



**HAL**  
open science

# Néogènes silico-alumineuses en contexte cryptokarstique : l'halloysite de Beez (Namur, Belgique) et de Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie)

Delphine Bruyère

► **To cite this version:**

Delphine Bruyère. Néogènes silico-alumineuses en contexte cryptokarstique : l'halloysite de Beez (Namur, Belgique) et de Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie). Géochimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00006417

**HAL Id: tel-00006417**

**<https://theses.hal.science/tel-00006417>**

Submitted on 8 Jul 2004

**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.

N° D'ORDRE : 7477

UNIVERSITÉ PARIS XI  
FACULTÉ POLYTECHNIQUE DE MONS

THÈSE

présentée

pour obtenir

le **GRADE** de **DOCTEUR EN SCIENCES**  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

par

**Delphine Bruyère**

**Néogenèses silico-alumineuses en contexte cryptokarstique :  
l'halloysite de Beez (Namur, Belgique),  
et de Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie).**

Soutenue le 16 janvier 2004 devant la commission d'examen :

M. Thierry De Putter	rapporteur
M. Christian Dupuis	directeur
M. André-Mathieu Fransolet	examineur
M. Fakher Jamoussi	examineur
M. Maurice Pagel	président
M. Alain Perruchot	directeur
M. Nicolas Tribovillard	rapporteur



*A la mémoire de Francine*

## Avant-Propos

*Une thèse est rarement le fruit du travail d'une seule personne. Cette thèse franco-belge a été réalisée en cotutelle entre la FRE CNRS 2566 OrsayTerre de l'Université Paris Sud (UPS ; Orsay, France) et le service de Géologie Fondamentale et Appliquée (GFA) de la Faculté Polytechnique de Mons (FPMs ; Mons, Belgique). Après trois ans d'échantillonnage et de travail entre 35°N et 51°N de latitude et plus de 150 heures de voiture, avion, bateau, taxi, bus et même vespa (!), je sacrifie volontiers à la tradition des remerciements.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Alain Perruchot (UPS) et Christian Dupuis (FPMs) de m'avoir confié ce sujet de thèse dans la lignée de la déjà longue et fructueuse collaboration entre l'Université Paris Sud et la Faculté Polytechnique de Mons. Ils m'ont accompagnée dans la découverte du "monde" de l'halloysite et m'ont fait partager leur passion de la géologie naturaliste. Durant trois ans, ils ont encadré ce travail, sachant toujours stimuler ma curiosité et recentrer mes élans.*

*Thierry De Putter (FPMs) et François Arbey (UPS) ne sont pas étrangers aux résultats présentés ici. Leur expérience et leur grande disponibilité ont largement contribué à la valorisation des résultats et la confrontation de nos points de vue a été riche d'enseignements.*

*Je remercie la société GRALEX, notamment en la personne de Sébastien Houtrelle, pour m'avoir autorisé et facilité l'accès à la carrière de Beez (Namur, Belgique) durant ces trois années.*

*J'ai bien évidemment une pensée pour Mohadine Ben Yahia qui a accompagné et facilité chaque mission de terrain en Tunisie. Je le remercie également pour mon initiation à la langue arabe et l'accueil chaleureux à Kalaat Es Senan.*

*De même, je tiens à remercier Mourad Bédir pour son accueil à l'Institut National de Recherches Scientifiques et Technique (INRST ; Tunis, Tunisie). Fakhier Jamoussi (INRST) a été pour moi un très bon guide lors de l'exploration de différents gisements d'halloysite de Tunisie. Il m'a également facilité l'accès à de nombreux documents. J'apprécie particulièrement la traduction en arabe qu'il a bien voulu faire du résumé de cette thèse.*

*L'acquisition de données analytiques n'aurait pu se faire sans le concours d'un certain nombre de personnes au titre desquelles j'aimerais remercier :*

- *Rémy Pichon (UPS) et Jacques Dutrieux (FPMs) pour les observations et analyses MEB-EDS,*
- *Patricia Beaunier (Service de Microscopie Électronique, Université Pierre et Marie Curie) pour les observations au MET ; son regard critique et son intérêt pour la géologie ne sont pas étrangers aux interprétations concernant la microstructure de l'halloysite,*
- *Philippe Pradel (UPS) pour les observations au Microscope à Force Atomique (AFM), ainsi que pour la (macro)photographie d'échantillons (bien des photos de ce manuscrit sont les siennes), l'orthographe et le maintien du moral (merci pour la réglise),*
- *Olivier Dufaure (UPS) et Brigitte Pierrart (FPMs) pour les préparations et analyses minéralogiques en DRX,*
- *Mr. Dorn (Université Des Sciences et Techniques de Lille), qui a bien voulu partager ses "recettes de cuisine" au sujet de l'induration des échantillons.*

*Je dois également remercier les collègues qui se sont intéressés à mon travail et dont les discussions ont contribué à l'avancement des interprétations. Je pense notamment à Beate Orberger (UPS) et nos discussions sur la migration et le piégeage des Terres Rares, à Yves Quinif (FPMs) pour les discussions "karstiques", à Michel Hennebert (FPMs) qui m'a éclairée au sujet de la géologie de la Wallonie, à Jean-Marie Charlet (FPMs) concernant la prospection radiométrique autoportée et à Maurice Pagel (UPS) pour nos diverses discussions. Je remercie Sara Vandycck (FPMs) pour sa contribution à la valorisation des données tectoniques du site de Aïn Khamouda ainsi que pour m'avoir fait découvrir quelques restaurants forts sympathiques de Mons.*

*Je dois souligner la contribution de Geneviève Roche (UPS) et Luce Delabesse (UPS), qui ont participé à la qualité de l'iconographie de ce manuscrit. Merci.*

*Roberte Coquelle (UPS) m'a facilité bien des démarches administratives et je lui en suis reconnaissante. Je remercie pour les mêmes raisons l'équipe du GFA (FPMs), notamment Ghislaine et Ariane.*

*Je remercie Nicolas Tribovillard d'avoir accepté d'être rapporteur de ce volume, ainsi qu'André-Mathieu Fransolet d'avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.*

*Enfin, un grand merci à mes collègues de l'Université Paris Sud (Sébastien, Aurélie, Christelle, Sabine, Stéphanie...) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Johan, Jean-Marc, Luciane, Céline...) pour les mille et un services rendus et m'excuse par avance auprès de tous ceux que j'oublie.*

# Sommaire

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>1</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>5</b>
<b>RESUME EN ARABE.....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I : ÉCHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES .....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE II : ÉTUDE DU SITE DE BEEZ (NAMUR, BELGIQUE).....</b>	<b>26</b>
<b>CHAPITRE III : ÉTUDE DU SITE DE AÏN KHAMOUDA (KASSERINE, TUNISIE) .....</b>	<b>127</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>195</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>200</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>213</b>
<b>TABLES DES ILLUSTRATIONS .....</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>224</b>

## Résumé

Les cryptokarsts de Beez (Namur, Belgique) se sont développés au dépens de calcaires dolomitiques viséens, à la faveur de drains constitués par les filons sulfurés Fe-Pb-Zn, sous une couverture composée de pélites gréseuses viséo-namuriennes et de sables oligocènes.

À Khamouda (Kasserine, Tunisie), les poches karstiques se sont développées suivant la stratification sub-horizontale des calcaires sénoniens de la Formation Douleb à partir d'une faille normale les mettant au contact de la couverture sableuse miocène (Formation Béglia).

Dans les deux sites, des paragenèses riches et complexes s'installent aux interfaces entre encaissant carbonaté et remplissages karstiques. Des argilites blanches, principalement composées de phases silico-alumineuses et alumineuses, ainsi que des croûtes ferrugineuses sont toujours présentes. À Beez, l'argilite est constituée d'halloysite et de gibbsite. À Khamouda, elle s'enrichit de phases zincifères plus rares, telles que la sauconite, ainsi que d'un phyllosilicate à 7 Å et d'un hydroxyde de zinc amorphe. Des sulfates sont également néoformés, notamment du gypse, dissout par la suite mais dont les croûtes ferrugineuses comportent encore des indices, ainsi que de la jarosite à Beez.

D'un point de vue fondamental, les systèmes cryptokarstiques, qui opposent une barrière carbonatée à la migration de fluides acides, sont des structures privilégiées pour l'étude et la compréhension de la migration et la fixation des éléments chimiques dans le domaine supergène. Dans les deux cas, les fluides météoriques acquièrent leur acidité (pH ~2 à Beez et pH~4 à Khamouda) par lessivage de la couverture sédimentaire sus-jacente et notamment par oxydation des sulfures qu'elle contient (pyrite à Beez, pyrite et sphalérite à Khamouda).

Les principaux éléments mobilisés à Beez sont Si et Al et dans une moindre mesure Fe, Mn et les Terres Rares ; tandis qu'à Khamouda, les principaux éléments mobilisés sont Si, Al et Zn, et dans une moindre mesure Fe, Pb et les Terre Rares.

La neutralisation des fluides au contact du mur carbonaté conduit dans un premier temps à la formation de sulfates (gypse, jarosite) et d'oxy-hydroxydes de fer, puis d'halloysite et d'hydroxydes d'aluminium à partir de pH 4,8-5,4. À Khamouda, les phases zincifères ne se forment que plus tardivement (pH < ~9,5).

Dans les deux cas étudiés, nous avons mis en évidence l'évolution de phases minérales depuis des gels silico-alumineux jusqu'à des minéraux bien cristallisés, tels que l'halloysite, ou moins bien organisés, tels que certains oxydes de manganèse à Beez.

Dans les deux gîtes, le microfaciès tubulaire de l'halloysite, correspondant à une croissance fissurale, prédomine par rapport au faciès sphéroïdal se développant habituellement au sein des masses de gel ; ce qui suggère une fracturation répétée des masses de gels précurseurs. Nous avons également établi que ces gels continuent à incorporer des cations des solutions percolantes, notamment du manganèse à Beez.

La difficulté majeure de l'étude des altérations cryptokarstiques réside dans la détermination des âges des phénomènes. L'âge des couvertures sédimentaires impliquées dans les poches karstiques donne une première approximation. Ainsi, la phase majeure d'altération à Beez est post-oligocène suivie d'une réactivation quaternaire ; tandis que l'altération est post-miocène à Khamouda.

Le site de Beez propose un éventail de minéralisations pouvant faire l'objet de datations radiométriques. Ces datations "absolues" doivent constituer une priorité forte à l'avenir.

**mots clés** : néogène, halloysite, cryptokarst, altération, modélisation géochimique.

## Abstract

The cryptokarsts from Beez (Namur, Belgium) were settled in dolomitic Visean limestones, in which vertical Fe-Pb-Zn sulphides veins play an important role as karstic drains. The sedimentary cover is made up of Viseo-Namurian siliceous shales and Oligocene sands.

The cryptokarsts from Khamouda (Kasserine, Tunisia) were found in Senonian limestones (Douleb Formation). They expand from a down fault, which has brought limestones into contact with Miocene sands (Bégli Formation), following the sub-horizontal stratification.

In both sites, complex paragenesis settled at the limestone/karst-filling interface. White clays, principally composed of Si-Al and Al phases, and ferruginous crusts are the main paragenesis. In Beez, the white clays are made up of halloysite and gibbsite, while in Khamouda, they are enriched with uncommon zinciferous phases as sauconite (Zn-smectite), a 7Å-phylosilicate and an amorphous Zn-hydroxide. Sulphates have also been found, as imprints of gypsum crystals in both sites, and as jarosite in Beez.

Acid fluids percolated in the overlying sedimentary cover (pH~2 in Beez and pH~4 in Khamouda). The acidity is due to the oxidation of some sulphides (pyrite in Beez; pyrite and sphalerite in Khamouda).

Cryptokarsts basically play an important role in chemical elements mobilization and trapping processes. In Beez, Si and Al have mainly been mobilized. Fe, Mn and the Rare Earth Elements (REE) have been mobilized too. In Khamouda, the main mobilized elements are Si, Al and Zn. Fe, Pb and REE have been mobilized too.

The acid fluids are neutralized at the limestone karst-wall. It leads first to the neogenesis of sulphates (as gypsum and jarosite) and iron oxi-hydroxides (pH < 4,8). Then, halloysite and Al-oxi-hydroxides are formed (from pH~4,8-5,4 upward). In Khamouda, zinciferous phases developed lately (from pH~9,5 upward).

In both studied systems, we clearly show the development of mineral phases from a Si-Al gel to well-crystallized minerals, as halloysite, or badly organized minerals, as some Mn-oxides from Beez.

In both deposits, tubular halloysite, which usually develops in cracks, is prominent in comparison to spheroidal halloysite, which usually grows in gel masses. It suggests an extreme fracturing of the gel masses. We established that these gel masses mix cations from the percolating solutions.

The main difficulty in cryptokarstic environments is to determine ages of weathering processes, nevertheless the age of overlying deposits give an idea. Thus, the major weathering stage in Beez is post-Oligocene (followed by a Quaternary reactivation), while weathering in Khamouda is post-Miocene.

The cryptokarsts from Beez contain several mineral phases, which could be dated with radiometric methods. This "absolute" dating has to be the next step.

**Key words :** neogenesis, halloysite, cryptokarst, weathering, geochemical modelling.

## تلخيص

تكونت الكارسة الجوفية بجهة بي (نامير، بلجيكا) على حساب الكلس الدولوميتي الفيزيائي لمصلحة منازح متكونة من عروق سفلية حديد، رصاص و زنك تحت غطاء من الرسوبيات الرقيقة الصلصالية الرملية التي تعود إلى الفيزيان- الناموري و من الزمن الأليغوسيني.

بعين خمونة (فصرين-تونس) تشكلت جيوب كارستية ناعما للخصيد الشبه أفقي لطيفت الكلس السنوني المنسب إلى شكيلة «الدولاب» و ذلك نتيجة فائق عادي وضعهم قبالة الغطاء الرملي الميوسيني لشكيلة "بغلية".

في كلتا الموقعين، توصلت عدة تقيرات غنية و معقدة في ما بين الحوي الكربوناتي و المحتوى الكارستكي. كما نجد الطين الأبيض المتكون أسلا من أطوار صوان ألوميني و ألوميني و أيضا من رفاقت حديدية. في جهة بي يتكون الطين من الهلوازيت و الجسيت أما في عين خمونة نلاحظ انراء نادر للطين بالزنك مثل السوكونيت و فيلوسيليكات 7 أنقشروم و هيدروكسيد الزنك اللاميلور. نجد أيضا سفقات حديثة التكوين كالجيس الذي كثيرا ما يتوب نازكار ففاقت حديدية تحمل إشارات بيبانية عن تواجد الجبس و الجاروزيت بالنسبة لجهة بي.

نظريا الأنظمة الكارستية الجوفية التي نضع حاجزا كلسيا كمنح لهجرة السوائل الحامضة هي أنظمة مفضلة لدراسة و فهم كيفية هجرة و تثبت العناصر الكيمائية في الميدان السطحي.

في كلتا الحالتين السوائل الجوفية تكسب الحموضة 2 بجهة بي و 9 بعين خمونة بمرورها عبر الغطاء الرسوبي العلوي، و خاصة إثر أكسدة السولفور المكونة لها (البيريت بجهة بي و السفالريت بعين خمونة). العناصر الأساسية بجهة بي هما السليسيوم و الألمنيوم و بصفة ضئيلة الحديد و المنغنيز و أكسيدات المعادن النادرة. أما بعين خمونة فلنحصر الأساسية المجندة هي السليسيوم، الألمنيوم و الزنك و في حالة أدنى الحديد، الرصاص و أكسيدات المعادن النادرة.

تحديد السوائل بلامسة الحافظ الكلسي يؤدي أولا إلى تكون السفقات (الجبس و جاروزيت) و أكسيد الحديد و هيدروكسيد الحديد ثم تكون الهلوازيت و هيدروكسيد الألمنيوم بداية من الحموضة 4,8 - 5,4. في عين خمونة الأطوار الزنكية تتكون متأخرا عندما تكون الحموضة أصغر أو تساوي 9,5.

في هاتين الحالتين المدروستين سلطنا الضوء على تطور الأطوار المعدنية ابتداء من جليد الصوان الألوميني حتى تصبغ معادن متبلورة مثل الهلوازيت أو أقل نظائما مثل بعض أكسيدات المنغنيز بجهة بي.

في هذين المنجمين، الشكل الأنبوبي للهلوازيت المرتبط بتموالتشققات، يهيمن مقارنة بالشكل الكروي و الذي ينمو عادة في كتل الجليد، مما يعني تشقا متكررا في كتل الجليد السابقة. كما حددنا أن هذه الكتل نواصل في إدماج كاتيونات السوائل النافذة و خاصة المنغنيز بجهة بي.

الصعوبة الأساسية لدراسة إنلاف الكارسات الجوفية تكمن من تحديد تاريخ الظواهر. فحصر الأغطية الرسوبية المتورطة في الجيوب الكارستية تحطي مقارنة أولية. فلمرحلة الكبرى للإنلاف بجهة بي هي ما بعد الأليغوسين تتبعا إعادة تنشيط في العصر الرباعي أما بعين خمونة فالإنلاف يعود إلى عصر ما بعد الميوسين.

يعطي موقع بي عديد من أشكال المعدنة التي من الممكن تزيخها الراديومثري. في المستقل، التزيخ المطلق يجب أن يكون من الأولويات.

كلمات المفتاح: التكوين الحديث، الهلوازيت، الكارسة الجوفية، الإنلاف، أنموذج جيوكيميائي.

# Introduction

Les cryptokarsts, du grec *cryptos* "caché", résultent de l'altération sous couverture d'une roche carbonatée. La couverture sédimentaire est généralement perméable et permet aux fluides altérants d'atteindre la roche carbonatée, support des cryptokarsts.

Les systèmes cryptokarstiques, qui opposent une barrière carbonatée à la migration de fluides acides, sont les lieux privilégiés de la néogénèse, parfois en quantités exploitables, d'une argile d'un grand intérêt économique, l'halloysite.

