98,13	520
plot-p2-18	0	1,2	0,212	0,033	83,656	7,857	0,028	0,027	0,000	0,000	5,464	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,002	98,48	470
plot-p2-19	0,1	1,258	0,000	0,038	83,436	8,203	0,024	0,109	0,000	0,000	5,121	0,015	0,000	0,000	0,000	0	0,000	98,30	445
plot-p2-20	0	1,099	0,000	0,065	83,180	8,397	0,011	0,030	0,012	0,546	5,365	0,127	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000	99,09	465
plot-p2-21	0	1,229	0,000	0,017	83,479	7,947	0,021	0,041	0,000	0,000	4,790	0,015	0,000	0,009	0,000	0	0,000	97,55	415
plot-p2-22	0,06	1,245	0,265	0,078	83,746	7,949	0,018	0,000	0,000	0,017	5,098	0,255	0,000	0,000	0,000	0,058	0,061	98,85	440
plot-p2-23	0,13	1,232	0,000	0,035	83,504	8,262	0,010	0,000	0,000	0,000	5,167	0,000	0,026	0,001	0,000	0,112	0,118	98,60	445
plot-p2-24	0	1,43	0,000	0,007	83,786	8,407	0,044	0,012	0,000	0,000	4,846	0,087	0,000	0,000	0,000	0	0,197	98,81	415
plot-p2-25	0,05	1,237	0,000	0,078	82,946	8,515	0,027	0,000	0,000	0,000	5,230	0,000	0,000	0,000	0,000	0,157	0,000	98,24	455
plot-p2-26	0,11	1,323	0,000	0,007	83,496	8,678	0,022	0,040	0,000	0,000	4,561	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,000	98,24	395
plot-p2-27	0,14	1,298	0,000	0,000	82,980	8,971	0,002	0,000	0,000	0,000	4,654	0,005	0,000	0,000	0,000	0	0,000	98,05	405
plot-p2-28	0,1	1,193	0,211	0,046	82,983	9,107	0,020	0,000	0,000	0,324	4,411	0,146	0,000	0,000	0,000	0,962	0,000	99,50	385
plot-p2-29	0	1,303	0,000	0,067	83,561	8,595	0,020	0,274	0,000	0,000	4,894	0,000	0,000	0,016	0,000	0	0,000	98,73	420
plot-p2-30	0	1,354	0,250	0,196	81,984	8,279	0,024	0,330	0,000	0,067	4,410	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,000	96,90	390
plot-p2-31	6,7	1,019	0,000	1,258	60,369	1,234	0,010	0,911	0,000	0,000	2,357	0,360	0,000	0,001	0,000	0,013	0,000	74,23	285
plot-p2-32	0	1,246	0,164	0,052	82,514	8,405	0,027	0,117	0,000	0,000	4,832	0,317	0,000	0,000	0,000	0	0,273	97,95	420
plot-p2-33	0,11	1,228	0,000	0,010	82,431	9,218	0,006	0,044	0,000	0,000	4,351	0,000	0,000	0,000	0,000	0,067	0,007	97,47	380
plot-p2-34	0,04	1,062	0,240	0,032	83,881	8,409	0,024	0,000	0,000	0,299	4,519	0,308	0,029	0,000	0,000	0,003	0,000	98,85	390
plot-p2-35	0,06	1,22	0,000	0,062	83,143	9,181	0,012	0,007	0,000	0,000	4,381	0,004	0,077	0,000	0,000	0	0,356	98,50	380
plot-p2-36	0	1,237	0,350	0,059	82,915	9,273	0,029	0,066	0,000	0,000	4,821	0,041	0,000	0,010	0,000	0	0,012	98,84	420
plot-p2-37	0,1	1,257	0,000	0,023	83,491	8,993	0,028	0,000	0,000	0,000	4,848	0,133	0,000	0,000	0,000	0	0,079	98,95	420
plot-p2-38	0	1,326	0,239	0,088	83,211	8,732	0,031	0,069	0,000	0,205	4,713	0,000	0,000	0,000	0,000	0,053	0,282	98,95	410
plot-p2-39	0,05	1,101	0,000	0,363	83,043	7,820	0,010	0,536	0,000	0,000	4,591	0,066	0,219	0,000	0,000	0,048	0,011	97,86	405
plot-p2-40	0,02	1,151	0,184	1,263	82,530	6,420	0,041	0,734	0,000	0,000	9,464	0,000	0,000	0,000	0,000	0,03	0,252	102,09	
plot-p2-41	0,07	1,138	0,000	0,000	84,980	7,520	0,019	0,390	0,000	0,000	3,891	0,000	0,129	0,000	0,000	0	0,000	98,13	335
plot-p2-42	0	1,079	0,000	0,001	84,741	6,902	0,010	0,386	0,000	0,028	3,494	0,000	0,022	0,000	0,000	0	0,172	96,84	305
plot-p2-43	0,04	1,151	0,000	0,020	85,381	7,580	0,028	0,000	0,000	0,000	4,074	0,076	0,000	0,000	0,000	0	0,000	98,35	345
plot-p2-44	0,06	1,137	0,208	0,000	84,787	7,147	0,024	0,442	0,000	0,320	3,956	0,000	0,000	0,000	0,000	0,201	0,330	98,61	340
plot-p2-45	0,06	0,778	0,399	0,106	86,486	4,922	0,008	0,663	0,000	0,000	3,113	0,000	0,054	0,000	0,000	0,124	0,119	96,84	265
plot-p2-46	0,15	0,872	0,594	0,060	81,914	5,080	0,023	1,003	0,000	0,000	4,192	0,391	0,077	0,000	0,000	0	0,002	94,36	375
plot-p2-47	0,06	1,335	0,073	0,682	82,854	8,225	0,010	0,128	0,000	0,000	5,625	0,000	0,054	0,000	0,000	0,5	0,000	99,55	485
plot-p2-48	0,03	0,917	0,282	0,000	86,512	7,773	0,021	0,106	0,053	0,280	4,376	0,000	0,000	0,000	0,000	0,039	0,000	100,39	370
plot-p2-49	1,76	0,033	0,000	88,712	1,438	0,050	0,002	49,095	0,000	0,000	3,186	0,043	0,000	0,000	0,000	0,049	0,000	144,47	
plot-p2-50	1,08	3,99	0,018	0,175	0,425	0,542	0,000	3,407	0,000	0,724	1,217	0,217	0,000	0,000	0,086	0,069	0,000	11,95	
plot-p2-51	0,13	0,957	0,000	0,156	77,526	6,635	0,019	0,258	0,010	0,000	5,228	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,107	91,03	485
plot-p2-52	0,04	1,098	0,067	0,149	83,808	7,696	0,000	0,122	0,000	0,390	4,780	0,021	0,000	0,000	0,000	0,108	0,000	98,27	415
plot-p2-53	0,05	1,178	0,000	0,241	83,478	8,441	0,005	0,051	0,000	0,000	4,741	0,131	0,000	0,000	0,000	0	0,079	98,40	410
plot-p2-54	0,05	1,158	0,000	0,042	84,928	7,338	0,014	0,185	0,000	0,321	4,287	0,003	0,081	0,000	0,000	0,414	0,000	98,82	370
plot-p2-55	0,05	1,037	0,000	0,174	84,266	7,388	0,042	0,567	0,000	0,000	4,450	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,000	97,98	385
plot-p2-56	0	1,164	0,000	0,409	83,007	6,737	0,037	0,559	0,000	0,000	4,991	0,000	0,156	0,000	0,000	0	0,157	97,22	435
plot-p2-57	0,01	1,133	0,000	0,062	84,022	7,662	0,022	0,181	0,000	0,000	4,477	0,001	0,163	0,004	0,000	0,124	0,164	98,02	385
plot-p2-58	0,03	1,183	0,023	0,104	83,687	7,577	0,008	0,214	0,000	0,614	4,558	0,200	0,005	0,000	0,000	0	0,177	98,38	395
plot-p2-59	0,04	1,138	0,000	0,220	84,177	7,319	0,000	0,349	0,000	0,000	4,675	0,000	0,000	0,000	0,000	0,056	0,193	98,16	405
plot-p2-60	0,08	1,048	0,180	0,155	84,103	7,590	0,031	0,141	0,000	0,190	4,669	0,178	0,129	0,000	0,000	0,131	0,048	98,67	405



ANNEXES

Table 10: Composition chimique des oxydes d'uranium de l'échantillon 1245-10 du gisement de Zheltorechensk (Ukraine), et âges chimiques correspondants calculés. Les données surlignées en jaune correspondent à de petits cristaux de galène.

analysis number	Al2O3	P2O5	ZrO2	SiO2	FeO	PbO	UO2	SO	CaO	TiO2	Total	Chemical age (Ma)
Zheltorechensk 1245-10-1	0,207	<d.l.	1,929	1,107	0,712	17,016	73	1,233	1,5	1,498	98,33	1495
1245-10-2	0,155	2,055	0,704	0,98	0,716	14,979	77,24	<d.l.	1,819	0,485	99,21	1280
1245-10-3	0,569	<d.l.	0,856	3,928	1,124	17,864	66,12	1,48	2,043	0,865	95,02	1690
1245-10-4	0,205	<d.l.	0,801	1,733	1,568	8,011	79,66	0,072	2,313	1,078	95,47	710
1245-10-p1	<d.l.	<d.l.	0,990	0,144	<d.l.	19,006	75,484	<d.l.	2,101	0,432	98,29	1600
1245-10-p1	0,076	<d.l.	0,487	0,215	0,281	16,364	64,535	0,101	9,629	0,346	92,11	1610
1245-10-p1	0,220	<d.l.	0,365	0,425	0,263	28,046	65,970	1,749	2,228	0,383	99,80	2400
1245-10-p1	<d.l.	<d.l.	1,091	0,125	<d.l.	18,258	75,019	<d.l.	2,002	0,422	97,11	1550
1245-10-p1	<d.l.	<d.l.	1,028	0,198	<d.l.	19,347	74,175	<d.l.	2,310	0,293	97,49	1645
1245-10-p2	<d.l.	<d.l.	0,778	0,159	<d.l.	19,453	75,071	0,047	2,207	0,305	98,11	1635
1245-10-p2	<d.l.	<d.l.	0,706	0,122	<d.l.	20,178	74,469	0,074	2,296	0,328	98,25	1695
1245-10-p2	0,046	<d.l.	0,889	0,219	<d.l.	18,759	75,255	<d.l.	2,374	0,343	98,01	1580
1245-10-p2	<d.l.	<d.l.	1,073	0,155	<d.l.	18,930	74,693	<d.l.	2,235	0,267	97,48	1600
1245-10-p2	0,214	<d.l.	<d.l.	0,538	0,253	40,292	53,063	4,490	1,504	0,393	100,99	3475
1245-10-p3	<d.l.	<d.l.	1,179	0,157	<d.l.	18,461	75,948	<d.l.	2,303	0,406	98,66	1550
1245-10-p3	0,074	<d.l.	1,122	0,228	<d.l.	18,519	74,961	<d.l.	2,370	0,322	97,67	1570
1245-10-p4	<d.l.	<d.l.	0,865	0,111	<d.l.	18,540	76,220	<d.l.	2,082	0,311	98,14	1550
1245-10-p4	0,175	<d.l.	0,818	0,141	<d.l.	19,538	75,324	<d.l.	1,979	0,455	98,69	1635
1245-10-p4	0,258	<d.l.	0,346	0,299	0,496	34,119	60,415	2,721	2,049	0,419	101,16	2910
1245-10-p4	0,042	<d.l.	0,870	0,166	<d.l.	19,431	75,365	<d.l.	2,172	0,425	98,54	1630
1245-10-p4	0,135	<d.l.	0,689	0,095	0,204	26,143	67,716	1,007	1,991	0,403	98,38	1770
1245-10-p4	0,099	<d.l.	0,874	0,190	0,206	18,886	75,258	<d.l.	2,057	0,414	97,99	1595
1245-10-p4	0,224	<d.l.	0,710	0,151	<d.l.	19,505	74,114	0,086	2,277	0,349	97,66	1655
1245-10-p5	0,785	<d.l.	0,726	1,281	0,415	17,807	71,522	<d.l.	2,676	0,434	95,67	1580
1245-10-p5	<d.l.	<d.l.	0,686	0,111	<d.l.	19,388	74,884	0,049	2,079	0,443	97,79	1635
1245-10-p5	<d.l.	<d.l.	1,306	0,146	<d.l.	18,095	76,156	0,102	2,124	0,385	98,73	1520
1245-10-p5	1,255	<d.l.	0,979	0,141	<d.l.	18,561	74,158	<d.l.	2,386	0,458	98,037	1585
1245-10-p5	<d.l.	<d.l.	0,929	0,189	0,184	19,622	73,890	0,216	2,080	0,385	97,592	1670

analysis number	Al2O3	P2O5	ZrO2	SiO2	FeO	PbO	UO2	SO2	CaO	TiO2	MoO3	Total	AGES (Ma)
Zheltorechensk-ZHE-1	0,092	0,000	2,728	0,476	0,199	17,801	72,339	0,000	3,421	0,207	0,000	97,67	1565
1245-10M ZHE-2	0,019	0,059	3,457	0,89	0,691	9,526	78,672	0,000	3,602	0,091	0,000	97,20	840
ZHE-3	0,035	0,418	3,108	0,965	0,649	8,464	79,154	0,020	3,729	0,190	0,222	96,98	745
ZHE-4	0,142	0,448	4,080	1,817	0,839	6,503	79,072	0,004	2,905	0,206	0,000	96,04	585
ZHE-5	0	0,219	3,583	0,442	0,444	12,984	75,570	0,004	3,080	0,028	0,009	96,37	1150
ZHE-6	0,209	0,247	3,229	2,453	1,016	5,447	80,181	0,000	3,108	0,454	0,075	96,75	495
ZHE-8	0	0,363	2,954	0,686	0,677	10,453	77,388	0,000	3,666	0,139	0,179	96,84	925
ZHE-9	0	0,536	3,149	0,573	0,969	6,579	79,716	0,000	2,645	1,071	0,000	95,49	590
ZHE-10	0	0,560	3,099	0,559	0,999	8,415	78,207	0,000	2,756	1,159	0,209	96,22	755