C'est en 1826 que Berthier définit et désigne sous le nom d'halloysite un minéral découvert peu de temps avant par d'Omalius d'Halloy : "*Ce minéral vient d'Angleur (sic) près de Liège ; il se trouve en rognons ou tubercules quelquefois plus gros que le poing, dans un de ces amas de minerai de fer, de zinc et de plomb qui remplissent les cavités du calcaire de transition*" (Dinantien). Berthier décrit l'halloysite comme "*compacte à cassure conchoïdale, cireuse ; elle se laisse rayer par l'ongle et elle prend le poli sous le frottement du doigt ; sa couleur est le blanc pur ou le blanc légèrement nuancé de bleu grisâtre ; elle est translucide sur les bords ; elle happe fortement à la langue*".

L'halloysite est un phyllosilicate du groupe de la kaolinite, de composition  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O]$ , où  $n$  est compris entre 0 et 2. Il en existe deux types : la forme la moins hydratée ( $n = 0$ ) a une composition proche de celle de la kaolinite et une équidistance 001 voisine de 7,15 Å (halloysite 7 Å) ; tandis que la forme la plus hydratée ( $n = 2$ ), dans laquelle les feuillet TO sont séparés par une couche de molécules d'eau, a une équidistance proche de 10,1 Å (halloysite 10 Å).

Les résultats présentés ici s'inscrivent dans la suite des travaux de la longue et fructueuse collaboration entre la Faculté Polytechnique de Mons et l'Université Paris Sud. Ertus (1990), Brouard (1992) et Nicaise (1998) se sont intéressés à la néoformation de l'halloysite supergène. Ertus (1990) s'est consacré à l'étude des gîtes d'halloysite de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Wallonie, Belgique) et montre qu'ils résultent de l'accumulation et de la combinaison d'aluminium et de silicium aux parois des karsts. Brouard (1992), en étudiant les karsts de la Forêt de Bessède (Périgord, France), met en évidence un autre mode de gisement : l'halloysite résulte de la désilicification *in situ* de smectites. Nicaise (1998) réalise une étude plus systématique destinée à évaluer le potentiel économique de cette argile à haute valeur ajoutée et inventorie les cryptokarsts minéralisés et les gisements potentiels de la Wallonie, notamment de l'Entre-Sambre-et-Meuse. Ses travaux l'ont également conduite à aborder des aspects plus fondamentaux, tels que l'ébauche de modèles naturalistes et thermodynamiques.

Ainsi, les conditions géologiques, géodynamiques et géochimiques présidant à la néogénèse en contexte cryptokarstique sont connues dans leurs grandes lignes. Les mécanismes minéralogiques et géochimiques plus intimes, conduisant à la formation des phases silico-alumineuses et alumineuses et en particulier de l'halloysite posent encore de nombreux problèmes, tels que la mobilisation, la migration et la fixation des éléments chimiques.

Nicaise (1998) et Perruchot *et al.* (2001) supposent l'évolution de phases minérales depuis des gels silico-alumineux jusqu'à l'halloysite bien cristallisée. Les mécanismes et les cinétiques de vieillissement des gels restent cependant mal définis.

*"L'étude de la minéralisation silico-alumineuse quaternaire de Dieppe apporte des éléments de nature minéralogique précisant le modèle de néoformation de l'halloysite en contexte cryptokarstique développé à Weillen [Entre-Sambre-et-Meuse]. L'âge récent du gisement permet en effet de disposer d'un stade précoce dans la formation et l'évolution de la paragenèse silico-alumineuse. Ce stade*



*précoce se traduit ici par [...] la persistance de gels silico-alumineux en quantités relativement importantes. L'étude pétrographique de la minéralisation montre que ces gels peuvent raisonnablement être considérés comme les précurseurs des espèces bien cristallisées : halloysite et gibbsite principalement."*

*Perruchot et al. (2001)*

Afin de préciser ces différents points et notamment de saisir les étapes précoces des évolutions minérales, deux sites ont été retenus : Beez (Namur, Belgique) et Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie). Leur extension modeste par rapports aux cryptokarsts connus dans l'Entre-Sambre-et-Meuse permet d'avoir une vision des poches karstiques dans leur totalité (substratum, remplissage et néogénèses). Leur minéralogie riche et complexe (halloysite, oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de zinc, phosphates, sulfates...) donne la possibilité d'établir des modèles plus complets.

La présence d'halloysite à Beez est signalée pour la première fois à la fin des années 80 par des minéralogistes amateurs :

*"Le minéral de Beez se présente sous forme de rognons, nodules, fillonnets. De couleur dominante bleu ciel avec toutes les nuances (du noir au blanc). Cireux, friable sous l'ongle. Parfois bien solide et stable, d'autres fois, pulvérulent. Le minéral a été trouvé en place sous forme de filons de quelques centimètres d'épaisseur, au sein d'argiles brunes. [...] L'aspect inhabituel du minéral laissa tous les minéralogistes amateurs consultés perplexes."*

*Digna (198?)*

Ce gîte pourrait correspondre à celui mentionné par Davreux (1833) *"aux environs de la carrière des Grands-Malades près de Namur"*. Nicaise (1998), dans son inventaire des occurrences d'halloysite en Belgique, la décrit *"sous forme de rognons blancs indurés et parfois bleu ciel, poudreuse et entourée d'une matrice argileuse brun-noir"*.

De nombreuses études ont été menées sur les minéralisations du site de Aïn Khamouda (Sainfeld, 1952 ; Jurkovic, 1968 ; Fuchs, 1973 ; Amouri, 1977, Amouri *et al.*, 1978 ; Rivière *et al.*, 1985 ; Steinberg *et al.*, 1985 ; Dupuis *et al.*, 2003). Ce gîte d'intérêt économique a tout d'abord attiré l'attention par son minerai de zinc sporadiquement exploité jusqu'en 1920 (Sainfeld, 1952 ; Jurkovic, 1968 ; Fuchs, 1973 ; Amouri, 1977). C'est désormais l'halloysite qui concentre l'attention (Dupuis *et al.*, 2003).

En ce qui concerne l'halloysite et son mode et formation, Fuchs (1973) mentionne la présence *"d'aluminogels"*, des précurseurs possibles de l'halloysite. En 2001, Jamoussi récapitule ainsi l'état des connaissances du gisement :

*"Un système de karstification s'est développé dans les calcaires du Sénonien de la région de Aïn Khamouda (Amouri, 1977). Trois faciès ont été étudiés dans ces karsts : la minéralisation rouge contenant goethite, hémimorphite et smithsonite, l'argile blanche (halloysite) contenant 0,1 à 8,5% de ZnO et les grès et sable du Miocène. Des particules d'Ag trouvées dans les argiles, indiquent que la présente minéralisation est probablement le résultat d'altération de sulfides (Amouri, 1977). Les argiles blanches des karsts de la mine principale de Aïn Khamouda nous ont révélé une minéralogie exclusivement riche en halloysite."*

Cette étude comprend quatre parties. Le premier chapitre est consacré à l'échantillonnage et aux méthodes analytiques, avec notamment la présentation des techniques élaborées pour répondre à des problèmes très spécifiques d'étude de certains minéraux argileux.

Les chapitres II et III traitent respectivement du site de Beez (Namur, Belgique) et de celui de Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie). Ils font état de l'étude naturaliste détaillée des remplissages karstiques et de la caractérisation minéralogique et chimique fine à toutes les échelles des diverses phases minérales, toutes choses nécessaires à la confrontation aux modèles géochimiques et thermodynamiques.

La synthèse des observations ainsi que les conclusions générales font l'objet de la quatrième et dernière partie.

## Références bibliographiques

- Amouri M., Dévigne J.P. & Fuchs Y., 1978. Paléo-bactéries et minéralisations plombo-zincifères du Bled Zelfane (Tunisie Centrale). *Mineralium Deposita*, **13**, 183-189.
- Amouri M., 1977. Étude des indices zincifères sous inconformité miocène en environnement carbonaté du Bled Zelfane (Tunisie Centrale). *Thèse de Doctorat en Sciences de la Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie*, 137 p.
- Berthier P., 1826. Analyse de l'halloysite. *Annales de Chimie et de Physique*, **32**, 332-334.
- Brouard E., 1992. Étude des cryptokarsts tertiaires de la Forêt de Bessède (Périgord, France) et de l'Entre Sambre et Meuse (Belgique) : lithologie, géochimie, néogénèse et évolution des systèmes karstiques. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 270 p.
- Davreux X., 1833. Essai sur la constitution géognosique de la province de Liège. *Mémoire de l'Académie Royale de Belgique*, cour in 4, **9**.
- Digna A., 198?. Découverte d'une occurrence d'apatite-halloysite à Beez.
- Dupuis C., Gaied M.E., Zagrani M.F., Heemskerck J. & Robazynski F., 2003. Caractérisation et essai de valorisation de l'halloysite d'Aïn Khemouda (Tunisie Centrale). *Revue de la Société de l'Industrie Minérale, Les Techniques*, n°19, 40-49.
- Ertus R., 1990. Les néoformations d'halloysite dans les cryptokarsts oligo-miocènes de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Belgique). Approche sédimentologique, pétrographique et minéralogique. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 177 p.
- Fuchs Y., 1973. Sur les relations entre émergence et concentration métallifère (quelques exemples tunisiens). *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, n°26 Livre Jubilaire Marcel Solignac, 479-509.
- Jamoussi F., 2001. Les argiles de Tunisie : Étude minéralogique, géochimique, géotechnique et utilisations industrielles. *Thèse d'État, Université Tunis El Manar et Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie*, 437p.
- Jurkovic I., 1968. Gisements de calamine ferrugineuse du plateau de Bled Zelfane, *Rapport inédit, O.N.M., Tunis*.
- Nicaise D., 1998. L'halloysite des cryptokarsts de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Belgique) : synthèse géologique, minéralogique et géochimique. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 162 p.
- Rivière M., Rautureau M., Besson G., Steinberg M. & Amouri M., 1985. Complémentarité des rayons X et de la microscopie électronique pour la détermination des diverses phases d'une argile zincifère. *Clay Minerals*, **20**, 53-67.
- Sainfeld P., 1952. Les gîtes plombo-zincifères de Tunisie. *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, n°9, 285 p.
- Steinberg M., Rautureau M. & Rivière M., 1985. Analysis of zinciferous clays from Central Tunisia using a scanning transmission electron microscope (STEM). *Chemical Geology*, **48**, 157-164.

**Chapitre I**  
**Échantillonnage et méthodes analytiques**

Les roches des remplissages karstiques et leurs substratums ont fait l'objet d'une étude utilisant les méthodes classiques de pétrologie, minéralogie et géochimie. Toutefois, un certain nombre de problèmes particuliers, liés à la nature argileuse de la plupart des échantillons, ont nécessité l'utilisation de techniques plus spécifiques et moins usitées, telles que la réalisation de lames minces polies dans des matériaux argileux et argilo-sableux ainsi que les techniques spécifiques permettant l'identification et la caractérisation de l'halloysite.

## 1 Campagnes de terrain

Ce travail de thèse s'appuie sur des études de terrain et la collecte de ~350 échantillons réalisées sur deux sites :

✓ Beez (Namur, Belgique).

Le site de Beez est une carrière exploitée par la société Gralex pour la production de granulats calcaires. La présence de "poches d'argiles" gênant l'exploitation et gâtant la rentabilité, les carriers ont entrepris durant un an de grands travaux de dynamitage et de découverte de cette zone karstifiée. Le suivi de l'exploitation de cette carrière et des travaux de déblaiement durant 3 ans, de juillet 2000 à octobre 2003 (soit ~20 jours de terrain au total), a conduit à une bonne vision 3D des systèmes karstiques.

✓ Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie).

La description de terrain et la collecte des premiers échantillons ont été effectuées lors d'une première mission de 10 jours (mai 2000). La zone étudiée ayant été partiellement exploitée au début du siècle, quelques galeries creusées par l'homme ont facilité des observations complémentaires dans les limites des possibilités d'un équipement léger (lampe torche).

Une seconde mission de 10 jours (mai 2001) a permis de satisfaire de nouveaux objectifs et notamment de réaliser une approche du contexte tectonique dont la nécessité s'était fait sentir à la lueur des premiers résultats. De nouveaux sites voisins décrits dans la littérature ont également été visités.

## 2 Échantillonnage - Induration

L'acquisition de données pétrographiques et texturales à partir d'échantillons d'argile ou d'échantillons à faible cohérence a nécessité la confection de lames minces polies après induration des sédiments. Si l'induration d'échantillons de sols est une technique bien maîtrisée par de nombreux laboratoires de pédologie (Murphy, 1986), l'induration de matériel argileux se révèle plus délicate en raison de leur très faible porosité/perméabilité.

Les échantillons argileux massifs sont directement prélevés en blocs à l'aide du marteau ; les sédiments à faible cohésion sont prélevés dans des boîtes en aluminium. Ces boîtes, spécialement fabriquées, sont de même type que celles utilisées en pédologie (Murphy, 1986). Elles sont rectangulaires et possèdent deux faces amovibles (faces opposées). L'affleurement est nettoyé et aplani, puis la boîte est enfoncée à l'aide du marteau jusqu'à ne plus dépasser de la roche. Une des faces amovibles ferme la boîte puis on dégage le tout en enlevant le matériel environnant à l'aide d'un couteau et/ou d'une spatule. La boîte est délicatement récupérée puis refermée avec la seconde face amovible. L'orientation est soigneusement notée sur la boîte.

L'induration des échantillons argileux, souvent humides, doit être réalisée le plus rapidement possible afin d'écartier la formation de fentes de dessiccation. Les échantillons massifs et les boîtes

en aluminium, débarrassées de leur deux faces amovibles, sont emballés dans de la gaze médicale afin de préserver les structures internes des échantillons et d'éviter la dispersion.

Le dispositif d'imprégnation par la résine utilisé est celui décrit par Brouard (1992). Les échantillons sont déposés dans une barquette en aluminium puis placés dans un dessiccateur relié à une trompe à eau et surmonté d'une ampoule destinée à recevoir de la résine polyester (Figure 1, Tableau 1). Ce dispositif est installé sous une hotte aspirante afin d'évacuer les émanations toxiques.

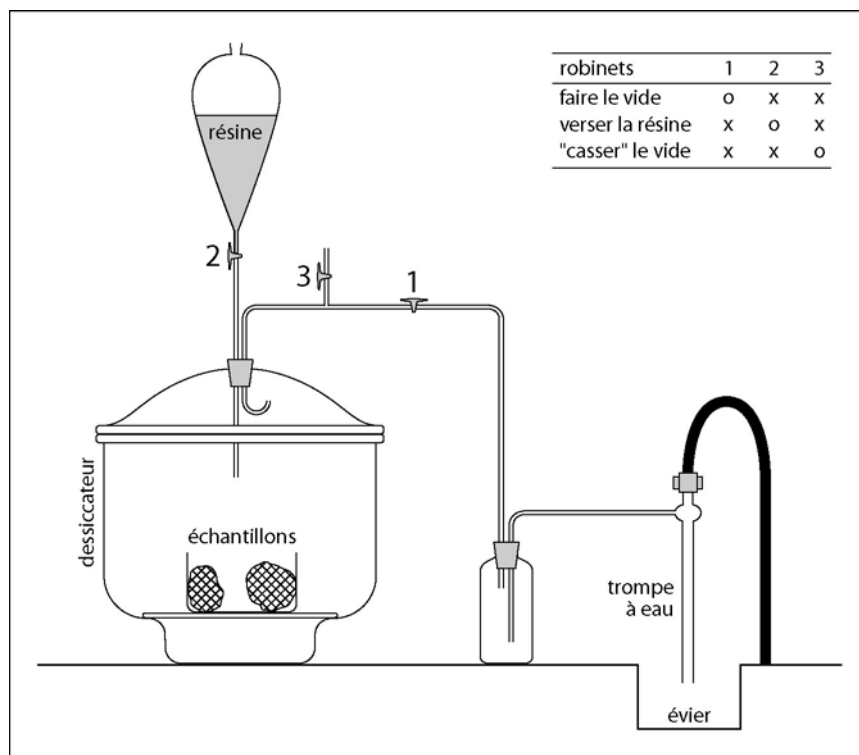


Figure 1 – Schéma du dispositif utilisé pour l'imprégnation des échantillons par la résine. o : robinet ouvert. x : robinet fermé.

Le vide partiel de la trompe à eau est maintenu durant 15 minutes (robinet 1 ouvert et robinets 2 et 3 fermés). On verse ensuite la résine, en ouvrant le robinet 2 (robinets 1 et 3 fermés), dans la barquette en aluminium contenant les échantillons. Elle n'est pas versée directement **sur** les échantillons mais à côté. Il ne faut pas que les échantillons soient totalement recouverts, et ainsi isolés de l'atmosphère, car la pénétration de la résine s'effectue par capillarité et l'air préalablement contenu par l'échantillon doit pouvoir s'en échapper. Pour cette même raison, on veillera à ce que le niveau de résine dans la barquette laisse ~20% des échantillons émergés.

Le vide est ensuite **progressivement** cassé par une ouverture **contrôlée** du robinet 3. La barquette aluminium contenant les échantillons est extraite du dessiccateur et conservée sous la hotte durant les 3 semaines nécessaires à l'induration complète des échantillons.

Tableau 1 - Proportions des différents constituants de la résine pour une durée d'induration d'environ 3 semaines, et données du fabricant GBrot®.

Quantités	Constituants	Données fabricant	Réf. GBrot®
1 l	Résine polyester	-	GBS 02
120 ml	Styrène	Styrène monomère	STY 02
5 ml	Accélérateur	Cobalt 6%	NL 51
2 gouttes	Catalyseur	Peroxymon K1 (peroxydes de méthyléthylcétone, phtalate de diisobutyle)	M 50

Une seconde imprégnation est parfois nécessaire. L'échantillon dont l'imprégnation est défectueuse est alors découpé en tranches d'environ 1 cm d'épaisseur. Le mode de réimprégnation est identique à celui indiqué ci-avant.

Quelques ajustements de protocole sont nécessaires pour les échantillons massifs composés à 100% d'argile. Dans ce cas, de petits volumes d'environ 1-8 cm<sup>3</sup> sont plongés dans la résine, qui alors sert plus à maintenir l'échantillon pour permettre ensuite sa découpe qu'à l'imprégner.