Table 11: Composition chimique des oxydes d'uranium de l'échantillon Dn du gisement de Dornot (Mongolie), et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	UO2	CaO	TiO2	FeO	Y2O3	ZrO2	PbO	MoO3	ThO2	Total	AGES (Ma)
DORNOT DN-1	0,099	1,072	0,000	83,164	2,993	0,895	0,634	0,702	1,118	1,668	0,000	0,000	92,344	150
DN-2	0,124	0,988	0,000	85,521	2,731	0,596	0,685	0,732	1,621	1,431	0,001	0,000	94,427	125
DN-3	0,011	1,009	0,000	82,723	3,096	1,038	0,643	0,559	1,239	2,081	0,055	0,177	92,629	190
DN-4	0,087	0,946	0,015	83,501	2,770	0,868	0,678	0,660	1,318	2,022	0,000	0,049	92,923	180
DN-5	0,083	1,105	0,028	82,882	2,879	0,936	0,643	0,576	1,238	2,113	0,077	0,093	92,652	190

ANNEXES

Table 12: Composition chimique de la pechblende de l'échantillon 9266-3 (analyses EMP) du gisement de Sarkijärvi (Finlande), et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	TiO2	FeO	PbO	SO2	UO2	Y2O3	Total	Chemical age (Ma)
Sarkijarvi 2690-1	0,115	1,641	0,192	5,213	0,082	1,329	3,49	0,035	75,827	2,231	90	340
Sarkijarvi 2690-2	0,113	1,622	0,199	4,546	0,086	1,522	3,58	<d.l.	75,486	2,451	90	345
Sarkijarvi 2690-3	0,07	1,765	0,183	5,597	<d.l.	1,49	2,696	0,049	75,898	2,4	90	265
Sarkijarvi 2690-4	<d.l.	1,752	0,212	4,322	<d.l.	1,486	3,194	0,048	75,895	1,715	89	310
Sarkijarvi 2690-5	<d.l.	1,487	0,22	3,409	<d.l.	1,247	4,078	0,031	77,647	2,064	90	385
Sarkijarvi 2690-6	0,067	1,681	0,2	5,753	<d.l.	1,224	2,74	0,083	75,599	2,173	90	265
Sarkijarvi 2690-7	0,127	2,028	0,25	4,736	<d.l.	1,347	3,721	<d.l.	75	2,357	90	370
Sarkijarvi 2690-8	0,096	9,941	<d.l.	0,159	<d.l.	0,273	<d.l.	0,037	78,34	<d.l.	89	
Sarkijarvi 2690-9	<d.l.	11,811	0,073	0,202	<d.l.	1,324	<d.l.	0,033	75,153	<d.l.	89	
Sarkijarvi 2690-10	<d.l.	8,525	0,083	<d.l.	<d.l.	1,382	<d.l.	<d.l.	79,162	<d.l.	89	
Sarkijarvi 2690-11	0,349	14,52	0,302	6,335	<d.l.	0,442	<d.l.	0,031	67,929	<d.l.	90	
Sarkijarvi 2690-14	0,047	12,719	0,227	4,417	<d.l.	0,511	10,218	<d.l.	63,075	<d.l.	91	1090
Sarkijarvi 2690-15	0,09	2,285	0,084	6,501	<d.l.	1,952	3,699	<d.l.	77,128	<d.l.	92	350
mean	<b>0,090</b>	<b>2,998</b>	<b>0,196</b>	<b>4,944</b>	<b>0,084</b>	<b>1,345</b>	<b>4,157</b>	<b>0,049</b>	<b>74,617</b>	<b>2,199</b>	<b>90,167</b>	<b>413</b>
±	<b>0,030</b>	<b>3,653</b>	<b>0,047</b>	<b>0,922</b>	<b>0,003</b>	<b>0,381</b>	<b>2,318</b>	<b>0,020</b>	<b>4,406</b>	<b>0,253</b>	<b>0,902</b>	<b>257</b>

Table 13: Composition chimique de l'uraninite de l'échantillon PH-L1 (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés. Les données grisées correspondent à des zones altérées riches en silice et appauvries en plomb.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	SO2	TiO2	FeO	Y2O3	PbO	UO2	Total	Chemical age (Ma)
Prominent Hill-PHL1	<d.l.	1,018	<d.l.	5,939	<d.l.	0,555	0,704	1,151	3,950	78,991	92,51	370
-2	<d.l.	1,149	<d.l.	5,930	<d.l.	0,670	0,742	1,120	3,629	78,839	92,24	330
-3	<d.l.	0,807	<d.l.	5,781	<d.l.	0,572	0,779	1,165	3,627	79,883	92,71	330
-4	<d.l.	0,886	<d.l.	5,854	<d.l.	0,579	0,625	0,982	4,236	80,088	93,36	385
-5	<d.l.	1,004	<d.l.	5,672	<d.l.	0,605	0,529	0,976	4,070	79,749	92,80	375
-6	<d.l.	7,954	<d.l.	6,967	<d.l.	0,791	0,646	<d.l.	0,174	74,440	91,20	
-7	<d.l.	1,586	<d.l.	6,319	<d.l.	0,611	0,784	0,750	2,715	80,254	93,02	250
-8	<d.l.	0,942	<d.l.	5,680	<d.l.	0,606	0,649	1,065	3,856	79,931	92,85	350
-9	0,497	15,308	2,330	4,411	0,185	0,360	0,310	2,391	1,704	66,733	94,333	190

Table 14: Composition chimique des échantillons L3 et L4 du gisement de Sue (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	YO2	FeO	PbO	SO2	UO2	MoO3	TiO2	Total	Chemical age (Ma)
SUE L3-p4 profil-1	0,085	1,142	<d.l.	1,859	0,316	0,317	2,995	<d.l.	86,41	<d.l.	0,882	94,3	260
profil-2	0,172	1,526	<d.l.	1,463	0,332	0,8	2,562	0,126	86,282	<d.l.	0,468	94,0	225
profil-3	0,152	1,079	<d.l.	1,746	<d.l.	0,592	4,761	0,217	84,577	<d.l.	0,594	94,2	410
profil-4	0,05	0,979	0,686	1,818	<d.l.	0,466	2,476	<d.l.	87,548	<d.l.	0,886	95,3	210
profil-5	0,066	1,116	0,305	2,326	<d.l.	0,258	3,399	<d.l.	86,639	<d.l.	0,405	95,2	290
profil-6	0,059	0,839	0,283	2,095	0,342	0,736	2,166	<d.l.	87,42	0,341	0,212	94,5	185
profil-7	0,075	0,948	<d.l.	2,006	<d.l.	0,405	2,844	<d.l.	87,104	<d.l.	0,332	93,9	245
profil-8	0,094	1,248	<d.l.	2,304	0,38	0,527	3,764	<d.l.	86,051	<d.l.	0,381	94,8	325
profil-9	0,118	0,872	<d.l.	2,228	<d.l.	0,378	4,074	<d.l.	85,616	<d.l.	0,28	94,5	350
profil-10	<d.l.	0,757	0,462	1,238	<d.l.	0,832	3,274	0,094	87,046	0,417	0,406	94,7	280
profil-11	0,051	0,786	<d.l.	1,422	0,54	0,933	3,762	0,16	84,999	0,543	0,371	93,6	325
profil-12	0,146	0,709	<d.l.	1,176	<d.l.	0,954	3,497	0,142	86,814	0,573	0,295	94,6	300
profil-13	0,073	0,965	<d.l.	2,025	<d.l.	0,638	4,315	0,352	84,092	<d.l.	0,368	93,5	375
profil-14	0,127	0,831	0,381	1,897	<d.l.	0,625	3,242	0,052	82,833	0,378	0,367	91,1	290
profil-15	0,155	0,853	<d.l.	1,296	<d.l.	0,871	2,696	0,334	85,555	<d.l.	0,342	92,7	240
profil-16	0,125	0,914	<d.l.	1,794	<d.l.	0,767	3,371	0,132	84,913	<d.l.	0,386	92,7	300
profil-17	0,083	0,928	0,582	1,739	0,319	0,639	3,307	0,089	84,978	0,528	0,303	93,9	290
profil-18	0,127	1,078	<d.l.	1,568	<d.l.	0,921	1,083	<d.l.	86,841	<d.l.	0,595	92,5	90
profil-19	0,137	0,872	0,527	1,452	0,353	0,687	3,641	0,228	84,681	0,382	0,334	93,6	320
profil-20	0,183	1,877	<d.l.	1,658	<d.l.	0,809	1,328	<d.l.	82,045	<d.l.	0,939	89,5	120