Ces échantillons indurés permettent la réalisation de lames minces polies selon le mode habituel. Toutefois, afin d'écartier la dissolution de produits solubles ou mal organisés et la dispersion des argiles, l'eau est remplacée par un "additif de coupe" (RECTF 02, GBrot®). On doit également accorder une grande attention aux opérations de dressage et de polissage, afin d'éviter tout échauffement pouvant induire des transformations des minéraux argileux. Le polissage final est effectué à la pâte diamantée pour éviter des pollutions en aluminium ou cérium, contenus dans d'autres produits de polissage.

### 3 Observations en microscopie

#### 3.1 Microscopie optique

Les différents faciès des substrats carbonatés et des couvertures sédimentaires péliques et gréseuses ont été identifiés en microscopie optique ainsi que la structure et la texture des roches néoformées, notamment de l'halloysite. Les observations ont été réalisées en lumière naturelle, polarisée et réfléchie à des grossissements compris entre 40 et 500.

Les sables ont été observés à la loupe binoculaire après avoir éliminé les argiles avec plusieurs cycles de lavage/décantation.

#### 3.2 Microscopie Électronique à Balayage

Des observations à plus forts grossissements que ceux de la microscopie optique ont été faites au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le MEB fonctionne selon les principes de l'optique électronique : un faisceau d'électrons, accélérés par une haute tension, est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques. Le bombardement électronique est réfléchi provoquant des émissions d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de rayons X et de cathodoluminescence. Le MEB forme deux types d'images :

- ✓ La détection des électrons rétrodiffusés forme une image "chimique" de l'échantillon. Le contraste est en effet fonction du numéro atomique moyen Z. Les minéraux constitués d'atomes lourds (oxydes de fer, minéraux d'uranium ou de Terres Rares) apparaissent clairs ; tandis que les minéraux composés d'atomes plus légers apparaissent plus sombres (silicates).
- ✓ L'image obtenue grâce aux électrons secondaires donne accès à la topographie de l'échantillon.

Des lames minces polies, métallisées au carbone, ont été étudiées en électrons rétrodiffusés à l'aide d'un MEB Philips XL30 (Université Paris-Sud) avec une tension d'accélération de 15kV. L'observation en électrons secondaires de fragments d'halloysite a été réalisée sur un MEB Jeol JSM 5900LV (Faculté Polytechnique de Mons) avec une tension d'accélération de 20kV. Ces

fragments doivent être de petit volume afin d'éviter les problèmes de dégazage. Les observations sont réalisées sur des cassures fraîches métallisées au carbone puis à l'or. Cette double métallisation s'est avérée nécessaire après différents essais. Elle réduit les problèmes de charge sous le faisceau et procure une meilleure qualité d'image. En outre, il est nécessaire de prévoir un retour de laque d'argent entre la surface observée et le support métallique.

### 3.3 Microscopie Electronique à Transmission

Le Microscope Electronique à Transmission (MET), comme le MEB, fonctionne selon les principes de l'optique électronique : un faisceau d'électrons, accélérés par une haute tension (supérieure à celle d'un MEB), est focalisé sur l'objet à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques. Les électrons traversent l'échantillon et sont ensuite projetés sur un écran fluorescent où ils forment une image révélant les structures internes des minéraux (Beutelspacher & Van Der Marel, 1968). Cette technique a été utilisée pour détailler la structure des minéraux néoformés lors de l'altération karstique.

La transparence des objets aux électrons n'est réelle que pour de très faibles épaisseurs (<500nm) ce qui nécessite des méthodes spécifiques de préparation. Le matériel sédimentaire est finement broyé puis mis en suspension dans l'eau distillée. Cette suspension fortement diluée est soumise aux ultrasons, afin d'atteindre une désagrégation maximale. Une goutte est ensuite déposée sur une grille de cuivre (2mm de diamètre) préalablement recouverte d'un film de carbone. Les minéraux se fixent sur la grille par sédimentation et évaporation.

Des coupes ultraminces ont également été réalisées afin d'observer les structures minérales de manière transversale par rapport à leur sens d'allongement. Du matériel finement broyé est inclus dans de la résine de façon à ce que l'induration se fasse après sédimentation. Des coupes obliques (84°) par rapport au plan de sédimentation sont réalisées à l'aide d'un ultra-microtome (Leica ultracut UCT). Ces coupes d'une épaisseur de 70 µm sont ensuite déposées sur une grille de cuivre.

Les échantillons ont été observés à l'aide d'un MET Jeol JEM 100 CX II avec une tension d'accélération de 100kV.

### 3.4 Microscopie à force atomique

L'utilisation standard du microscope à force atomique AFM est l'analyse morphologique tridimensionnelle à très haute résolution. Son principe de fonctionnement est fondé sur la détection des forces inter-atomiques s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixée, et la surface d'un échantillon (conducteur ou isolant).

La mesure de la déviation verticale du levier se fait par une méthode de détection optique : l'extrémité du levier, soumise à l'action des forces atomiques, est éclairée par un faisceau laser dont on détecte la déflexion au moyen d'une barrette de photodiodes (Figure 2). La pointe balaye l'échantillon et acquiert une image topographique de l'échantillon. Les forces mises en jeux dans ce type de microscope sont typiquement de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  N.

L'AFM peut s'utiliser suivant différents modes de contact et modes résonants. On utilise ici un mode résonant appelé mode "tapping".

En mode tapping, le levier oscille en surface d'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination

habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction et la destruction de matériel argileux fragile sont ainsi évitées.

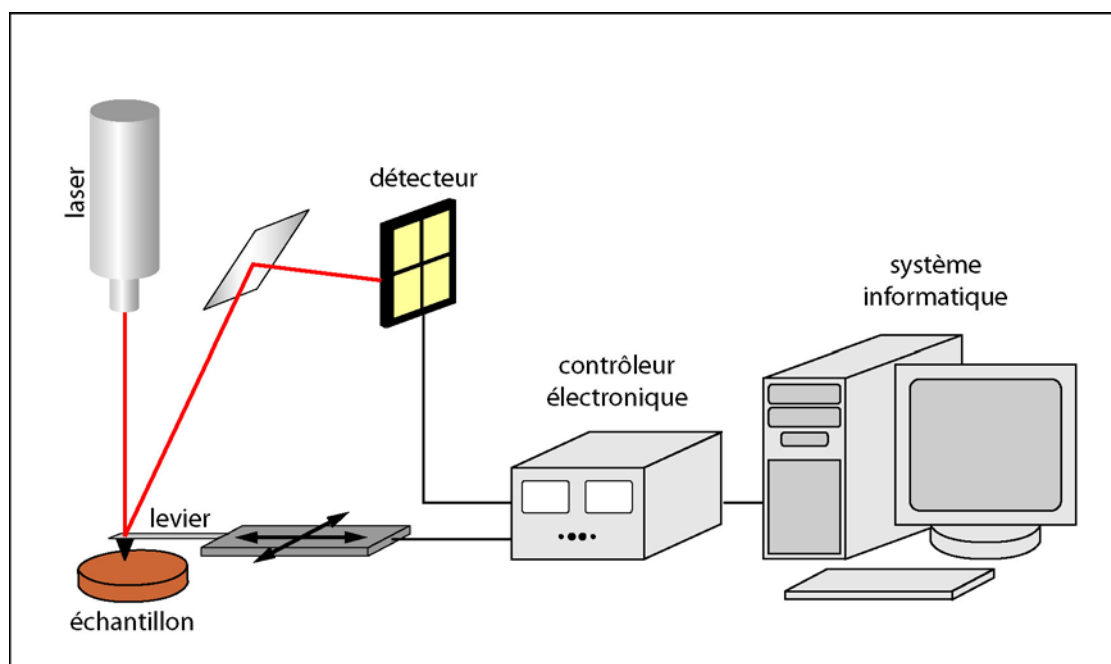


Figure 2 - Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique

On obtient une "image hauteur" représentant la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement vertical, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie.

Par ailleurs, le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piezo qui l'entraîne. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes. L'enregistrement du déphasage donne un contraste caractéristique de l'adhérence et/ou de l'élasticité, selon la nature de l'échantillon. Même sur un échantillon homogène, le signal obtenu de cette manière présente souvent une meilleure résolution morphologique que sur l'image hauteur.

L'AFM utilisé pour cette étude est un microscope Dimension 3100 couplé à un contrôleur NanoScope IIIa.

Une préparation spécifique des échantillons est nécessaire. En effet, le contact entre la pointe et l'échantillon nécessite la fixation du matériel géologique sur un support. De plus, l'échelle d'analyse ne tolère pas de variation topographique de plus de 7  $\mu\text{m}$ . Différents modes de préparation des échantillons ont été testés :

- 1) Les fragments de roche à cassures fraîches ont rapidement été éliminés. En effet, si certaines faces apparaissent macroscopiquement "horizontales", elles présentent cependant des aspérités de plus de 7  $\mu\text{m}$  provoquant l'adhérence de matériel à la pointe la rendant ainsi inutilisable ou la casse de la pointe.
- 2) Des essais ont ensuite été réalisés sur les lames d'agrégats orientés, habituellement utilisées pour la diffraction aux rayons X (cf. paragraphe 5.1). Mais là encore, des aspérités trop importantes ont discrédité ce mode de préparation.



- 3) Du matériel broyé et dilué à l'éthanol a été fixé par évaporation une lame de verre. Ce mode de préparation est satisfaisant lorsque le matériel est suffisamment dilué. L'attraction de la pointe est cependant parfois plus forte que l'adhésion à la lame de verre. Lorsque cela se produit la lame est endommagée et n'est alors plus utilisable.
- 4) Les grilles préparées pour l'observation au MET ont également été réutilisées. Mais l'attraction avec la pointe est parfois si importante que la grille entière se déplace lors du balayage de la pointe. Pour palier cette difficulté, les grilles ont été fixées sur une lame de verre à l'aide d'adhésif double face.

Les images présentées dans ce mémoire ont été obtenues avec ce dernier mode de préparation. Il est envisageable, à l'avenir, de réaliser des répliques en or selon le mode opératoire que Jige *et al.* (2003) ont utilisé pour étudier la croissance cristalline des smectites.

### 3.5 Analyse d'image

Les diverses microscopies fournissent des images numériques (microscope optique, MEB et AFM) ou numérisables (négatifs 24x36 mm en CL, négatifs 9x6 cm au MET), dont l'analyse informatique peut fournir des informations complémentaires. Différents traitements sont appliqués à ces images à l'aide des logiciels Adobe Photoshop® et Scion Image® (sur PC) / NIH Image® (sur Macintosh) à des fins qualitatives et quantitatives (Arbey *et al.*, 1999).

Il convient de procéder à partir d'images haute définition, car c'est de cette définition que dépend la précision de l'analyse. Ainsi, les appareils permettant une acquisition numérique directe sont paramétrés de façon à obtenir la définition maximale. Le MEB Philips XL30 décrit précédemment présente par exemple un mode d'acquisition haute définition améliorant la résolution d'un facteur 4 par rapport au mode "normal". Les négatifs sont numérisés en couleurs (RVB) à la définition de 3000x2000 pixels (17,1 Mo).

#### 3.5.1 Traitements préliminaires

Avec Adobe Photoshop®, il est possible de corriger les défauts de prise de vue tels que la sur- ou sous-exposition fréquentes au microscope optique ou en CL *via* le menu "Image → Réglages → Luminosité/Contraste". Ce traitement diminue la marge d'erreur lors de la quantification.

Le menu "Filtre → Renforcement → Accentuation" pallie aux éventuels défauts de netteté d'une image. Il agit sur les contours présentant un certain contraste, grâce à trois paramètres réglables dont on observe l'effet en temps réel. On peut ainsi comparer l'image transformée avec l'image d'origine. Utilisé avec circonspection, ce filtre ne semble pas induire d'erreurs. Il est particulièrement utile pour améliorer les contours de l'image.

#### 3.5.2 Analyses qualitative et quantitative

Adobe Photoshop® autorise la sélection, avec une précision paramétrable, *ie* tolérance en nombre et valeur de pixels, des plages de couleurs caractéristiques de phases minérales, soit sur la totalité de l'image avec l'outil "Sélection → Plage de couleur", soit de façon locale avec l'outil "Baguette magique". Plus les couleurs des différentes phases minérales sont tranchées, plus la valeur tolérance utilisées sera élevée (entre 30 et 40). Une fois la sélection de la phase minérale faite, elle est "remplie" par une couleur vive arbitraire (Menu "Edition → Remplir"). Ce traitement réalisé sur une ou plusieurs phases minérales peut faire apparaître, de par la vivacité des couleurs, des détails jusqu'alors passés inaperçus. Il fait également mieux ressortir la forme des cristaux grâce à un effet d'homogénéisation colorimétrique des surface minérales.

Les images des sélections destinées à l'analyse quantitative sont sauvegardées en niveaux de gris 8 bits. En effet, le logiciel Scion Image® utilisé à cette fin, appartenant au domaine public, ne fonctionne qu'en 256 couleurs.

La fonction "Analyze → Show Histogram" du logiciel Scion Image® renvoie le nombre de pixels pour chaque couleur. Le pourcentage de pixels de chaque couleur par rapport au nombre total de pixels que comporte l'image donne le pourcentage de chaque phase minérale.

Cette méthode permet par exemple d'évaluer la porosité d'échantillons d'après des clichés MEB (images en électrons rétrodiffusés). En effet, il suffit de convertir ces images en images 2 couleurs. Tous les minéraux apparaissent en blanc et la porosité en noir. Le pourcentage de pixels noirs donne alors la valeur de porosité de la zone imagée.

## 4 Distribution granulométrique

La distribution granulométrique de la couverture sableuse de la région de Namur, ainsi que celle des sables des remplissages karstiques de Beez (Belgique) a été déterminée par analyse au granulomètre laser. La technique est fondée sur l'analyse de la diffraction d'un faisceau laser monochromatique passant au travers des échantillons mis en suspension dans l'eau distillée après élimination de la fraction argileuse par cycles de lavage/décantation.

Le matériel utilisé est un granulomètre laser Coulter LS130. Chaque analyse est triplée.

## 5 Déterminations minéralogiques

### 5.1 Diffraction des Rayons X

La composition minéralogique des sédiments a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) au moyen d'un diffractomètre équipé d'un détecteur courbe (INEL CPS 120) couplé à un analyseur multicanal. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cobalt.

La composition de la phase argileuse a été établie à partir de préparations orientées de la fraction inférieure à 2 µm (Holtzapffel, 1985). Les traitements "classiques" ont été effectués : normal, chauffé à 520°C durant 24h et saturé à l'éthylène-glycol.

Le traitement à la formamide [HCONH<sub>2</sub>] (Churchman *et al.*, 1984 ; Brouard, 1992) a été utilisé pour distinguer halloysite et kaolinite. Ce traitement est appliqué sur des préparations non orientées. L'échantillon, modérément broyé, est mélangé à quelques gouttes de formamide. L'intercalation de formamide entre les feuillettes d'halloysite provoque le déplacement caractéristique de la raie 001 de ~7 Å à ~10 Å.

Il semblerait cependant que l'intercalation de formamide ne soit pas toujours effective (Churchman *et al.*, 1984 ; Joussein *et al.*, 2003). Elle dépend en effet de divers paramètres cristallographiques et chimiques.

*"[It] suggests that the highly reactive types are characterized by large particles whereas small particle size is associated with low reactivity. [...] There activity of the sample with a spheroidal morphology is similar to or greater than that of halloysite types with large tubular particles. The data also indicate that there is some correspondance between the order of halloysite reactivities and the crystallinity of the samples [...]"*

*Besides particle morphology and crystallinity, the chemical composition of the halloysites, notably their iron content, appears to influence complex formation. Thus, samples with a relatively low total iron content are highly reactive."*

*Churchman et al. (1984)*

Ce traitement à la formamide nécessite une analyse rapide car au bout de 50 minutes elle s'intercale également entre les feuillets de kaolinite. C'est pourquoi un diffractomètre Siemens Kristalloflex (à anticathode de cobalt) a été utilisé. En effet, le temps de comptage est moins long que sur le détecteur courbe car on peut choisir de ne balayer que le domaine angulaire concerné (de 9 à 16 °2 $\theta$ ).

Pour l'interprétation des diffractogrammes et l'identification des minéraux nous nous sommes référés à l'ouvrage de Brindley & Brown (1980) ainsi qu'au fichier ASTM.

## 5.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR a surtout été utilisée en complément de la DRX pour la distinction halloysite/kaolinite. Cette technique est fondée sur l'absorption par la matière d'un rayonnement électromagnétique (Van Der Marel & Beutelspacher, 1976). Le rayonnement IR peut déclencher des mouvements de rotation et de vibrations des atomes ou des molécules. Dans la région de l'infrarouge (entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>), deux types de vibrations caractéristiques du champ cristallin et donc du minéral sont principalement observées :

- ✓ vibrations d'élongation : oscillations de deux atomes liés, dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance
- ✓ vibration de déformation : oscillations de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons

A chacun de ces deux modes de vibration sont associés des bandes d'absorption caractéristiques de groupements d'atomes particuliers. Tous les atomes d'une molécule sont susceptibles de participer à des mouvements de vibration de sorte que les spectres présentent souvent de nombreuses bandes d'absorption.

Un spectre IR représente la transmission (l'inverse de l'absorption ;  $T = -\ln 1/A$ ) en fonction du nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde).

La kaolinite et l'halloysite se différencient par leurs spectres IR. Le Tableau 2 regroupe les bandes caractéristiques de ces deux minéraux. La différence majeure se situe entre 3200 et 4000 cm<sup>-1</sup> (Figure 3). Halloysite et kaolinite comportent toutes deux des réflexions à 3620 et 3700 cm<sup>-1</sup>. Cependant, pour la kaolinite, deux pics de moindre intensité s'intercalent entre ces réflexions communes.

**Tableau 2 – Bandes d'absorption (cm<sup>-1</sup>) composant les spectres IR de kaolinite et d'halloysite, d'après Farmer (1974) et Van Der Marel & Beutelspacher (1976). Les bandes permettant de différencier les deux spectres sont indiquées en gras.**

Kaolinite	3694	<b>3667</b>	<b>3653</b>	3621	1100	1032	1008	937	913	694	694	-	539	471	431
Halloysite	3695	-	-	3623	<b>1094</b>	1033	<b>1012</b>	<b>941</b>	913	<b>692</b>	<b>650</b>	<b>562</b>	540	471	432

La préparation des échantillons est inspirée de la méthode publiée simultanément en 1952 par Stimson & O'Donnell et Schiedt & Reinwein. 2,5 mg d'échantillon broyé sont mélangés avec 1 g de KBr dans un mortier en agate. Des pastilles sont pressées à 110 N à partir de 300 mg de ce mélange.

Les diagrammes sont obtenus à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier Perkin Elmer 1600. Les données sont traitées à l'aide du logiciel Spectrum®.

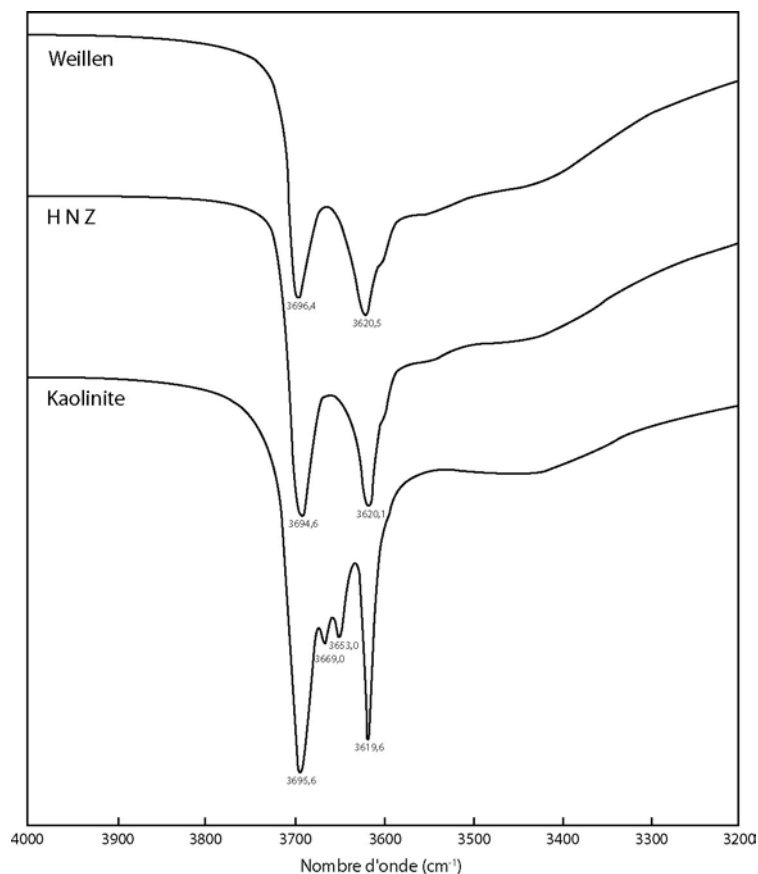


Figure 3 - Spectres de transmission de deux halloysites de référence, provenant de Belgique (Weillen) et de Nouvelle-Zélande (HNZ), et d'une kaolinite de référence (Kaolin d'Arvor).

## 6 Analyses chimiques

### 6.1 Analyses des roches totales

#### 6.1.1 par spectrométrie d'émission (ICP-AES) et spectrométrie de masse (ICP-MS)

Les analyses ont été effectuées pour une grande part au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy). Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate ou à l'aide d'un broyeur Dangoumeau en acier pour les plus solides. Après mesure de la perte au feu à 1000°C, on réalise une fusion au métaborate de lithium puis une mise en solution acide.

- ✓ Les éléments majeurs et mineurs sont dosés par spectrométrie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-AES). Les éléments analysés sont les suivants : Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P et Ti. L'analyse du soufre peut être réalisée en complément à l'aide d'un analyseur Carbone-Soufre.
- ✓ Le dosage des éléments traces (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, In, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr) et des Terre Rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) est réalisé par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).

La méthode ICP repose sur la mise en œuvre d'une torche à plasma d'argon chauffé à 10 000 °K. Les atomes de la solution dispersés dans le plasma sont excités et ionisés. L'ICP-AES mesure les radiations émises lorsque ces atomes retournent à un état désexcité, moins énergétique. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques des transitions électroniques. L'ICP-MS dose les ions atomes ou molécules par spectrométrie de masse.

La limite de détection est de l'ordre de 0,1 % pour les éléments majeurs et de 1 ppm pour les éléments traces. L'étalonnage des analyses est effectuée au moyen de géostandards géochimiques introduits dans les séries, traités dans les mêmes conditions que les échantillons et dosés comme des inconnus. De plus, une halloysite de référence (Weillen) de composition chimique connue a été incluse à chaque série d'échantillons.

Les éléments majeurs et mineurs ont été dosés à l'aide d'un ICP-AES Jobin-Yvon 70 type II, et les traces et Terres Rares à l'aide d'un ICP-MS Perkin Elmer 5000. Les analyses de soufre ont été effectuées avec un analyseur Carbone-Soufre LECO SC-144DRPC.

### 6.1.2 par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

Des analyses de roches totales ont également été réalisées, pour les éléments majeurs, par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (sonde PGT couplée à un MEB Philips XL30), à partir de poudres pastillées et métallisées au carbone. Les échantillons sont finement broyés puis pastillés à 25 N ( $\varnothing = 5$  mm).

Les éléments concernés vont du carbone à l'uranium avec un seuil de détection de l'ordre de 0,05 %.

Pour une meilleure représentativité des résultats, on procède à l'analyse de 3 zones d'environ 1 mm<sup>2</sup> chacune. Pour les échantillons les plus sableux, on procède à un ajout modéré et homogénéisé de cellulose avant compaction. En cas de problèmes de charge, on réalise un ajout modéré et homogénéisé de poudre de graphite.

Cette méthode a l'avantage d'être peu coûteuse et peut facilement être organisée de façon routinière. En revanche, de par son seuil de détection, elle n'autorise pas l'analyse des éléments traces.

## 6.2 Analyses ponctuelles et cartographie chimique (EDS)

Ces analyses de roches totale ont été complétées par des analyses ponctuelles en Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (MEB-EDS ci-avant). Le volume analysé est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . En outre, des images de répartition des éléments (cartographie chimique) ont également été réalisées. Ces analyses ont été effectuées sur des lames minces polies métallisées au carbone.

## 6.3 Attaques chimiques sélectives

Une attaque chimique sélective par le réactif de Tamm adapté par Schwertmann (1964) a été pratiquée sur quelques échantillons afin de mettre en solution les composés silico-alumineux mal organisés de type allophane et les formes complexées ainsi que les formes amorphes du fer et de l'aluminium tout en respectant les minéraux bien cristallisés et d'en déterminer la composition et la quantité.

Le réactif de Tamm est préparé par dissolution de 10,92 g d'acide oxalique et de 16,11 g d'oxalate d'ammonium dans un litre d'eau distillée (pH~3). Une extraction est ensuite réalisée avec 80 ml

de réactif par agitation à froid (20°C) et à l'obscurité pendant 4 h de 2 g de roche broyée modérément (conformément au protocole de Guillet et Souchier, 1979). La solution d'attaque est séparée par centrifugation (deux cycles de 5 minutes à 2500 tr/min) et filtration à 0,45 µm. Les éléments en solution ont été dosés par ICP-AES. Les raies utilisées sont présentées dans le Tableau 3. Les concentrations des éléments en solution ont été déterminées en utilisant une courbe d'étalonnage établie à partir de solutions synthétiques de concentrations connues. Ces analyses ont été réalisées à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans à l'aide d'un spectromètre Jobin-Yvon ULTIMA à visée radiale.

**Tableau 3 – Raies (nm) utilisées pour l'analyse des éléments par ICP-AES.**

Si	Al	Ca	Fe	Mn	Co	Ni	Zn
288.158	396.152	317.933	259.940	257.610	238.892	231.604	206.200

NB : Il convient de diluer les solutions à l'eau pure, et non pas au réactif de Tamm, avant dosage, car les oxalates en sursaturation ont tendance à cristalliser et à boucher le nébuliseur de l'ICP. Ce phénomène est perceptible par une nette chute du débit d'argon.

## 7 Détermination de l'âge des formations géologiques

### 7.1 Datation relative par palynostratigraphie

L'étude des karsts pose un problème d'identification des formations piégées dans leurs remplissages. Certaines espèces palynologiques présentes dans les échantillons peuvent être caractéristiques et, moyennant la connaissance de leur extension verticale, autoriser une datation relative.

Des pélites gréseuses échantillonnées dans des remplissages karstiques (Beez, Belgique) ont fait l'objet d'une étude palynologique. La préparation des échantillons vise à séparer et à concentrer les pollens et les spores contenus dans la fraction organique du sédiment en éliminant la phase minérale par deux attaques acides successives :

- ✓ 25 g d'échantillon sont attaqués par 150 ml d'HF (40%) en agitation constante pendant une nuit afin de dissoudre les silicates. Après oxydation ménagée par la liqueur de Schulze, un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium ( $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$ ), pendant 2 heures, la solution est filtrée au moyen d'un appareil de type millipore avec un filtre métallique à 12 µm.
- ✓ On procède ensuite à une attaque acide à l'aide d'HCl à 10 % pendant 1 heure, entraînant la dissolution des carbonates, suivie d'une nouvelle filtration à 12 µm. Cette filtration permet une séparation et un nettoyage efficaces de la matière organique.

Les observations palynologiques ont été réalisées au microscope photonique en lumière naturelle. Ces observations ont été effectuées au laboratoire de Palynologie Végétale de l'Université de Liège (Belgique).

### 7.2 Radiochronologie par la méthode K-Ar

Un échantillon riche en glauconie de la couverture sédimentaire de la région de Namur (Belgique) a fait l'objet d'une datation radiométrique. Après tamisage, la fraction granulométrique comprise entre 200 et 400 µm a été sélectionnée, conformément aux recommandations de Odin & Matter

(1981). Elle a ensuite fait l'objet de séparations magnétiques successives au moyen d'un appareil de type Franz. Les grains ont été "nettoyés" aux ultrasons, en 3 cycles de 3 minutes, avec élimination du surnageant et lavage à l'eau distillée entre chaque cycle. Le tri final des grains de glauconie a été effectué à la loupe binoculaire.

La méthode K-Ar est une méthode de datation radiométrique fondée sur la désintégration du  $^{40}\text{K}$ , représentant 0,012 % du potassium naturel, en  $^{40}\text{Ca}$  et  $^{40}\text{Ar}$  (Figure 4).

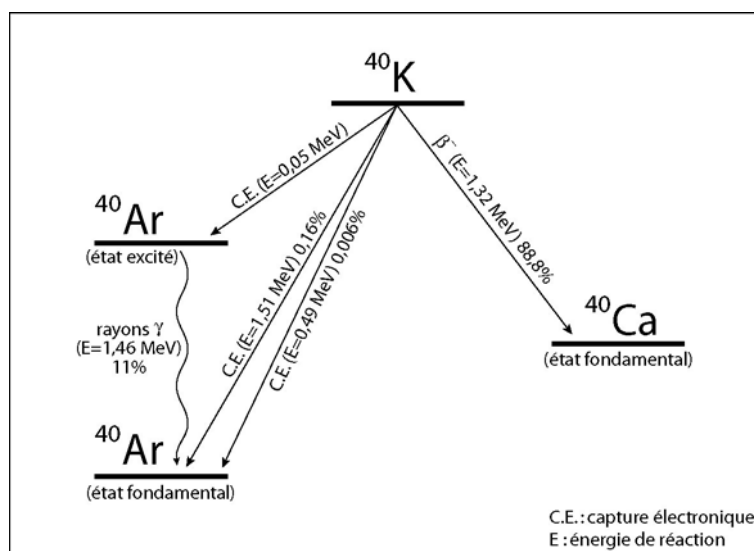


Figure 4 - Schéma de désintégration du  $^{40}\text{K}$ .

La vitesse de désintégration se traduit par la formule suivante :

$$dN = -\lambda N dt$$

où "N" est le nombre de noyau, " $\lambda$ " la constante de désintégration et "dt" l'intervalle de temps durant lequel se déroule la désintégration. Dans le cas du  $^{40}\text{K}$ , la désintégration s'effectue selon deux voies possibles (cf. ci-dessus), donc  $\lambda = \lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta}$ . Par intégration, on obtient :

$$N_t = N_0 e^{-(\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta})t}$$

Où " $N_0$ " est le nombre d'atomes pères initiaux et " $N_t$ " le nombre d'atomes pères restants et donc, le nombre d'atomes fils :  $F_t = N_0 - N_t = N_t [e^{(\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta})t} - 1]$ .

Vu les deux réactions nucléaires qui interviennent,  $F = {}^{40}\text{Ar} + {}^{40}\text{Ca}$  et  $N = {}^{40}\text{K}$ . En considérant le rapport d'embranchement entre Ca et Ar, on déduit :  ${}^{40}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ar} = \lambda_{\beta}/\lambda_{\varepsilon}$ .

D'où  $F = {}^{40}\text{Ar}(1 + \lambda_{\beta}/\lambda_{\varepsilon})$  et  $t = 1/(\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta}) * \ln(F/N + 1)$  et l'équation d'âge finale :

$$t = 1/(\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta}) * \ln[{}^{40}\text{Ar}/{}^{40}\text{K} * (\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta})/\lambda_{\varepsilon} + 1]$$

Si  $F=N$  (demi-vie), on obtient la période de demi-vie  $T = \ln(2)/(\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta}) = 1,25.10^9$  ans.

L'âge du matériau analysé découle donc de la mesure de l'isotope père  $^{40}\text{K}$  et de l'isotope fils  $^{40}\text{Ca}$  qui est appelé radiogénique et fréquemment symbolisé  ${}^{40}\text{Ar}^*$ . La constante de désintégration du  $^{40}\text{K}$  en  ${}^{40}\text{Ar}$  est de  $0,581.10^{-10} \text{ ans}^{-1}$  ; celle du  $^{40}\text{K}$  en  ${}^{40}\text{Ca}$  est de  $4,962.10^{-10} \text{ ans}^{-1}$  (Steiger & Jaeger, 1977).

L'équation d'âge n'a de sens que si quatre conditions sont remplies. D'une part, les constantes de désintégration doivent être réellement constantes au cours du temps. Ensuite, la composition isotopique du potassium doit également rester constante. Ces deux hypothèses, vérifiées expérimentalement, sont peu sujettes à caution.

D'autre part, le système doit être initialement dénué de tout argon radiogénique. L'excès d'argon provoque alors une surestimation des âges. Enfin, le système doit rester clos depuis l'événement que l'on souhaite dater (ni perte en argon, ni perte en potassium).

La couverture sédimentaire de la région de Namur a été datée par la méthode Cassinol-Gillot (Cassinol & Gillot, 1982 ; Gillot & Cornette, 1986) au Laboratoire de Géochronologie multi-techniques de l'Université Paris Sud.

## 8 Modélisation thermodynamique

En complément de la modélisation conceptuelle, on réalise une modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench® 3.0 (GWB). Ce logiciel est composé d'un ensemble d'outils informatiques, qui à partir d'une base de données thermodynamiques et de données analytiques, simulent des réactions chimiques, calcule des diagrammes de stabilité et des états d'équilibre dans les eaux naturelles, et retrace l'évolution des réactions chimiques. Les résultats sont exprimés sous forme de diagrammes comportant la quantité néoformée de minéral en fonction du pH.

Deux fonctions ont été utilisées pour cette étude :

- ✓ "React" calcule la distribution des différentes espèces en solution aqueuse durant une réaction ainsi que les quantités de minéraux formés et les conditions physico-chimiques.
- ✓ "Gtplot" trace l'évolution des réactions chimiques en fonction de différents paramètres (pH, Eh, quantité de solide formé, quantité de solide dissous, fugacité de O<sub>2</sub>...)

Les concepts et leur prise en compte par GBW sont longuement décrits par Bethke (1996, 1998). Les paramètres et les conditions choisis pour chaque modélisation seront présentés au fur et à mesure dans les chapitres correspondants.

Les quantités de fluides et de roches utilisées pour la modélisation sont fixées par l'opérateur en adéquation avec les données de terrain et la bibliographie lorsqu'elles sont disponibles. À défaut, elles sont choisies de façon à satisfaire les conditions mises en évidence par ailleurs, telles que la saturation vis-à-vis de certains éléments chimiques.

## 9 Modélisation tectonique

Le traitement des données de fracturation de la région de Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie) ont été traitées à l'aide du logiciel Tensor®. Une base de données a été créée. Elle comporte les données de direction, pendage et pitch(s) des failles observées ainsi que les directions de joints tectoniques et le pendage local des formations affectées.

Le tri de ces données par le logiciel et l'opérateur aboutit à la distinction de familles de failles, reportées sur autant de diagrammes de Schmidt, correspondant à différents épisodes tectoniques. Le calcul des tenseurs de contraintes est effectué selon la méthode d'inversion directe (Angelier, 1990).