ANNEXES

Table 14 (suite) : Composition chimique des échantillons L3 et L4 du gisement de Sue (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	YO2	FeO	PbO	SO2	UO2	ZrO2	TiO2	Total	Chemical age (Ma)
SUE L4-p2 profil-1	<d.l.	0,051	<d.l.	1,145	<d.l.	<d.l.	11,717	<d.l.	59,327	<d.l.	0,175	72,8	1295
profil-2	<d.l.	0,078	<d.l.	0,895	<d.l.	<d.l.	11,079	<d.l.	63,288	<d.l.	0,175	75,9	1170
profil-3	<d.l.	0,144	<d.l.	0,936	<d.l.	<d.l.	11,223	0,046	62,651	<d.l.	0,254	75,6	1190
profil-4	<d.l.	0,12	<d.l.	0,9	<d.l.	<d.l.	11,22	<d.l.	63,218	0,52	0,264	76,4	1180
profil-5	<d.l.	0,109	<d.l.	0,911	<d.l.	<d.l.	11,298	<d.l.	63,629	<d.l.	0,302	76,8	1185
profil-6	<d.l.	0,14	<d.l.	0,951	<d.l.	<d.l.	11,246	<d.l.	62,732	<d.l.	0,3	75,7	1190
profil-7	<d.l.	0,179	<d.l.	0,84	<d.l.	0,13	11,119	<d.l.	63,143	<d.l.	0,199	75,8	1175
profil-8	<d.l.	0,101	<d.l.	0,823	0,436	<d.l.	11,267	<d.l.	63,109	<d.l.	0,339	76,2	1190
profil-9	<d.l.	0,119	<d.l.	0,839	<d.l.	<d.l.	11,844	<d.l.	62,209	<d.l.	0,202	75,7	1260
profil-10	<d.l.	0,115	<d.l.	0,752	0,3	<d.l.	11,924	<d.l.	62,713	<d.l.	0,312	76,2	1260
profil-11	<d.l.	0,14	<d.l.	0,906	<d.l.	<d.l.	11,252	<d.l.	63,203	<d.l.	0,34	76,1	1185
profil-12	0,05	0,177	<d.l.	0,791	<d.l.	0,132	11,151	<d.l.	63,715	<d.l.	0,25	76,5	1170
profil-13	<d.l.	0,098	<d.l.	0,782	<d.l.	<d.l.	11,176	<d.l.	62,9	<d.l.	0,317	75,8	1185
profil-14	<d.l.	0,113	0,25	0,806	<d.l.	<d.l.	11,088	<d.l.	63,289	<d.l.	0,331	76,0	1170
profil-15	<d.l.	0,139	<d.l.	0,744	<d.l.	<d.l.	11,258	<d.l.	61,919	<d.l.	0,254	74,6	1210
profil-16	<d.l.	0,09	<d.l.	0,817	<d.l.	<d.l.	11,431	<d.l.	61,347	<d.l.	0,196	74,2	1235
profil-17	0,068	0,089	0,287	0,919	<d.l.	<d.l.	11,006	<d.l.	63,347	<d.l.	0,199	76,2	1165
profil-18	<d.l.	0,064	<d.l.	0,778	0,377	<d.l.	12,057	<d.l.	63,886	<d.l.	0,241	77,5	1250
profil-19	<d.l.	0,11	<d.l.	0,97	<d.l.	<d.l.	10,587	<d.l.	64,243	<d.l.	0,237	76,2	1110
profil-20	<d.l.	0,075	<d.l.	0,802	<d.l.	<d.l.	11,672	<d.l.	63,331	<d.l.	0,196	76,2	1220
profil-21	<d.l.	0,079	<d.l.	0,937	0,301	<d.l.	11,03	<d.l.	63,753	<d.l.	0,291	76,6	1160
profil-22	<d.l.	0,049	<d.l.	0,749	<d.l.	<d.l.	11,495	<d.l.	63,67	<d.l.	0,229	76,4	1205
profil-23	<d.l.	0,087	0,505	0,9	<d.l.	0,13	11,12	<d.l.	62,131	<d.l.	0,191	75,4	1190
profil-24	<d.l.	0,154	<d.l.	0,911	<d.l.	<d.l.	9,327	0,044	63,183	<d.l.	0,234	74,1	1010
profil-25	<d.l.	0,123	<d.l.	1,021	<d.l.	<d.l.	10,581	<d.l.	62,881	0,807	0,137	76,0	1130
profil-26	<d.l.	0,168	<d.l.	0,887	<d.l.	<d.l.	11,219	<d.l.	63,69	<d.l.	0,214	76,8	1175
profil-27	<d.l.	0,101	<d.l.	1,296	<d.l.	<d.l.	10,793	<d.l.	63,914	0,318	0,122	77,2	1135
profil-28	<d.l.	0,078	<d.l.	0,913	<d.l.	<d.l.	11,484	<d.l.	61,742	0,868	0,175	75,5	1235
profil-29	<d.l.	0,122	<d.l.	0,961	<d.l.	<d.l.	11,423	<d.l.	62,41	<d.l.	0,106	75,4	1215
profil-30	<d.l.	0,071	<d.l.	0,955	<d.l.	<d.l.	11,803	<d.l.	61,908	<d.l.	0,116	75,5	1265

Table 15: Composition chimique de l'échantillon 9063-5B du gisement de Nabarlek (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	CaO	P2O5	SiO2	YO2	FeO	PbO	UO2	SO	TiO2	Total	Chemical age (Ma)
Nabarlek 9063-5b - 1	0,062	2,479	0,776	0,78	0,326	0,224	5,917	85,994	<d.l.	0,422	96,98	500
9063-5b - 2	<d.l.	3,347	<d.l.	0,978	<d.l.	0,522	4,989	85,51	<d.l.	0,538	95,98	420
9063-5b - 3	0,198	3,163	0,37	0,969	<d.l.	0,416	4,766	85,768	<d.l.	0,519	96,48	410
9063-5b - 4	0,07	2,891	0,299	0,916	0,334	0,412	5,584	85,303	<d.l.	0,53	96,35	470
9063-5b - 5	0,102	3,527	<d.l.	1,384	<d.l.	0,696	5,02	84,355	<d.l.	0,607	96,21	440
9063-5b - 6	0,046	3,231	<d.l.	1,563	0,402	0,615	6,195	83,536	<d.l.	0,664	96,28	530
9063-5b - 7	0,057	2,937	<d.l.	0,892	0,412	0,501	6,536	84,709	<d.l.	0,702	96,81	550
9063-5b - 8	<d.l.	2,514	0,303	0,785	<d.l.	0,379	6,924	84,566	<d.l.	0,578	96,29	585
9063-5b - 9	<d.l.	2,744	<d.l.	0,687	<d.l.	0,409	5,992	85,542	0,06	0,699	96,45	500
9063-5b - 10	0,087	2,606	<d.l.	0,704	0,322	0,505	6,693	84,206	<d.l.	1,027	96,32	565