## Références bibliographiques

- Angelier J., 1990. Inversion of field data in fault tectonics to obtain the regional stress-III. A new rapid direct inversion method by analytical means. *Geophysical Journal International*, 103, 363-376.
- Arbey F., Cros P., Blanc P. & Tremblay P., 1999. Analyse quantitative d'images de cathodoluminescence numérisées des roches de deux forages GPF (Ardèche, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, t. 170, 5, 707-717.
- Bethke C.M., 1998. The Geochemist's Workbench® (release 3.0). *University of Illinois*, 184 p.
- Bethke C.M., 1996. Geochemical reaction modeling, concepts and applications. *Oxford University Press, New York, Oxford*, 397 p.
- Beutelspacher H. & Van Der Marel H.W., 1968. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixture. *Elsevier, Amsterdam, London, New-York*, 333p.
- Brindley G.W. & Brown G., 1980. Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society Monograph* 5, *Mineralogical Society, London*, 495p.
- Brouard E., 1992. Etude des cryptokarsts tertiaires de la Forêt de Bessède (Périgord, France) et de l'Entre Sambre et Meuse (Belgique) : lithologie, géochimie, néogène et évolution des systèmes karstiques. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay, France*, 270 p.
- Cassignol, C. & Gillot, P.-Y., 1982. Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. In : Odin G.S. (Editor), Numerical Dating in Stratigraphy volume 1. *John Wiley and Sons, New-York*, 159-179.
- Churchman G.J., Whitton J.S., Claridge G.G.C. & Theng B.K.G., 1984. Intercalation method using formamide differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 32, n° 4, 241-248.
- Farmer V. C., 1974. The layer silicates. In: Farmer V. C. The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society Monograph* 4, *Mineralogical Society, London*, 331-363.
- Gillot P.Y. & Cornette Y., 1986. The Cassignol technique for potassium-argon dating, precision and accuracy: examples from late Pleistocene to recent volcanics from southern Italy. *Chemical Geology*, 59, 205-222.
- Guillet B., Souchier B., 1979. Les oxyhydroxydes amorphes et cristallins dans les sols (fer, aluminium, manganèse, silicium). In Bonneau M., Souchier B., Pédologie, 2. Constituants et propriétés du sol. *Masson, Paris, New York Barcelone, Milan*, 16-37.
- Holtzapffel T., 1985. Les minéraux argileux, préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Publications de la Société Géologique du Nord*, n° 12, 136p.
- Jige M., Kitagawa R., Zaykov V., Sinyakovskawa I. & Udachin V., 2003. Surface microphotographies of pyrophyllite and sudoite in the veins occurred in the Berezovsk gold deposit, South Urals, Russia. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 140.
- Joussein E., Petit S., Delvaux B. & Righi D., 2003. Formamide treatment of halloysite : revelation of several behaviours. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 144.
- Murphy C. P., 1986. Thin section preparation of soils and sediments. *A B Academic Publishers, Berkhamsted UK*, 149p.
- Odin G.S. & Matter A., 1981. De glauconarium origine. *Sedimentology*, 28, 611-641.
- Schiedt U. & Reinwein H., 1952. Zur infrarotspektroskopie von aminosäuren. *Zeitung Naturforsch*, 7b, 270-277.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitung Pflanzenernährung, Düngung Bodenkunde*, 105, 194-202.
- Steiger R.H. & Jaeger E., 1977. Subcommittee of geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letter*, 36, 359-362.

Stimson M. M. & O'Donnell M. J., 1952. The infrared and ultraviolet spectra of cystine and isocystine in the solid state. *Journal of American Chemical Society*, **74**, 1805-1808.

Van Der Marel H.W. & Beutelspacher H., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York, 396p.

**Chapitre II**  
**Étude du site de Beez (Namur, Belgique)**

# 1 Contexte géologique et paléogéographique des bassins de Namur-Dinant

## 1.1 Cadre régional

La géologie des synclinoria de Namur et Dinant est complexe. Sa compréhension nécessite quelques considérations relatives à la géologie générale de la Belgique (Robaszynski & Dupuis, 1983).

Le sous-sol de la Belgique est principalement constitué de roches sédimentaires. Les occurrences de roches ignées sont très rares et de faible étendue. Un métamorphisme régional (épizone - mésozone) affecte les roches d'âge dévonien inférieur ou plus ancien de certaines régions de l'Ardenne. Trois ensembles géologiques majeurs se distinguent (Figure 5) :

- ✓ Un socle constitué de roches cambriennes, ordoviennes et siluriennes (phyllades et quartzites). Il affleure dans les massifs de Stavelot, Rocroi, Givonne, Serpont, Brabant et dans la ride condruzienne.
- ✓ Une couverture ancienne formée de roches dévoniennes et carbonifères (alternance de grès, shales et carbonates). Elle affleure dans la moitié sud de la Belgique (Condroz, Fagne, Famenne et Ardenne).
- ✓ Une couverture jeune composée de roches permienues et plus récentes. Elle affleure dans la moitié nord de la Belgique (Campine, Flandre, Brabant, Hainaut et Hesbaye) ainsi qu'en Lorraine belge ; ces deux zones se raccordant pour former la bordure septentrionale du bassin de Paris.

Le socle a été tectonisé une première fois au cours de l'orogénèse calédonienne. L'orogénèse varisque l'a remodelé une seconde fois tout en affectant la couverture ancienne. C'est au cours de cette dernière qu'une importante nappe de charriage, nappe de Dinant, a chevauché le synclinorium de Namur le long de la faille du Midi à l'ouest et de la faille eifélienne à l'est (Figure 6). La couverture jeune est tabulaire et sub-horizontale.

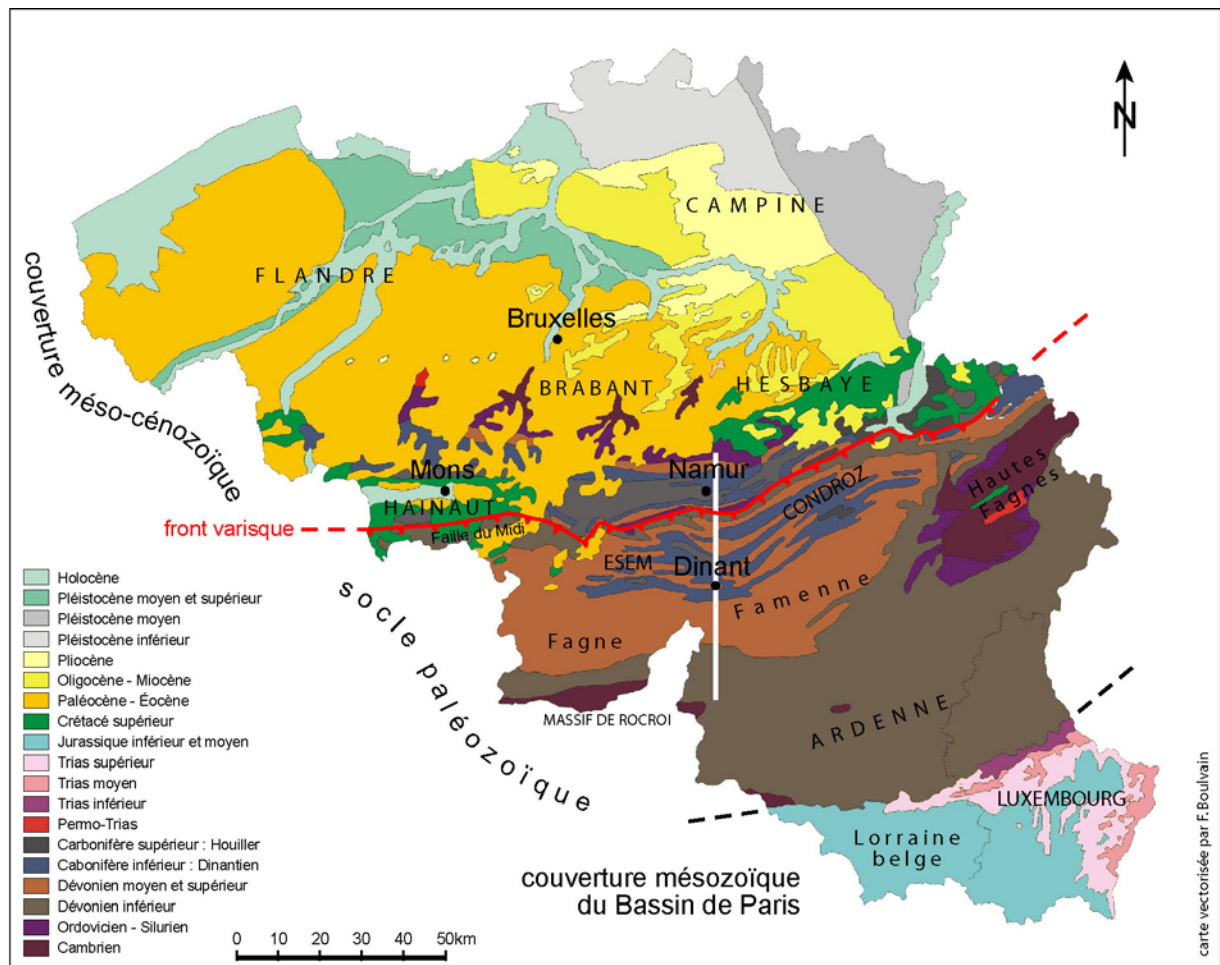


Figure 5 – Carte géologique simplifiée de la Belgique et du Luxembourg. Le transect blanc indique la localisation de la coupe des synclinoria de Namur et Dinant présentée en Figure 6.  
ESEM : Entre-Sambre-et-Meuse.

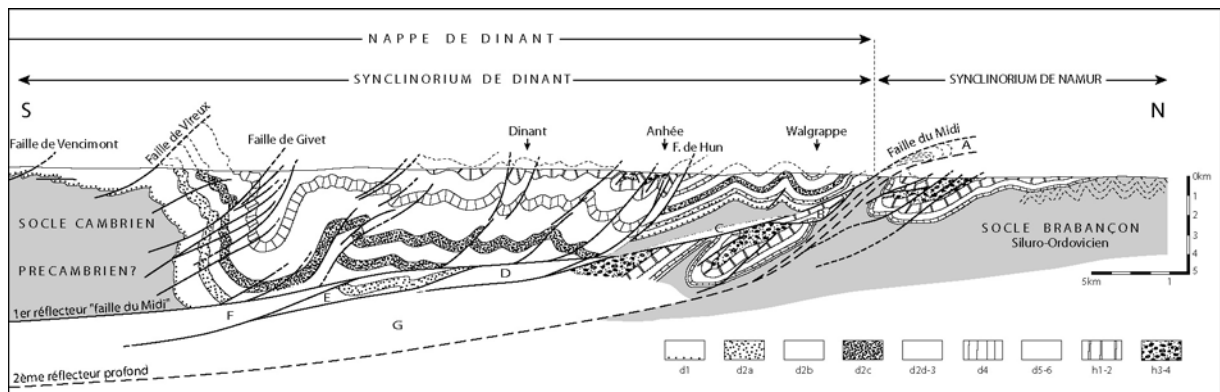


Figure 6 - Coupe structurale des synclinoria de Dinant et Namur selon le méridien de Dinant (d'après Raoult & Meilliez, 1986). h3-4 : Namuro-Westphalien (Houiller). h1-2 : Dinantien. d5-6 : Frasnien-Faménien. d4 : Givétien. d2d-3 : Couvinien (Eifélien) et Emsien *pp.* d2c : Emsien supérieur (Grès de Vireux). d2b : Siegiénien *pp.* d2a : Siegiénien inférieur (Grès d'Anor). d1 : Gédinien (à sa base Formation de Fépin, conglomératique *pp.*). A, B, C... G : écailles hypothétiques.

## 1.2 Évolution paléogéographique

### 1.2.1 Sédimentation varisque

L'histoire de la sédimentation varisque en Belgique comprend deux phases fondamentalement différentes du point de vue paléogéographique (Robaszynski & Dupuis, 1983).

*"La première phase, du Dévonien au Dinantien, enregistre les oscillations d'une mer ouverte vers le sud recueillant les apports terrigènes en provenance du continent nordique (continent des "Vieux Grès Rouges"). La seconde phase, namuro-westphalienne ou "silésienne", coïncide avec un basculement des tendances. Les influences marines sont alors rejetées vers le nord, limitées au sud par une aire en cours de plissement et progressivement entamée par l'érosion."*

### 1.2.2 Sédimentation post-varisque

A partir du Permien, la Belgique est épisodiquement recouverte par des transgressions marines (Figure 7) en alternance avec des périodes d'émersion et d'altération météorique.

Du Permien au Crétacé inférieur, les bassins de Namur et Dinant ont une destinée continentale. Ils sont épargnés par les pulsations transgressives et régressives du Trias et du Jurassique qui n'affectent que l'extrême sud (Bassin de Paris) et le nord-est (Campine) de la Belgique. Durant cette période le domaine brabançon-ardennais est soumis à une intense altération météorique, aboutissant à la formation d'un puissant manteau de type ferrallitique à kaolinique installé sur le socle hercynien. Yans (2003) a récemment montré que l'activité saprolitique en Ardenne a été *"épisode, assez brève et principalement contrôlée par les variations eustatiques durant des périodes favorables d'un point de vue géodynamique. Le rôle du climat est secondaire."* Il détermine également quatre périodes propices à l'altération kaolinique : le Permien supérieur/Trias, le Crétacé inférieur, l'intervalle Paléocène/Éocène et le Miocène inférieur.

La transgression crétacée débute à l'Aptien dans le bassin de Paris et atteint le golfe de Mons à l'Albien. Au Crétacé supérieur, la mer de la craie règne sur la Belgique et ne laisse émergé que le sud-est du Massif Ardennais (Figure 7). La fin du Crétacé supérieur est ensuite marquée par une période régressive.

Au cours du Cénozoïque, la Mer du Nord s'avance périodiquement vers le sud et dépose ses sédiments principalement au nord du front varisque (Figure 7). Les bassins de Namur et Dinant ne sont affectés que par la plus importante de ces transgressions marines d'origine septentrionale. L'âge exact de cette transgression oligocène a longtemps été discuté (Van Den Broeck & Rutot, 1888 ; Leriche, 1925 ; Soyer, 1972 ; Soyer, 1978) : Tongrien, Rupélien ou Chattien ? Cette transgression fin Éocène ou début Oligocène abandonne sur le Massif Ardennais une importante nappe sableuse. Des témoins en sont conservés en Ardenne sur le plateau des Hautes Fagnes (Demoulin, 1987), dans des poches karstiques du Condroz (Gulinck, 1966) et de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Ertus 1990 ; Nicaise, 1998 ; Perruchot, 1997).

Durant le reste du Cénozoïque, les bassins de Namur et Dinant sont le siège d'une sédimentation continentale dont les dépôts sont conservés dans les poches karstiques. Durant cette période, les lignes de rivage sont situées très au nord de l'Ardenne (Figure 7). Au Pliocène, la lente remontée du bâti hercynien (blocs brabançon et ardennais) provoque l'érosion de la presque totalité des sédiments meubles méso-cénozoïques déposés sur l'ensemble du Massif Ardennais. Les poches karstiques conservent un enregistrement de l'évolution sédimentaire post-varisque de la région.

C'est à cette époque que le réseau hydrographique actuel commence à s'individualiser et notamment le cours de la Meuse. Lors du creusement des vallées au Quaternaire, elle abandonne sur les plateaux des limons et cailloutis constituant de hautes terrasses.

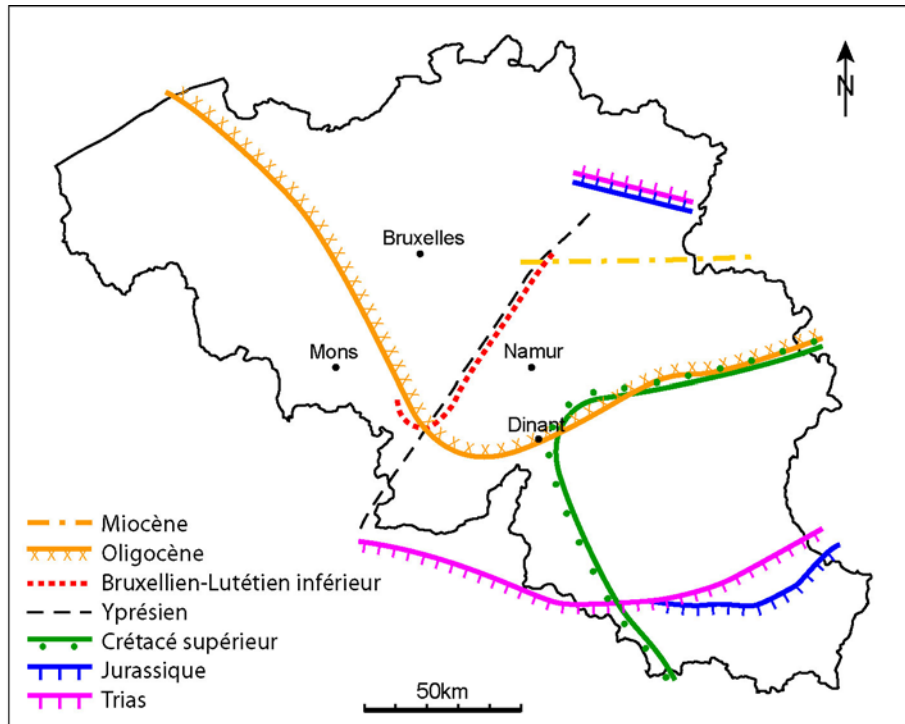


Figure 7 - Limites d'extension des différentes transgressions marines méso-cénozoïques ayant affecté la Belgique et le Luxembourg (d'après Ertus, 1990). Les synclinoria de Namur-Dinant sont affectés par les transgressions crétacée et oligocène.

### 1.3 Cadre local

En résumé, le bassin de Namur est formé d'une alternance de bandes est-ouest de calcaire carbonifère et de Houiller (Namuro-Westphalien) résultant de sa structure en synclinorium écaillé (Raoult & Meilliez, 1986 ; Figure 5 et Figure 6). Ces formations sont surmontées de lambeaux cénozoïques témoignant de la transgression oligocène et de la sédimentation continentale ultérieure (Figure 8). De plus, l'incision quaternaire de la Meuse a laissé localement des terrasses alluviales.



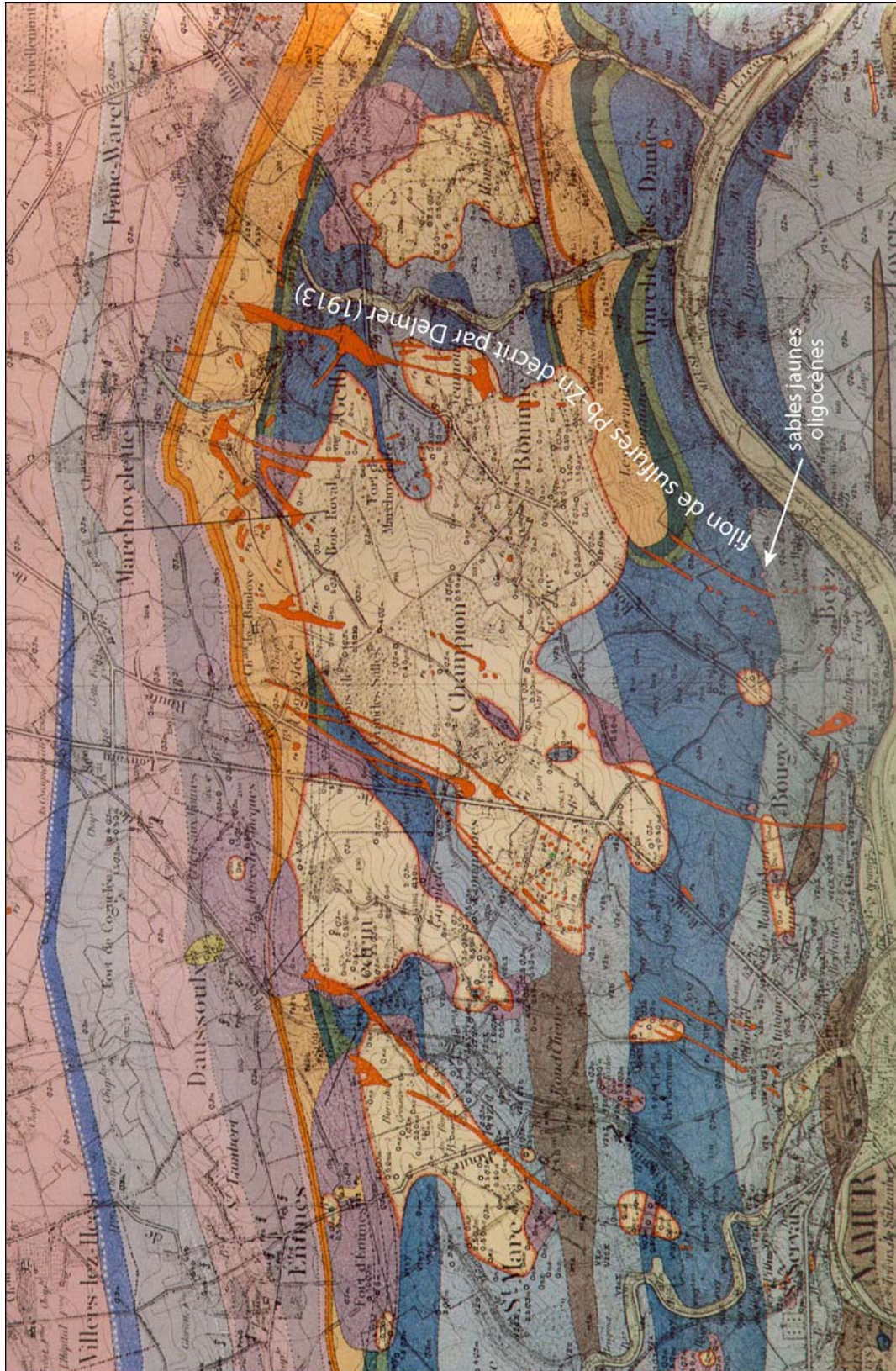
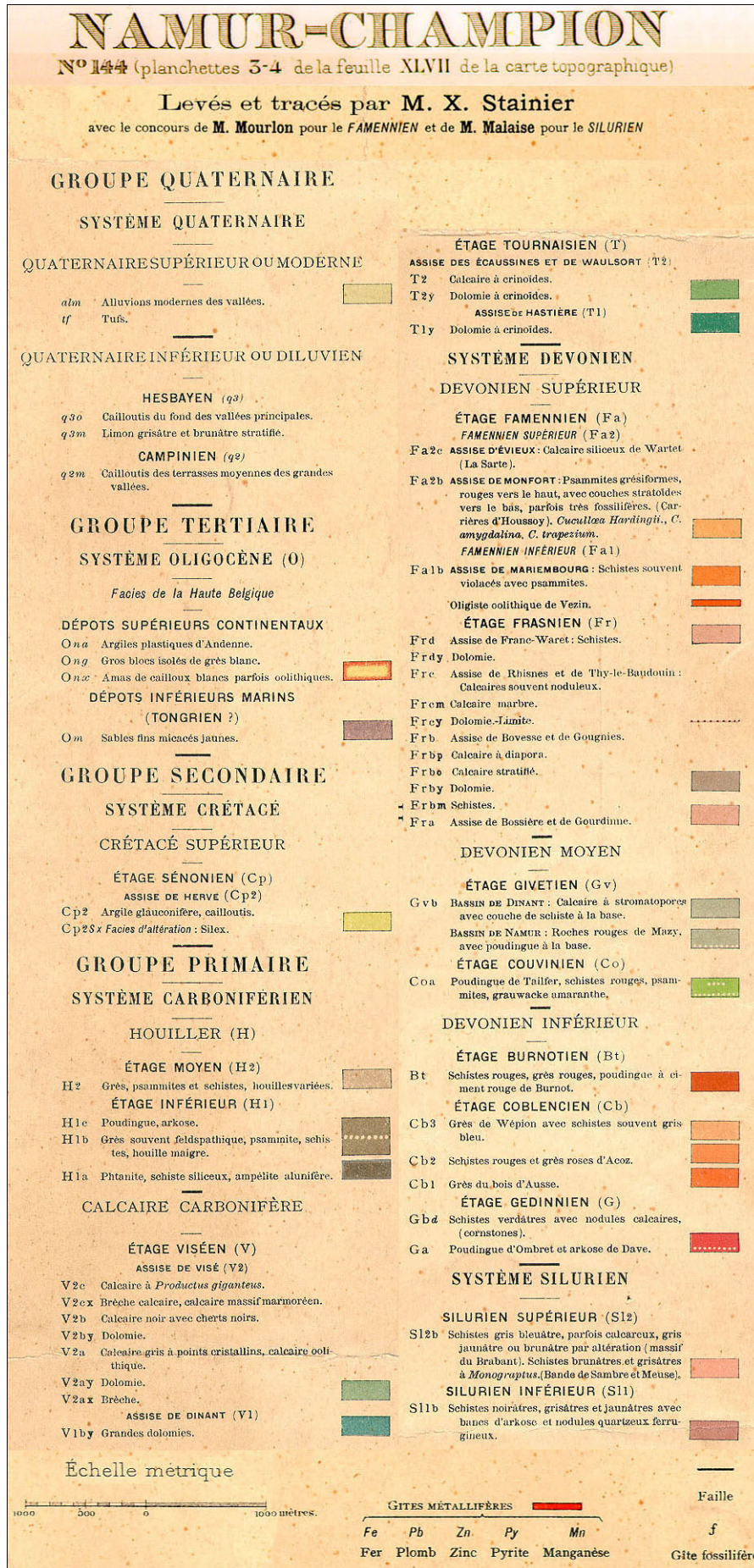


Figure 8 – Extrait de la carte géologique Namur-Champion N°144 (Stainier, 1901).





## 2 Présentation de la carrière de Beez

### 2.1 Présentation générale

Le village de Beez dans la province de Namur (Belgique) est connu pour la carrière, située sur la rive gauche de la Meuse, qui porte son nom (Figure 5 et Figure 9 ; coordonnées UTM 5593517 N et 636268 E). Cette carrière, installée dans le calcaire dolomitique viséen V2b (Dinantien supérieur ; Hance, 1979 ; panorama Figure 10 et log sédimentaire Figure 11), est exploitée par la société Gralex pour la production de granulats.

L'exploitation se développe selon un front de taille complexe progressant vers le NE et ménageant un promontoire central d'orientation NNE-SSW (Figure 9 et Figure 10). Ce promontoire est resté inexploité jusqu'en 2001 en raison de sa faible rentabilité et des difficultés d'exploitation qu'il présente. Il comporte en effet des cryptokarsts formant des "poches d'argiles" dont la Figure 12 montre un exemple.

En 2001, la société Gralex a entrepris d'importants travaux de déblaiement de cette zone à "poches d'argiles" afin de retrouver la roche saine. La présente étude repose sur le suivi d'exploitation de cette partie de la carrière de juillet 2000 à juillet 2002.

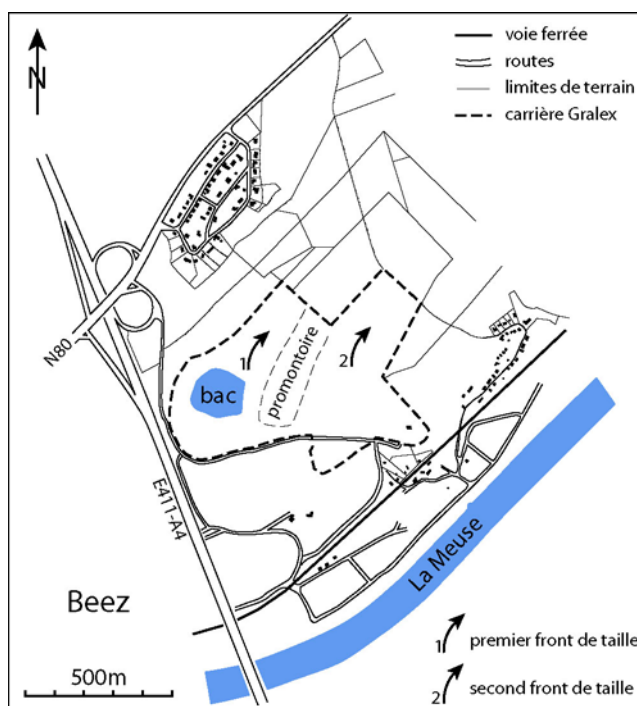


Figure 9 - Carte de Beez ; localisation de la carrière Gralex. bac : bac de décantation.





Figure 10 – Vue générale de la carrière de Beez au début de l'étude (cliché du 14/07/2000).

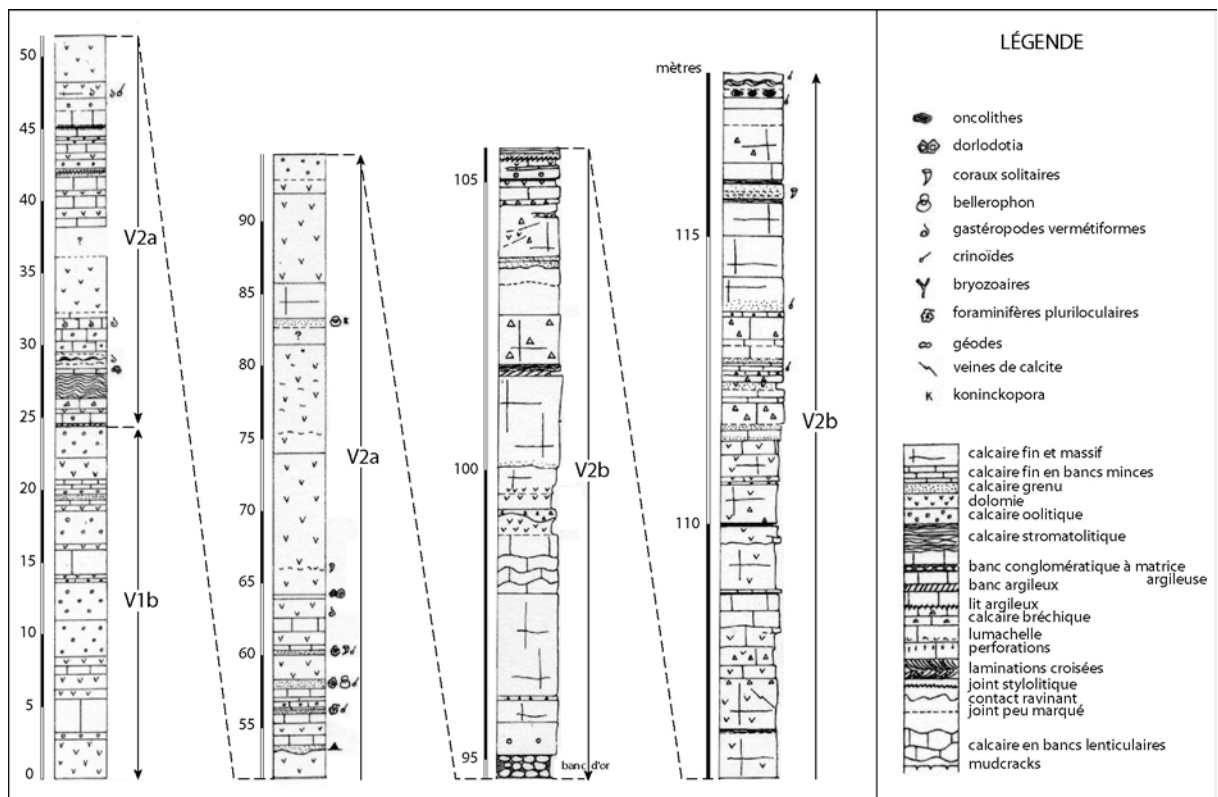


Figure 11 – Log sédimentologique du calcaire viséen (Dinantien) de la carrière de Beez d'après Hance (1979).

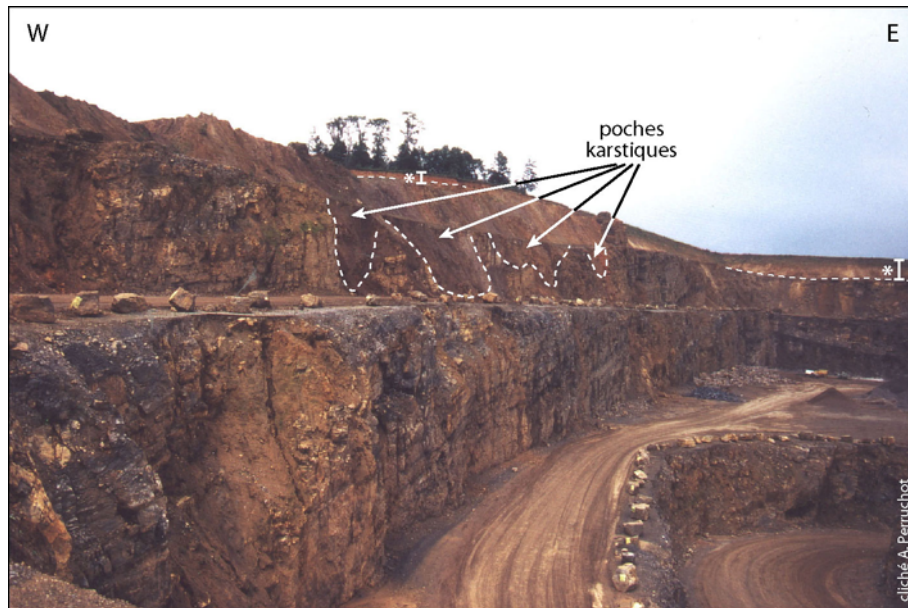


Figure 12 - Vue générale du promontoire montrant les "poches d'argiles" (=poches karstiques) au début de l'étude (cliché du 14/07/2000). On aperçoit en haut du front de taille les sables jaunes (\*) formant la couverture sédimentaire discordante locale.

Ces cryptokarsts se sont développés sous couverture sédimentaire. Le diamètre des poches peut atteindre 50 mètres et leur profondeur est plurimétrique à pluridécamétrique. La plupart des karsts présentent une géométrie en "doigt de gant" avec un rapport profondeur/diamètre nettement supérieur à 1 (Figure 13).

Certains karsts sont connectés à des filons verticaux enracinés dans le calcaire dinantien (Bruyère *et al.*, 2002). La direction NNE-SSW de ces filons a pu être déterminée grâce à différents affleurements montrant des coupes transversales et longitudinales.

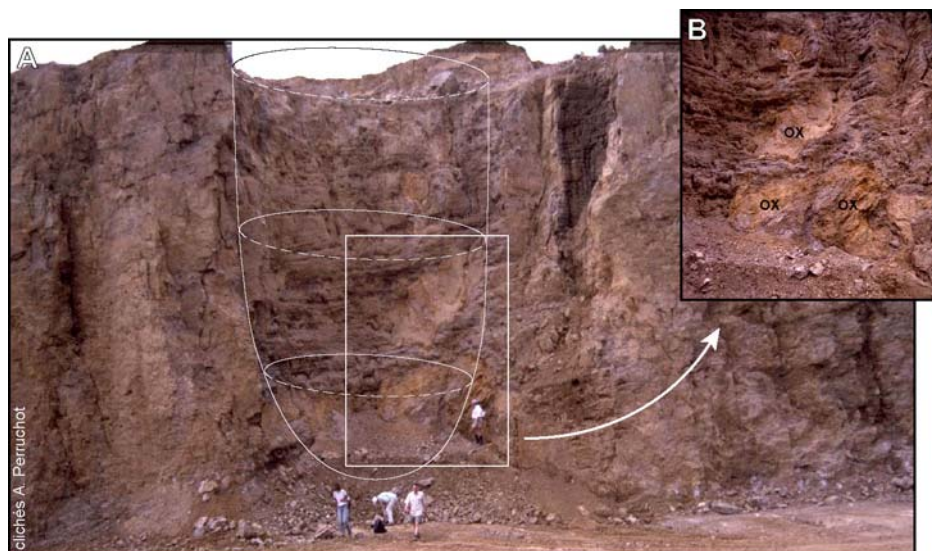


Figure 13 - Cryptokarst en "doigt de gant" dans le calcaire Dinantien. Les roches du remplissage karstique ont été dégagés lors de l'exploitation de la carrière. B : vue des placages d'oxydes de fer décrits ci-après au paragraphe 2.5).

## 2.2 La couverture sédimentaire locale

La couverture sédimentaire locale est constituée de sables jaunes, affleurant au sommet des fronts de taille au NE de la carrière (Figure 12 et Figure 21). Il constituent vraisemblablement les vestiges de transgressions cénozoïques. La carte géologique Namur-Champion N°144 (Figure 8) figure en effet, outre les terrains paléozoïques, quelques formations cénozoïques. Stainier (1901) y mentionne des dépôts continentaux oligocènes, affleurant sous forme d'« *argiles plastiques* », de « *gros blocs isolés de grès blanc* » et d'« *amas de cailloux blanc parfois oolithiques* », ainsi que des « *sables fins micacés jaunes* » correspondant à des dépôts marins supposés tongriens (Oligocène inférieur).