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	YO2	FeO	PbO	SO2	UO2	ZrO2	TiO2	Total	Chemical age (Ma)
Nabarlek 9063-5B -1	<d.l.	0,736	0,681	2,414	0,377	0,287	5,362	<d.l.	87,991	0,281	0,44	98,737	440
-2	0,194	2,947	<d.l.	3,304	0,414	1,155	6,575	<d.l.	79,557	<d.l.	0,768	95,254	590
-3	<d.l.	0,634	0,598	2,838	<d.l.	0,488	5,265	<d.l.	87,604	<d.l.	0,748	98,322	430
-4	<d.l.	0,437	<d.l.	2,41	0,449	0,202	5,802	<d.l.	87,661	<d.l.	0,356	97,415	475
-5	0,164	2,452	<d.l.	4,199	<d.l.	1,452	3,972	<d.l.	78,826	<d.l.	1,202	92,379	360
-6	0,189	1,155	0,295	3,921	<d.l.	0,752	5,717	0,067	85,349	<d.l.	0,693	98,322	485

Table 16: Composition chimique de l'échantillon OA-5 du gisement des Monts Otish (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	YO3	ZrO2	PbO	ThO2	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	SmO	Total	AGES (Ma)
OTISH OA5-1	0,198	1,568	0,103	4,499	60,409	2,607	0,045	0,160	1,249	0,000	18,467	5,242	0,042	0,035	0,749	0,221	95,594	1870
OA5-2	0	0,199	0,029	0,592	71,677	0,640	0,053	0,074	0,924	0,000	16,657	6,474	0,093	0,000	0,367	0,052	97,831	1490
OA5-3	0	0,232	0,000	1,272	69,613	0,835	0,030	0,022	0,740	0,000	17,592	6,167					96,504	1600
OA5-4	0	0,092	0,033	1,232	70,455	0,536	0,028	0,000	0,881	0,000	18,750	5,531					97,538	1670
OA5-6	0,089	0,033	0,012	2,946	67,774	0,174	0,066	0,042	0,769	0,029	22,224	5,191					99,351	1975

ANNEXES

Table 17: Composition chimique de l'échantillon 9266-3 du gisement de Sarkijärvi (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	Y2O3	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
Sarkijärvi 9266-3	0,12	1,64	0,19	0,04	75,83	5,21	0,08	1,33	2,23	<d.l.	3,49	90,17	340	
zone 1	2	0,11	1,62	0,20	<d.l.	75,49	4,55	0,09	1,52	2,45	<d.l.	3,58	89,60	345
	3	0,07	1,77	0,18	0,05	75,90	5,60	<d.l.	1,49	2,40	<d.l.	2,70	90,15	265
zone 2	4	<d.l.	1,75	0,21	0,05	75,90	4,32	<d.l.	1,49	1,72	<d.l.	3,19	88,91	310
	5	<d.l.	1,49	0,22	0,03	77,65	3,41	<d.l.	1,25	2,06	<d.l.	4,08	90,20	385
	6	0,07	1,68	0,20	0,08	75,60	5,75	<d.l.	1,22	2,17	<d.l.	2,74	89,69	265
	7	0,13	2,03	0,25	<d.l.	75,00	4,74	<d.l.	1,35	2,36	<d.l.	3,72	89,65	370
zone 3	8	0,10	9,94	<d.l.	0,04	78,34	0,16	<d.l.	0,27	<d.l.	<d.l.	88,91	-	
	9	<d.l.	11,81	0,07	0,03	75,15	0,20	<d.l.	1,32	<d.l.	<d.l.	88,87	-	
	10	<d.l.	8,53	0,08	<d.l.	79,16	<d.l.	1,38	<d.l.	<d.l.	<d.l.	89,49	-	

Table 18: Composition chimique du gisement de Rössing (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	Y2O3	PbO	ThO2	Total	AGES (Ma)	
Rössing	1	<d.l.	1,67	0,18	<d.l.	65,36	9,51	<d.l.	<d.l.	4,25	2,11	5,80	88,98	240
	2	<d.l.	0,54	0,12	<d.l.	68,18	5,34	<d.l.	<d.l.	5,03	4,01	5,80	89,22	430
grey zones	3	1,42	13,10	0,13	<d.l.	62,76	5,07	<d.l.	0,29	1,67	<d.l.	6,84	91,30	-
	4	1,35	16,72	<d.l.	0,1	54,36	4,11	<d.l.	<d.l.	1,61	0,20	12,39	91,20	-
	5	1,31	18,24	0,17	<d.l.	51,78	3,18	<d.l.	0,16	2,02	0,04	11,86	88,76	-
	6	2,23	23,70	0,21	0,11	29,89	2,42	<d.l.	<d.l.	3,31	0,15	23,69	85,76	-
profile:	7	<d.l.	4,34	0,31	0,126	66,03	7,62	<d.l.	<d.l.	4,41	1,26	6,36	90,55	145
	8	<d.l.	2,40	0,17	<d.l.	65,60	7,99	0,156	0,18	2,89	2,41	6,20	88,06	275
	9	<d.l.	1,60	0,20	<d.l.	65,87	8,53	0,17	<d.l.	4,32	3,19	6,16	90,07	350
	10	<d.l.	2,75	0,24	<d.l.	65,49	8,51	<d.l.	0,20	4,57	1,20	6,44	89,44	135
analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	Y2O3	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
Rössing	p7	1,35	13,55	0,08	0,44	51,86	3,47	<d.l.	0,33	1,19	12,85	2,05	87,21	285
	p7	<d.l.	1,57	0,23	0,14	67,46	6,04	<d.l.	<d.l.	4,54	6,35	4,37	90,79	470
	p7	<d.l.	1,45	0,19	<d.l.	67,51	6,38	<d.l.	<d.l.	4,33	6,60	4,01	91,03	430
	p7	0,12	2,14	0,16	<d.l.	67,77	8,00	<d.l.	<d.l.	3,55	6,12	3,66	91,69	395
	p7	0,08	2,02	0,21	0,10	66,88	8,34	<d.l.	0,23	3,46	6,17	3,40	90,89	375
	p7	<d.l.	1,35	0,20	0,09	67,09	7,67	0,15	0,17	3,48	6,68	5,04	92,24	535
	p6	0,17	8,74	0,21	0,20	62,40	4,98	<d.l.	0,37	3,44	7,37	1,04	89,06	130
	p6	<d.l.	2,49	0,22	<d.l.	65,83	9,30	<d.l.	0,23	4,65	6,08	1,28	90,42	145
	p6	<d.l.	8,00	0,21	0,12	64,66	5,68	<d.l.	0,32	3,71	6,61	2,57	91,93	295
	p6	<d.l.	5,81	0,21	<d.l.	65,39	6,91	<d.l.	0,35	4,21	6,38	0,79	90,18	90
	p6	<d.l.	8,04	0,10	2,18	56,13	4,59	<d.l.	0,41	2,44	8,44	8,87	91,26	-