La nature pétrologique de la couverture sableuse de Beez se rapproche, parmi ces différents terrains cénozoïques décrits dans la région, des sables marins supposés tongriens. Cette hypothèse est renforcée par la présence d'un lambeau de cette formation, sur la carte géologique levée au début du siècle, à l'endroit où se situe actuellement la carrière Gralex (Figure 8).

En outre, un niveau de glauconitite a été échantillonné à la base des sables jaunes sur le plateau au nord du front de taille actuel (Figure 14). Bien que certains grains de glauconie, encroûtés par une couche d'oxyde de fer, témoignent d'une certaine altération, ils paraissent globalement très matures, sombres, mamelonnés et peu altérés. Ils présentent ainsi les qualités requises pour la datation radiométrique par K-Ar. Cet échantillon a été analysé par cette méthode (Cassignol-Gillot, 1982) après séparation sous binoculaire et nettoyage aux ultrasons. La teneur de 6,7 % en  $K_2O$  est conforme aux recommandations de Odin & Matter (1981), qui fixent la teneur minimale exigée à ~6 %. L'âge obtenu est de 78,6 Ma  $\pm$  1,1 Ma. Cet glauconitite correspond ainsi vraisemblablement à un îlot de transgression campanienne épargné par l'érosion. Les glauconitites sont en effet fréquentes à la base des transgressions crétacées (Dupuis, communication personnelle) et la carte géologique Namur-Champion N°144 (Figure 8) mentionne d'ailleurs quelques dépôts glauconifères datant du Sénonien.

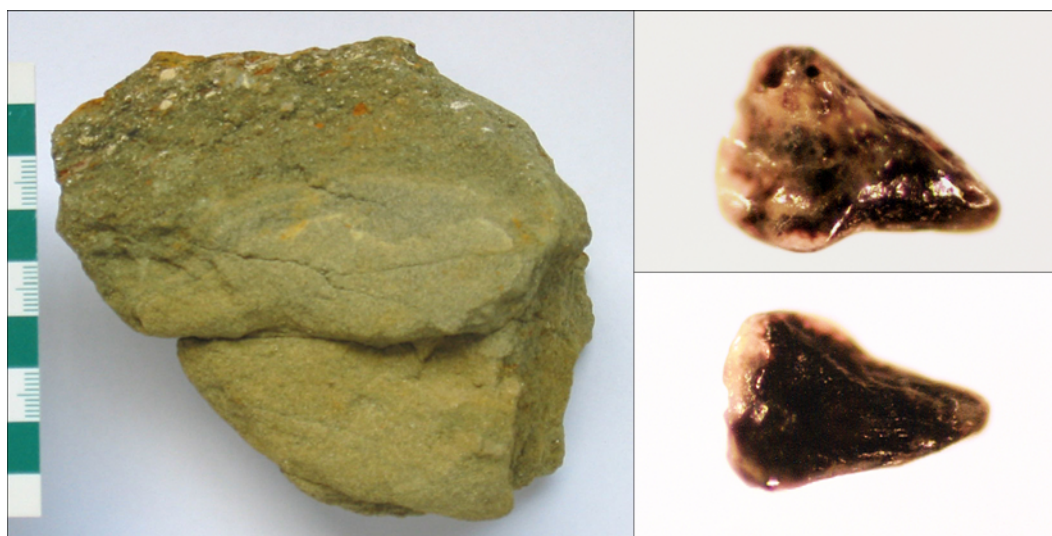


Figure 14 – A gauche : photographie d'un échantillon de glauconitite. A droite : microphotographies des deux faces d'une dent de requin trouvée dans la fraction granulométrique comprise entre 200 et 400  $\mu m$ . Cette dent est cependant trop émoussée pour envisager une quelconque détermination.



### 2.3 Les filons

Les filons appartiennent très probablement à la terminaison sud de la veine de plomb-zinc décrite par Delmer (1913) et figurant sur la carte géologique Namur-Champion N°144 (Figure 8) depuis le nord de Gelbressée jusqu'à Bonnine et se terminant à Beez avec une direction globalement N-S (longueur ~6 km). Cette veine complexe appartient à un vaste système de filons de sulfures Fe-Pb-Zn, de direction N-S, connu à l'échelle de la Belgique méridionale (Bartholomé *et al.*, 1984).

Dans la carrière de Beez, la direction NNE-SSW des filons coïncide avec celle du promontoire karstifié. Ceci laisse à penser que ces filons de sulfures Fe-Pb-Zn ont pu jouer un rôle dans la karstification.

Par ailleurs, d'un point de vue pétrographique, les filons de Beez sont actuellement constitués d'une alternance de veines de calcite blanche à brune largement cristallisée et d'un matériel pulvérulent riche en oxydes de fer et contenant des nodules centimétriques de pyrite résiduelle (Figure 15). Ces observations sont en accord avec celles de Delmer (1913). Il remarque, en effet, que la périphérie des veines de Fe-Pb-Zn était composée de pyrite et de limonite, "*dont l'origine est une oxydation de filons pyriteux*".

La mise en place de ces filons est post-orogénèse varisque, plus précisément post-Westphalien (âge de la structuration des synclina de Namur-Dinant). De manière générale, ces filons ne recoupent pas la couverture crétacée sus-jacente (Dejonghe, 1998) : la minéralisation Fe-Pb-Zn est donc antérieure au Crétacé supérieur.

*"The vein fills up the open space of an extensional fault, transverse to the Variscan deformations and belonging to the fault network of the Rhin Graben. Mineralization is thus post-Variscan in age. As the vein do not cross overlying Cretaceous cover, mineralization is also older than Cretaceous."*

*Dejonghe (1998)*

De Magnée (1967) situe la phase majeure de minéralisation à la fin du Trias. Plus récemment, Yans (2003) s'est intéressé aux minéraux uranifères associés aux oxy-hydroxydes de fer des fractures post-varisques de la Haute-Lesse (à Oizy et Daverdisse). La stabilité de ces composés uranifères est argumentée par De Putter *et al.* (soumis) et les datations radiométriques par la méthode Pb-Pb leur confèrent un âge Permien supérieur-Trias.

Du point de vue de la métallogénie de l'uranium, le Permien est une période importante car l'intense altération continentale et la tectonique d'extension sont favorables au lessivage de l'uranium et à la circulation des fluides dans les bassins sédimentaires et dans le socle (Pagel, 1990).

L'ensemble des observations à travers la Belgique convergent ainsi vers un âge Permo-Trias de la minéralisation Fe-Pb-Zn (et U) des filons.

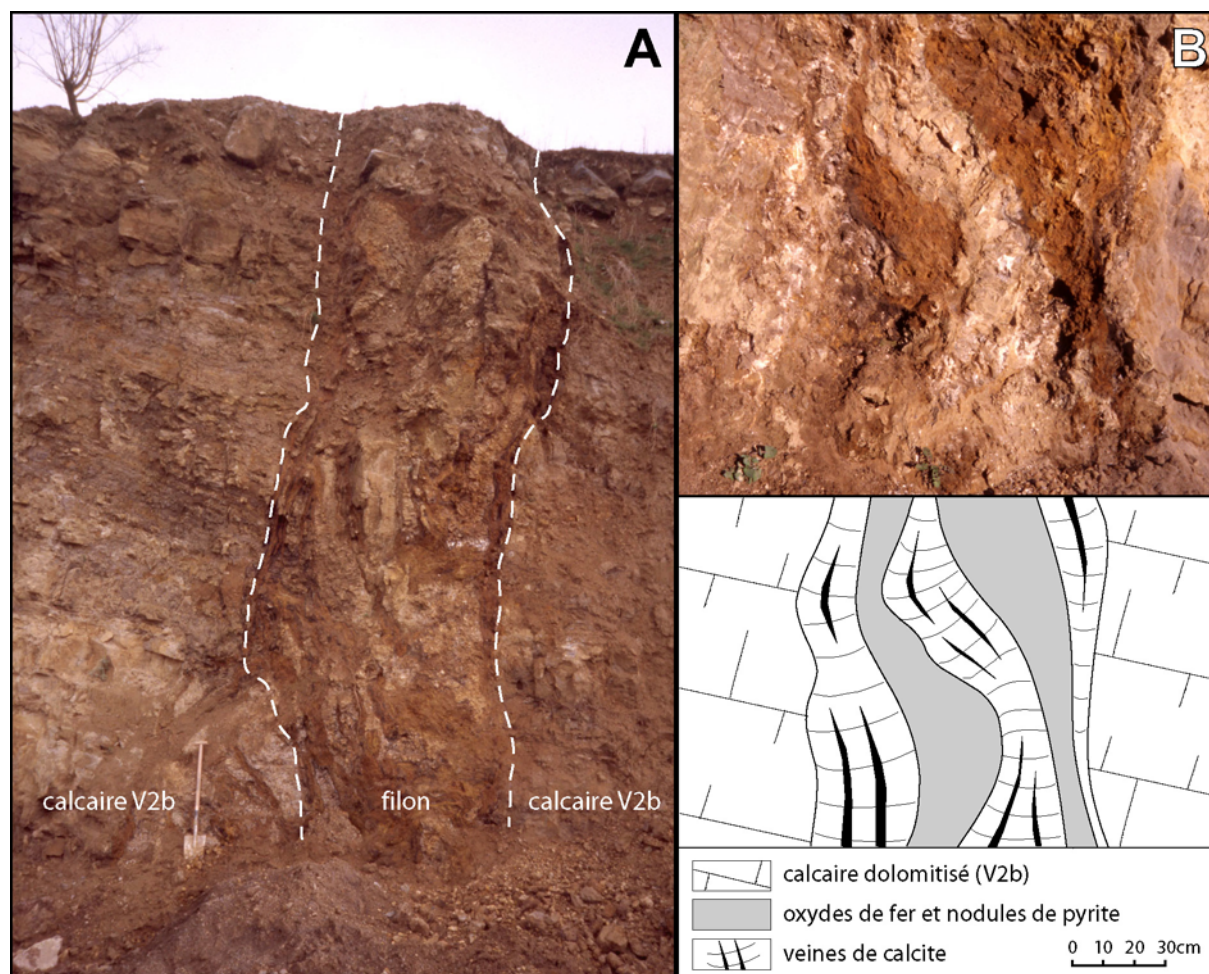


Figure 15 - A : Vue générale d'un filon recoupant le calcaire dolomitique viséen. B : détail d'un autre filon en liaison avec une poche cryptokarstique.

## 2.4 Les remplissages karstiques

Les remplissages karstiques sont variés. Quatre types de remplissages ont été observés :

- ✓ le type (1) "brèche"
- ✓ le type (2) "brèche/pélites" (Figure 16 et Figure 17)
- ✓ le type (3) "brèche/sables jaunes" (Figure 20)
- ✓ le type (4) "sables blancs" (Figure 21)

### 2.4.1 La brèche

La brèche est composée de blocs anguleux jointifs de taille centimétrique à décimétrique, parfois métrique, emballés dans une matrice argileuse de teinte générale gris-rose (Figure 16).

On y observe des alignements correspondant à la persistance de niveaux stratifiés (Figure 16). Ces vestiges tendent à l'interpréter comme une brèche de dissolution remaniant les insolubles d'une série stratifiée. Ici, on retrouve à l'interface mur/karst les insolubles du mur et les insolubles du remplissage. Ce phénomène de concentration des insolubles en bordure des remplissages karstiques a déjà été décrit, notamment concernant les karsts de la Craie.

*"Le liseré d'argile noire qui cerne les poches de dissolution représente strictement l'insoluble de la craie et est corrélatif de la dissolution."*

Bonte (1971)

*"L'étude géochimique de l'argile résiduelle, qui tapisse la surface de la craie altérée sous recouvrement perméable, montre que ce matériau provient pour sa majeure partie de la craie sous-jacente et s'accumule au cours de sa dissolution."*

Bonte & Debrabant (1973)

#### 2.4.2 Les pélites

Dans le cas des remplissages de type (2) (Figure 16 et Figure 17), la brèche est surmontée de pélites gréseuses stratifiées, dont les bancs ont été nettement ployés par soutirage karstique. Cette observation pose la question de l'âge de cette couverture pélitique, qui constitue une borne inférieure quant au début de la période d'altération karstique.



Figure 16 - Vue du cryptokarst B31 à remplissage de type (2) (25/09/2003). Les alignements visibles au sein de la brèche soulignent des repères stratigraphiques.



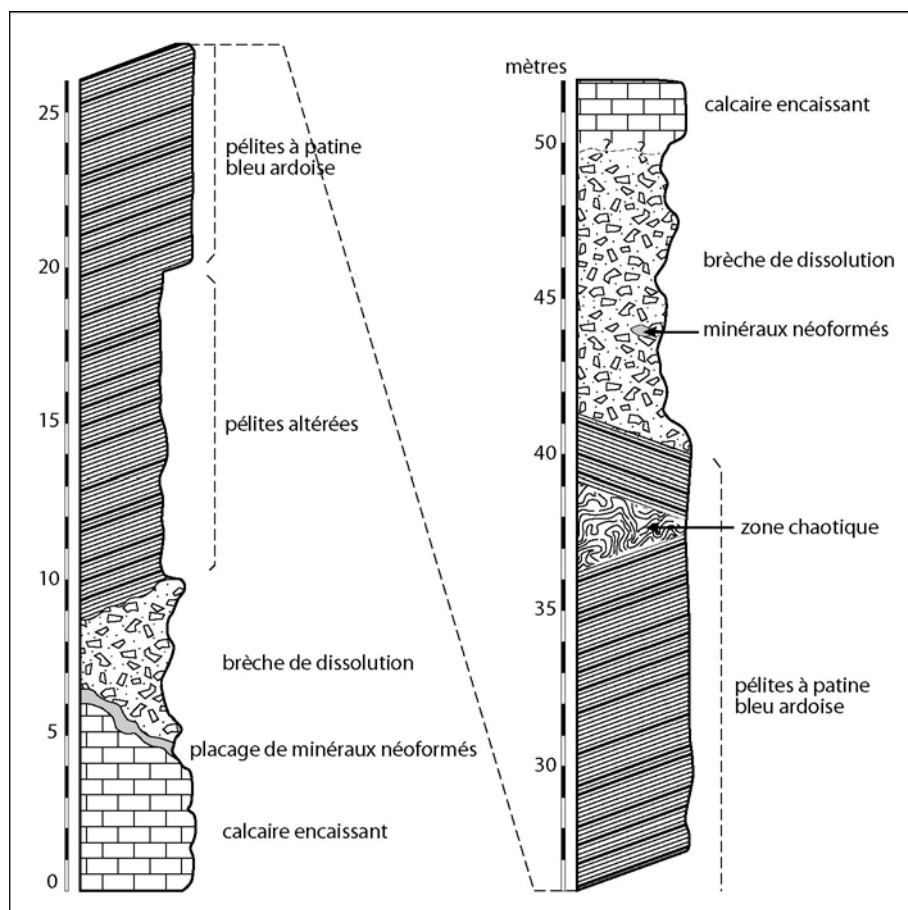


Figure 17 - Log sédimentologique de la coupe B16 réalisée horizontalement à travers une poche karstique à remplissage de type (2) située en haut promontoire (10/12/2000).

Afin de préciser l'âge de ces pélites, on a procédé à l'analyse palynologique de trois échantillons. Bien que le matériel soit mal conservé, les miospores suivantes ont pu être identifiées (déterminations Maurice Streeel) (Figure 18) :

- ✓ *Densosporites spitsbergenbsis* (Playford, 1963)
- ✓ *Densosporites annulatus* (Smith & Butterworth, 1967)
- ✓ *Lycospora pusilla* (Somers, 1972)
- ✓ *Savitrissporites nux* (Smith & Butterworth 1967)
- ✓ *Schopfites* sp. (Higgs *et al.*, 1988)

Les extensions verticales de ces différentes miospores (Figure 19) contraignent l'âge de ces pélites entre le Viséen supérieur (V3) et le Namurien A (ou Serpukhovien), c'est-à-dire à un âge immédiatement supérieur à celui des calcaires sous-jacents.

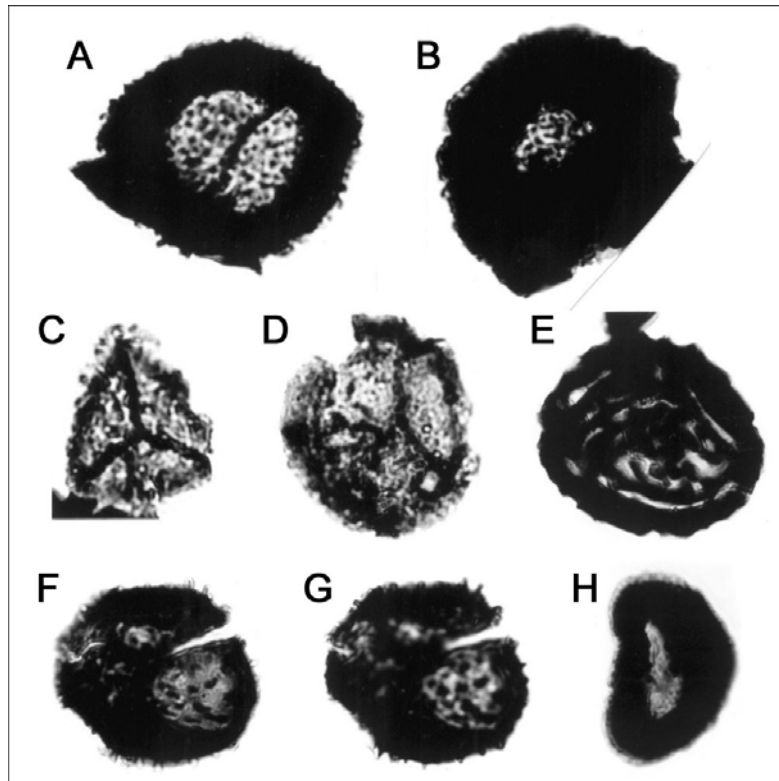


Figure 18 - Microphotographies des miospores des pélites de Beez. A, B : *Densosporites spitsbergensis*. C, D : *Lycospora pusilla*. E : *Savitrisporites nux*. F, G : *Schopfites* sp. H : *Densosporites annulatus*.