Table 19: Composition chimique de l'échantillon D19 du gisement de Dornot (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	Y2O3	ZrO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
Dornot D19	1	<d.l.	1,16	<d.l.	0,10	79,81	2,76	1,77	0,77	0,60	0,99	2,24	5,75	210
	2	<d.l.	1,19	<d.l.	0,08	80,84	2,67	1,71	0,75	0,58	1,07	2,16	0,00	200
	3	<d.l.	1,17	<d.l.	<d.l.	81,80	2,72	1,54	0,60	0,65	1,17	2,24	0,00	200
	4	<d.l.	1,19	<d.l.	<d.l.	82,01	2,77	1,56	0,57	<d.l.	1,17	2,25	0,03	200
	5	<d.l.	1,15	0,17	<d.l.	80,67	2,92	1,45	0,68	0,61	1,13	1,94	0,00	180
	6	0,09	1,07	<d.l.	<d.l.	81,94	2,73	1,42	0,78	0,65	1,28	2,02	0,15	185
	7	<d.l.	1,14	0,09	<d.l.	81,43	2,91	1,52	0,60	0,64	1,10	2,27	0,07	210
	8	0,07	0,57	0,57	2,55	17,00	30,86	0,43	0,19	<d.l.	0,23	10,88	0,00	-
	9	<d.l.	1,07	0,12	<d.l.	81,52	2,71	1,33	0,65	0,70	1,37	2,03	0,00	185
	10	<d.l.	0,97	0,10	<d.l.	81,62	2,65	1,33	0,62	0,58	1,30	2,12	0,00	195
	11	<d.l.	1,18	0,10	<d.l.	81,61	2,85	1,40	0,68	0,57	1,16	1,93	0,00	180
	12	<d.l.	1,22	0,09	<d.l.	80,83	2,79	1,45	0,71	0,73	1,22	2,28	0,02	210
	13	<d.l.	1,06	0,10	<d.l.	81,53	2,93	1,34	0,68	0,59	1,36	1,78	0,16	165
	14	0,09	1,12	0,13	<d.l.	80,96	2,86	1,24	0,70	0,71	1,20	2,26	0,00	210
	15	<d.l.	1,14	<d.l.	<d.l.	80,85	2,73	1,77	0,50	0,65	1,04	1,99	0,08	185
	16	<d.l.	1,28	<d.l.	<d.l.	79,60	2,59	1,77	0,62	0,73	1,26	2,15	0,00	200
	17	0,11	1,33	<d.l.	<d.l.	79,63	2,71	1,97	0,69	0,51	1,07	1,98	0,00	185
	18	<d.l.	1,21	<d.l.	<d.l.	80,74	2,76	1,80	0,77	0,55	1,15	2,06	0,06	185
	19	0,11	1,22	<d.l.	<d.l.	79,73	2,79	1,76	0,62	0,52	1,02	1,98	0,00	185
	20	0,18	1,32	0,08	<d.l.	79,80	2,71	2,03	0,73	0,67	0,97	2,13	0,02	200
	21	0,09	1,24	0,17	<d.l.	79,30	2,75	1,84	0,69	0,49	1,21	2,38	0,10	225
	22	0,11	1,18	<d.l.	<d.l.	80,65	2,83	1,84	0,61	0,64	1,17	1,97	0,00	180
	23	<d.l.	1,15	<d.l.	<d.l.	79,42	2,60	1,76	0,75	0,47	1,20	2,23	0,02	210
	24	0,10	1,25	0,10	0,14	80,07	2,58	1,81	0,49	0,41	1,03	1,88	0,00	180
	25	0,23	2,45	<d.l.	<d.l.	74,72	3,36	2,18	0,56	0,45	1,04	0,98	0,00	-
	26	0,19	1,27	<d.l.	<d.l.	79,10	2,86	1,83	0,66	0,53	1,10	2,07	0,02	195
	27	<d.l.	1,33	<d.l.	<d.l.	79,58	2,94	1,71	0,58	0,51	0,95	2,06	0,13	195
	28	<d.l.	1,28	<d.l.	<d.l.	79,46	2,78	1,86	0,64	0,61	1,13	2,05	0,09	195
	29	0,20	1,30	0,10	<d.l.	79,16	2,52	1,77	0,65	0,33	1,04	1,66	0,00	160
	30	<d.l.	1,29	0,12	<d.l.	79,36	2,80	1,92	0,56	<d.l.	0,94	1,97	0,00	185

ANNEXES

Table 20: Composition chimique de l'échantillon g7 du gisement de Gurvan Bulag (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
Gurvan bulag	5	0,64	8,73	<d.l.	<d.l.	53,88	5,40	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,16	68,85	25
g7	6	3,10	10,42	<d.l.	<d.l.	67,98	6,34	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,33	88,27	40
	7	1,63	9,70	<d.l.	<d.l.	68,70	6,00	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,37	86,45	40
	8	0,84	7,99	<d.l.	<d.l.	70,32	5,74	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,31	85,21	30
	9	0,87	8,06	0,094	0,102	62,59	5,90	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,24	78,04	30
g7-2	10	0,19	3,67	<d.l.	<d.l.	77,32	4,70	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,39	86,61	40
	11	0,35	3,59	0,15	<d.l.	78,30	5,25	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,32	88,09	30
	12	0,47	3,76	0,214	<d.l.	80,48	5,75	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,38	91,18	40
	13	0,29	4,02	<d.l.	<d.l.	73,16	5,06	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,24	82,95	25
	14	0,35	3,95	0,087	<d.l.	82,26	5,50	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,51	92,97	45

Table 20: Composition chimique des l'échantillons 22 et 36 du Limousin (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
limousin 22	0	<d.l.	<d.l.	<d.l.	65,672	<d.l.	<d.l.	56,37	<d.l.	<d.l.	<d.l.	122,046	-	
serie 11	1	0,209	3,425	1,238	<d.l.	81,675	1,837	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	88,384	-	
	2	0,198	3,315	1,251	0,065	78,687	2,387	<d.l.	0,499	<d.l.	<d.l.	3,593	89,995	340
	3	0,421	3,498	1,31	<d.l.	80,612	3,025	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	88,866	-	
p1	<d.l.	0,285	<d.l.	<d.l.	85,167	7,88	<d.l.	0,526	<d.l.	<d.l.	1,386	95,244	121,39	
p1	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	84,789	8,173	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,387	94,349	122,01	
p1	<d.l.	0,683	0,312	14,64	70,41	4,415	<d.l.	11,19	<d.l.	<d.l.	1,771	103,416	-	
p1	<d.l.	0,305	0,218	0,111	83,379	7,97	<d.l.	0,451	<d.l.	<d.l.	1,785	94,219	159,1	
p1	<d.l.	0,354	<d.l.	0,161	85,169	7,638	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,579	94,901	138,07	

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	MoO3	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
limousin	22-1	<d.l.	0,13	0,35	<d.l.	83,09	8,42	<d.l.	0,35	<d.l.	<d.l.	1,69	94,14	150
	22-1	<d.l.	0,09	0,26	0,12	83,22	8,36	<d.l.	0,28	<d.l.	<d.l.	1,48	93,96	135
	22-1	<d.l.	0,47	0,35	<d.l.	85,04	6,88	0,18	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,48	94,53	130
	22-1	<d.l.	0,53	0,45	<d.l.	85,16	5,85	<d.l.	0,31	<d.l.	<d.l.	1,59	94,08	145
	22-1	0,08	0,12	0,29	<d.l.	84,64	8,67	<d.l.	0,41	<d.l.	<d.l.	1,49	96,01	135
	22-2	<d.l.	0,87	0,20	<d.l.	85,78	4,97	<d.l.	0,35	<d.l.	<d.l.	1,51	93,91	135
	22-2	<d.l.	0,20	0,33	1,19	82,44	8,59	<d.l.	0,68	633,08	<d.l.	1,57	728,23	145
	22-2	<d.l.	0,91	0,56	<d.l.	84,67	5,77	<d.l.	0,35	<d.l.	<d.l.	1,75	94,12	155
	22-2	<d.l.	0,46	0,39	<d.l.	85,59	7,38	<d.l.	0,33	<d.l.	<d.l.	1,57	95,79	135
	22-2	<d.l.	0,21	0,37	<d.l.	83,91	8,11	<d.l.	0,35	<d.l.	<d.l.	1,69	94,91	150
	36-1	<d.l.	1,05	3,68	<d.l.	88,37	0,88	<d.l.	0,42	<d.l.	<d.l.	0,30	94,82	25
	36-1	0,08	0,77	3,99	<d.l.	88,21	0,79	0,14	0,34	<d.l.	<d.l.	0,16	94,69	20
	36-1	<d.l.	0,97	3,53	<d.l.	88,46	0,69	<d.l.	0,30	<d.l.	<d.l.	0,41	94,56	40
	36-1	<d.l.	0,86	4,12	<d.l.	87,28	0,75	<d.l.	0,39	<d.l.	<d.l.	0,30	93,75	25
	36-2	0,15	0,52	4,91	<d.l.	88,50	1,15	0,24	0,44	<d.l.	<d.l.	<d.l.	95,96	-
	36-2	0,09	0,43	5,00	<d.l.	88,26	1,00	<d.l.	0,45	<d.l.	<d.l.	0,06	95,48	10
	36-2	0,20	0,52	5,38	<d.l.	87,20	1,07	<d.l.	0,28	<d.l.	<d.l.	0,36	95,04	30
36-2	0,11	0,36	4,71	<d.l.	88,37	1,13	<d.l.	0,56	<d.l.	<d.l.	0,14	95,42	20	

Table 20: Composition chimique le long du profil 472-1-p1 et des points d'analyse des séries 2, 3 et 3b de l'échantillon 472-36 du Limousin (analyses EMP).

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	MoO3	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)
limousin	1	<d.l.	0,74	2,761	<d.l.	88,54	0,77	<d.l.	0,53	<d.l.	<d.l.	94,18	-
472-36-1-p1	2	<d.l.	0,65	2,975	2,14	82,79	0,77	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	90,42	-
	3	0,29	0,57	4,134	0,07	87,24	0,89	<d.l.	0,43	<d.l.	<d.l.	93,97	-
	4	0,39	0,43	4,621	<d.l.	88,39	1,09	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	95,77	-
	5	0,34	0,32	5,665	0,11	86,00	1,47	<d.l.	0,45	<d.l.	<d.l.	95,66	-
	6	1,18	<d.l.	28,495	0,84	44,86	12,87	<d.l.	0,82	<d.l.	<d.l.	<d.l.	90,10

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)
472-36-2	8	<d.l.	1,19	2,05	<d.l.	89,36	0,79	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	94,85	-
	9	0,40	0,45	6,10	0,09	84,88	1,64	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	94,81	-
	10	0,31	<d.l.	10,13	<d.l.	77,49	4,03	<d.l.	0,57	<d.l.	<d.l.	93,54	-
472-36-3	11	0,37	0,58	4,06	<d.l.	88,17	0,94	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	95,82	-
	12	0,46	0,20	6,88	<d.l.	85,08	1,73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	95,69	-
	13	0,65	<d.l.	28,65	1,24	46,42	12,96	<d.l.	1,38	0,39	<d.l.	<d.l.	92,29

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
472-36-3b	14	<d.l.	1,29	1,89	<d.l.	89,82	0,76	<d.l.	0,49	<d.l.	<d.l.	95,45	65	
	15	0,57	<d.l.	28,86	1,56	45,66	11,97	<d.l.	1,19	0,46	<d.l.	<d.l.	91,22	-
	16	0,24	0,61	4,82	<d.l.	86,74	1,11	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	93,89	-	

ANNEXES

Table 20 (suite) : Composition chimique le long du profil 472-1-p1 et des points d'analyse de la série 4 de l'échantillon 472-36 du Limousin (analyses EMP).

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)
472-36-4	1	<d.l.	<d.l.	<d.l.	24,95	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	95,51	121,08	-
	2	1,44	0,27	5,57	<d.l.	85,01	1,64	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	94,74	-
	3	0,63	0,70	10,43	<d.l.	76,21	4,34	<d.l.	0,51	<d.l.	<d.l.	94,09	-
	4	0,74	<d.l.	29,36	0,69	44,74	11,84	<d.l.	0,96	0,55	<d.l.	89,63	-
	5	0,57	<d.l.	26,78	0,86	46,23	12,63	<d.l.	1,116	<d.l.	<d.l.	88,70	-
	6	0,62	0,18	5,40	<d.l.	86,40	1,69	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	94,86	-

Table 21 : Composition chimique de l'échantillon 15, séries 9 et 10, des gisements du Limousin (France) (analyses EMP) et âges chimiques correspondants calculés.

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	AGES (Ma)	
limousin 15	2	<d.l.	0,61	<d.l.	<d.l.	75,51	8,11	<d.l.	8,29	<d.l.	<d.l.	1,64	94,49	165
Série 9	3	<d.l.	0,40	<d.l.	<d.l.	85,61	8,05	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,02	96,58	180	
	1	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	84,69	8,30	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,49	94,92	135	
Série 10	2	0,30	0,94	<d.l.	<d.l.	69,11	6,90	<d.l.	15,99	<d.l.	<d.l.	1,60	95,45	170
	3	0,58	0,90	<d.l.	<d.l.	45,99	4,06	<d.l.	37,80	<d.l.	<d.l.	0,87	90,75	140
	4	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	84,11	8,44	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,62	95,19	140
	5	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	86,34	7,95	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,50	96,54	130
	6	<d.l.	0,26	<d.l.	<d.l.	84,77	8,79	<d.l.	0,50	<d.l.	<d.l.	1,87	96,29	165
	7	0,20	0,25	<d.l.	<d.l.	83,12	9,29	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,79	94,79	165
	8	<d.l.	0,19	<d.l.	<d.l.	82,79	8,83	<d.l.	3,04	<d.l.	<d.l.	1,42	96,54	130
	9	<d.l.	0,31	<d.l.	<d.l.	84,31	8,44	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,88	95,89	165

analysis number	Al2O3	SiO2	P2O5	SO2	UO2	CaO	TiO2	FeO	ZrO2	ThO2	PbO	Total	
limousin 15	p1	0,27	2,11	<d.l.	<d.l.	80,92	5,20	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,47	89,96
Série 9		0,33	1,56	<d.l.	<d.l.	81,95	5,49	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,04	91,37
		0,16	1,69	<d.l.	<d.l.	81,56	5,92	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,89	91,23
		0,31	1,35	0,17	<d.l.	82,37	6,01	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,78	91,98
		0,61	0,33	0,32	<d.l.	42,50	32,56	<d.l.	0,92	<d.l.	<d.l.	1,09	78,41
		0,45	2,40	<d.l.	<d.l.	76,03	7,66	<d.l.	0,92	<d.l.	<d.l.	1,09	88,55
		7,00	18,08	<d.l.	<d.l.	45,39	2,86	<d.l.	4,34	<d.l.	<d.l.	<d.l.	77,66
		1,09	4,09	<d.l.	<d.l.	73,36	4,24	<d.l.	1,47	<d.l.	<d.l.	0,64	84,89
		0,93	1,95	<d.l.	<d.l.	77,04	4,96	<d.l.	2,10	<d.l.	<d.l.	2,35	89,32
		0,22	1,00	<d.l.	<d.l.	82,76	7,32	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,80	93,10
		0,22	1,66	<d.l.	<d.l.	82,33	5,85	<d.l.	0,48	<d.l.	<d.l.	1,65	92,19
		<d.l.	0,90	<d.l.	<d.l.	82,68	6,49	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,50	91,57
		0,20	1,68	<d.l.	<d.l.	82,25	5,86	<d.l.	0,69	<d.l.	<d.l.	1,42	92,09
		0,71	2,25	<d.l.	<d.l.	68,37	5,37	<d.l.	9,75	<d.l.	<d.l.	1,55	88,00
		0,21	1,47	0,23	<d.l.	79,46	5,74	<d.l.	0,58	<d.l.	<d.l.	1,27	88,97
		<d.l.	0,29	<d.l.	<d.l.	83,91	8,08	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,59	93,87
		<d.l.	0,24	<d.l.	<d.l.	85,05	8,06	<d.l.	0,64	<d.l.	<d.l.	1,54	95,54
		0,37	0,61	<d.l.	<d.l.	83,76	7,10	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,79	93,63
		<d.l.	0,36	<d.l.	<d.l.	84,64	7,76	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,61	94,36
		1,33	0,35	<d.l.	0,13	68,58	14,28	<d.l.	0,89	<d.l.	<d.l.	1,69	87,25
	p2	<d.l.	0,20	<d.l.	<d.l.	80,50	7,67	<d.l.	4,40	<d.l.	<d.l.	1,61	94,38
		<d.l.	0,17	<d.l.	<d.l.	84,68	8,69	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,79	95,33
		<d.l.	0,22	<d.l.	<d.l.	80,10	7,57	<d.l.	4,84	<d.l.	<d.l.	1,48	94,20
		0,14	0,22	<d.l.	<d.l.	85,46	8,48	<d.l.	0,79	<d.l.	<d.l.	1,57	96,66
		0,27	<d.l.	<d.l.	<d.l.	85,05	8,42	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,47	95,20
		0,26	0,19	<d.l.	<d.l.	85,55	8,45	<d.l.	0,46	<d.l.	<d.l.	1,57	96,49
		<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	84,79	8,58	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,84	95,21
		<d.l.	0,45	<d.l.	<d.l.	84,39	8,51	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,82	95,16
		<d.l.	1,31	<d.l.	<d.l.	73,42	5,94	<d.l.	7,18	<d.l.	<d.l.	1,70	89,54
		<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	86,55	7,87	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,63	96,04

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Maurice PAGEL, Professeur, Université de Paris Sud-Orsay, Faculté des Sciences,  
Orsay**

**Monsieur François GAUTHIER-LAFAYE, Directeur de Recherche, Centre de géochimie de la  
surface, Strasbourg**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame BONHOURE Jessica**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Géochimie des terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 29 octobre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

Les oxydes d'uranium incorporent pendant leur cristallisation des quantités variables de différents éléments, selon la valeur de leur rayon ionique, des conditions physico-chimiques prévalant lors de leur dépôt, la composition des roches avec lesquelles le fluide minéralisateur a été équilibré et les rééquilibrations post-dépôt en relation avec des circulations de fluides plus tardives. Les terres rares sont particulièrement intéressantes pour l'étude des oxydes d'uranium, car elles ont des rayons ioniques proches de celui de  $U^{4+}$  en coordination 8 et la plupart d'entre elles ne sont pas sensibles aux changements de conditions redox. De ce fait, elles sont beaucoup moins mobiles que le Pb radiogénique, dont le rayon ionique est beaucoup plus grand que  $U^{4+}$ , elles conservent donc bien mieux leur composition primaire. La distribution des terres rares dans les oxydes d'uranium pourrait ainsi caractériser les différents types de gisements.

Une méthodologie d'analyse *in situ* des terres rares dans les oxydes d'uranium sur des micro-domaines par microsonde ionique (CAMECA IMS-3f) a été développée. Les analyses menées systématiquement sur des oxydes d'uranium, sélectionnés parmi les principaux gisements du monde, montrent que chaque type de gisement d'uranium présente des spectres de terres rares spécifiques. Selon le type de gisement le fractionnement de ces spectres de terres rares est contrôlé de manière prédominante par l'un ou l'autre des paramètres suivants : température, nature des ligands en solution, composition des roches sources ou encaissantes, paramètres cristallochimiques de l'uraninite. Lors de l'altération les abondances et les fractionnements des terres rares légères dans les oxydes d'uranium sont modifiés, avec apparition parfois d'effets tétrade W, par contre les terres rares intermédiaires et lourdes ne le sont pas affectées.

Une approche thermodynamique a ensuite permis de déterminer le rôle de certains paramètres dans l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium. Si les hautes températures favorisent la complexation des terres rares dans les fluides minéralisateurs, où celles-ci formeraient préférentiellement des complexes avec les ions chlorure, hydroxyle et, dans une moindre mesure, fluorure, des calculs d'état de saturation de fluides hydrothermaux vis-à-vis des sesquioxides de terres rares indiquent que les terres rares ne peuvent être incorporées en quantités significatives dans les oxydes d'uranium qu'à des températures supérieures ou égales à 300°C.

---

Upon their crystallization natural uranium oxides incorporate variable quantities of elements, which depend on their ionic radius, the physical-chemical conditions (temperature, pressure, pH, redox conditions, and nature of ligands in the mineralizing fluids), the composition of the rocks with which the mineralizing fluid has been equilibrated, and post-depositional reequilibration due to later fluid circulations. REE represent a particularly interesting set of elements because their ionic radii are close to that of  $U^{4+}$  in eight-fold coordination and most of them are not sensitive to changes in the redox conditions. Hence, they are much less mobile than radiogenic Pb which has a much larger ionic radius than  $U^{4+}$  and thus may better preserve their primary distribution within uranium oxides. As a consequence, REE distributions in uranium oxides from different types of uranium deposits appear to be characterized by specific signatures.

An *in situ* analysis methodology of the rare earth elements in uranium oxides on micro-domains by ionic microprobe (CAMECA IMS-3f) has been developed. Analyses performed on uranium oxides selected among the main deposits of the world show that every uranium deposit type presents specific REE patterns.

According to the type of deposit, REE fractionation is mainly controlled by one of these following parameters: temperature, nature of ligands in solution, source or host rock composition, and uraninite crystal-chemical parameters. Hydrothermal alteration affects the light REE abundances and fractionations in uranium oxides, with the occasional appearance of W tetrad effects, while intermediate and heavy REE remain unaffected.

A thermodynamic approach has been used to determine the role of some parameters on the incorporation of REE in uranium oxides: although high temperatures increase REE complexation in the mineralizing fluids, where they would preferentially form complexes with chloride, hydroxide and to a lesser extent fluoride ions. Saturation index calculations for hydrothermal fluids with respect to REE sesquioxides indicate that temperatures  $\geq 300^\circ C$  are required for the incorporation of significant amounts of REE in uranium oxides.