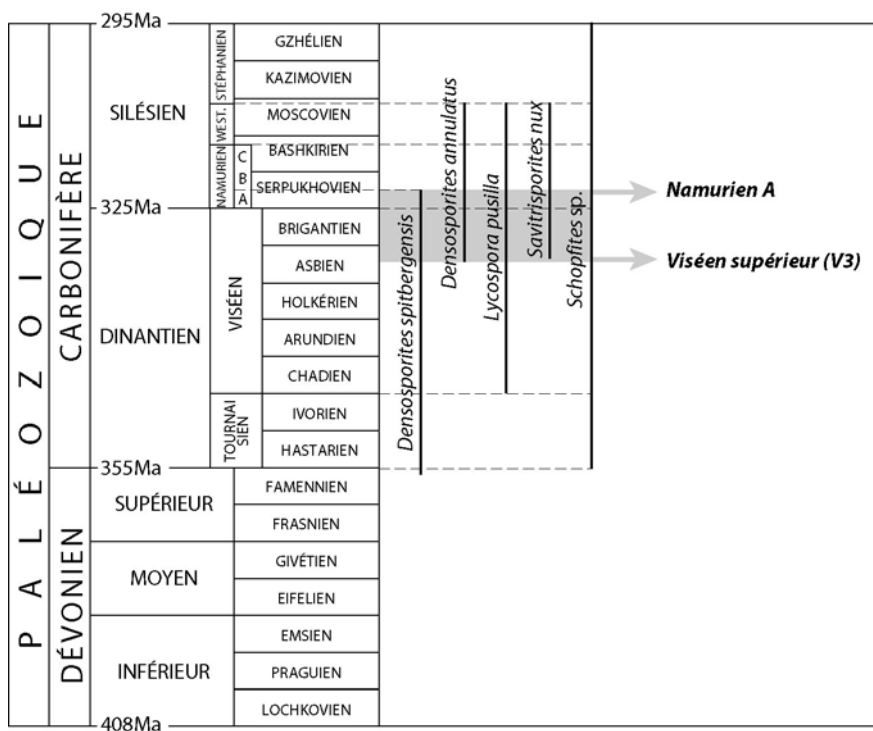


Figure 19 - Extensions verticales des différentes miospores observées dans les pélites. Les âges numériques utilisés sont extraits de Odin (1994).

Les informations paléogéographiques confirment et précisent cet âge. En effet, dans le bassin de Namur-Dinant les dépôts du Viséen supérieur (V3a $\alpha$  à V3c) se biseautent d'Ouest en Est (Pirlet, 1964). La région de Beez, structurée en blocs basculés, aurait subi, lors du Viséen supérieur, les premiers effets de la compression varisque ayant pour effet de maintenir les blocs les plus proches du Para-autochtone brabançon en position "haute", empêchant ainsi que s'y déposent la partie supérieure du Viséen et la base du Namurien (De Putter, 1995).

Dans la zone de Beez, seuls les dépôts du V3a sont observables au lieu-dit "les Rochers des Grands Malades". Ces dépôts présentent un faciès de brèche appelé "la Grande Brèche" (De Putter, 1995). Il semble donc que les pélites gréseuses observées dans les cryptokarsts de Beez ne puissent être d'âge Viséen supérieur, mais plus probablement d'âge Namurien A. Des faciès de pélites gréseuses sont d'ailleurs connus dans les dépôts namuriens au sud, dans le bassin de Dinant (Charlet *et al.*, 1985).

Les pélites namuriennes, bien qu'actuellement piégées dans les karsts, forment une suite stratigraphique logique avec les calcaires sous-jacents. Si l'on considère également que la brèche de dissolution provient des couches viséo-namuriennes intermédiaires, la série stratigraphique est complète.

Le Viséen supérieur et le Namurien basal étaient jusqu'alors considérés comme une période de non-dépôt dans la région de Beez. Grâce aux informations livrées par les remplissages karstiques, on peut désormais considérer que la sédimentation a été continue jusqu'au Namurien A.

#### 2.4.3 Les sables

Les sables jaunes, formant la couverture sédimentaire locale décrite au paragraphe 2.2, sont impliqués dans les remplissages karstiques. Ils surmontent la brèche dans les remplissages de type (3) (Figure 20). La stratification de ces sables n'a donc pu être déterminée.

Des sables blancs apparaissent directement en contact avec le calcaire encaissant dans les remplissages de type (4). A ce stade de l'étude, on ne peut affirmer s'il s'agit des sables jaunes de la couverture blanchis, ou bien si ces sables ont une autre origine. De même que pour les remplissage de type (3), la stratification des sables n'a pu être déterminée.

Il convient de préciser que ce type remplissage ne concerne qu'un seul karst présenté en Figure 21 et qu'à cette exception près, la présence de brèche est une constante des remplissages karstiques.

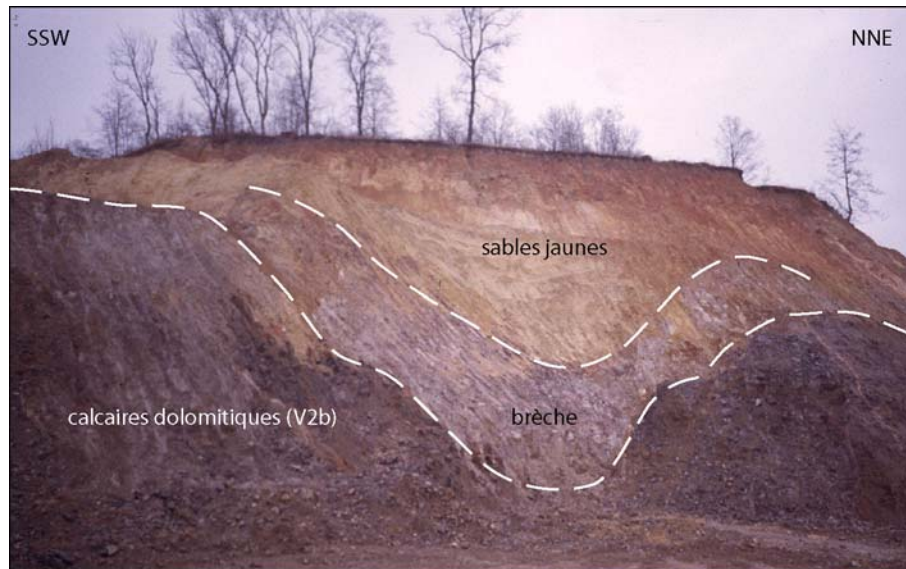


Figure 20 - Vue générale de la poche cryptokarstique B21 à remplissage de type (3).



Figure 21 - Vue générale de la poche cryptokarstique B11 à remplissage de type (4). On aperçoit à l'arrière-plan les sables jaunes (\*) formant la couverture sédimentaire locale sans continuité géométrique observable.

## 2.5 Les minéraux néoformés

Un placage de minéraux néoformés se trouve systématiquement à l'interface entre calcaire encaissant et cryptokarsts. Si l'aspect de ces masses néogénétiques est parfois chaotique (Figure 23), une certaine organisation apparaît dans la majorité des cas. Deux zones s'individualisent alors :

- ✓ un niveau centimétrique continu et grossièrement laminé d'oxydes de fer au contact de l'encaissant carbonaté (Figure 13 et Figure 22),
- ✓ et un niveau d'argilite blanche centimétrique à métrique plus ou moins continu et plus ou moins induré au contact du remplissage karstique (Figure 22).

Des masses d'argilite blanche ont parfois été observées au sein de la brèche de dissolution (Figure 17), résultant probablement d'un remaniement lors de glissements gravitaires mis en évidence par ailleurs.

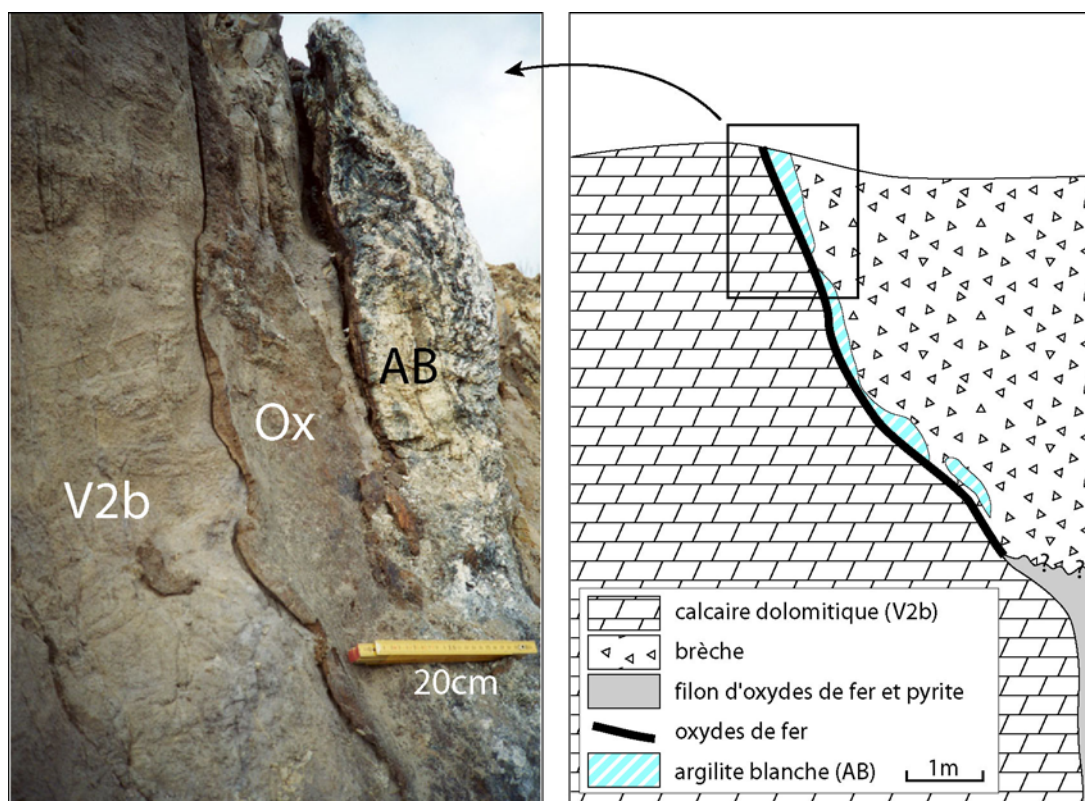


Figure 22 - Photographie (affleurement B10) et schéma synthétique de la position des placages de minéraux néoformés sur les parois des karsts. V2b : calcaire dolomitique encaissant. Ox : placage d'oxydes de fer. AB : argilite blanche.

## 2.6 Indices de réactivation quaternaire des karsts

Certains karsts présentent des indices d'une réactivation très récente qui s'installe en bordure des poches. Limons et terrasse(s) alluviale(s) de la Meuse y sont impliqués.

La Figure 23 présente la seule observation d'implication d'une terrasse alluviale. Ce phénomène intervient à l'interface entre calcaire encaissant et cryptokarst, *ie* dans la zone de néogénèses. Les masses néogénétiques sont d'ailleurs fortement perturbées par des mouvements gravitaires probablement dus à cette phase de karstification.

La seconde observation de ce fonctionnement récent montre des limons descendus par soutirage karstique en bordure de poche (Figure 24). Dans ce cas, des masses d'argilite blanche ont été observées au sein des limons. Il est probable qu'il s'agisse d'une minéralisation secondaire résultant d'un remaniement de la minéralisation primaire, *ie* du niveau d'argilite blanche plus ou moins continu situé à l'interface entre encaissant et remplissage (ici de type (1)).

Ces phénomènes interviennent en bordure des poches, vraisemblablement parce que l'interface encaissant/cryptokarst offre un bon drain à la circulation des fluides.





Figure 23 - Implication des dépôts d'une terrasse alluviale de la Meuse lors d'une réactivation quaternaire du karst. Les masses néogénétiques sont fortement perturbées par le soutirage karstique.

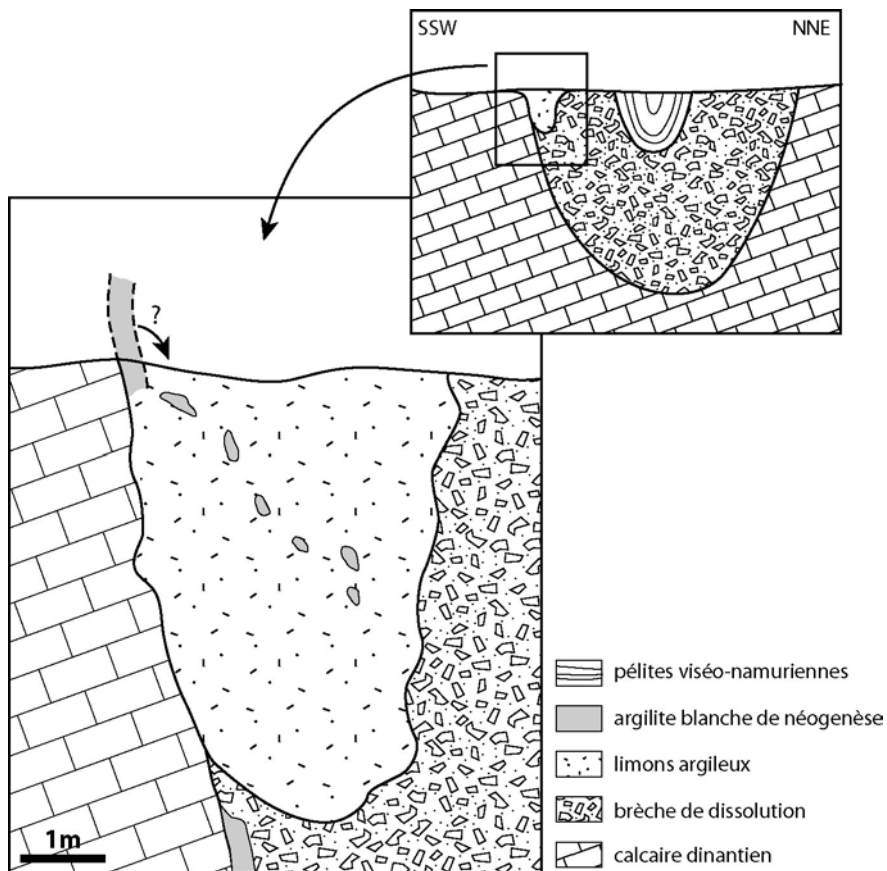


Figure 24 – Schéma de réactivation quaternaire impliquant des limons de la Meuse (observation de Dossal, Dupuis & Perruchot datant de 1997). Les masses d'argilite blanche observées au sein des limons pourraient provenir du remaniement du niveau d'argilite primaire de l'interface encaissant/cryptokarst, par ailleurs observé en position normale en contrebas des limons en juillet 2000.

## 2.7 Synthèse des observations de terrain

Pour résumer, les relations entre les différents objets géologiques, les remplissages karstiques et même la disposition des cryptokarsts les uns par rapports aux autres sont relativement complexes. Nous disposons d'informations partielles collectées de 1997 à 2003, qu'il paraît illusoire de reporter sur un bloc diagramme conforme à la réalité. C'est pourquoi, l'ensemble des observations de terrain a été synthétisé dans un bloc diagramme *interprétatif* présenté Figure 25.

Les cryptokarsts de Beez résultent de l'altération sous couverture du calcaire dinantien. La dissolution du calcaire entraîne le piégeage progressif de la couverture sédimentaire sus-jacente, ici composée de pélites namuriennes et de sables jaunes oligocènes.

De nombreux auteurs font mention de ces poches karstiques du calcaire dinantien à l'échelle régionale (Van Leckwyck *et al.*, 1952 ; Calembert & Van Leckwijck, 1941 ; Robaszynski & Dupuis, 1983).

*"A Seilles (bassin d'Andenne-Huy) [...], le calcaire viséen est troué d'une série de grandes poches de dissolution, dans lesquelles les formations namuriennes sont descendues en grosses masses plus ou moins désordonnées"*

*Van Leckwyck et al. (1952)*

*"Les auteurs décrivent [dans la région de Samson] des phénomènes de dissolution dans le calcaire carbonifère [viséen] à différents stades d'évolution et accompagnés d'affaissements en masse du terrain bouiller. Ils montrent les modalités spéciales de cet affaissement qui peut s'accomplir sans déranger la disposition stratifiée des couches namuriennes.*

*Des cas similaires de contacts anormaux « par dissolution » sont plus répandus qu'on ne le croit et la carte géologique à l'échelle 1/40.000<sup>e</sup> a souvent omis de les figurer."*

*Calembert & Van Leckwijck (1941).*

*"Dans l'est du bassin de Namur, le sommet du calcaire viséen montre des phénomènes de karstification donnant lieu à de grandes cavités remplies par des pélites namuriennes E2b. "*

*Robaszynski & Dupuis (1983)*

La relative nouveauté, à Beez, est la relation des cryptokarsts avec un complexe de filons sulfurés Pb-Zn, par ailleurs connu à l'échelle régionale.

Les observations de terrain présentées ici permettent d'ébaucher quelques hypothèses quant aux relations actuelles et passées des différents objets géologiques (Figure 26). En fonction de la géométrie réelle des couches notamment karstifiables, on peut envisager la formation de karsts :

- ✓ après le dépôt des sables oligocènes
  - sur le calcaire dinantien → remplissage de type (4) "sables"
  - sur les dépôts viséo-namuriens à l'origine de la brèche de dissolution → remplissages de type (1) "brèche" et (2) "brèche/sables"
  - sur le Namurien avec soutirage des pélites → remplissage de type (3) "brèche/pélites"
- ✓ pendant et/ou après l'incision des vallées au quaternaire → remaniement en bordure des karsts et implication des limons et terrasse(s) alluviale(s) de la Meuse.

Les paramètres conduisant à la karstification sont l'acidité (nécessaire à la dissolution du calcaire) la fracturation (guidant la dissolution) et les filons sulfurés Fe-Pb-Zn, jouant le rôle de drains. Le type de remplissage est quant à lui régi par la localisation, qui détermine la nature de la couverture sus-jacente.

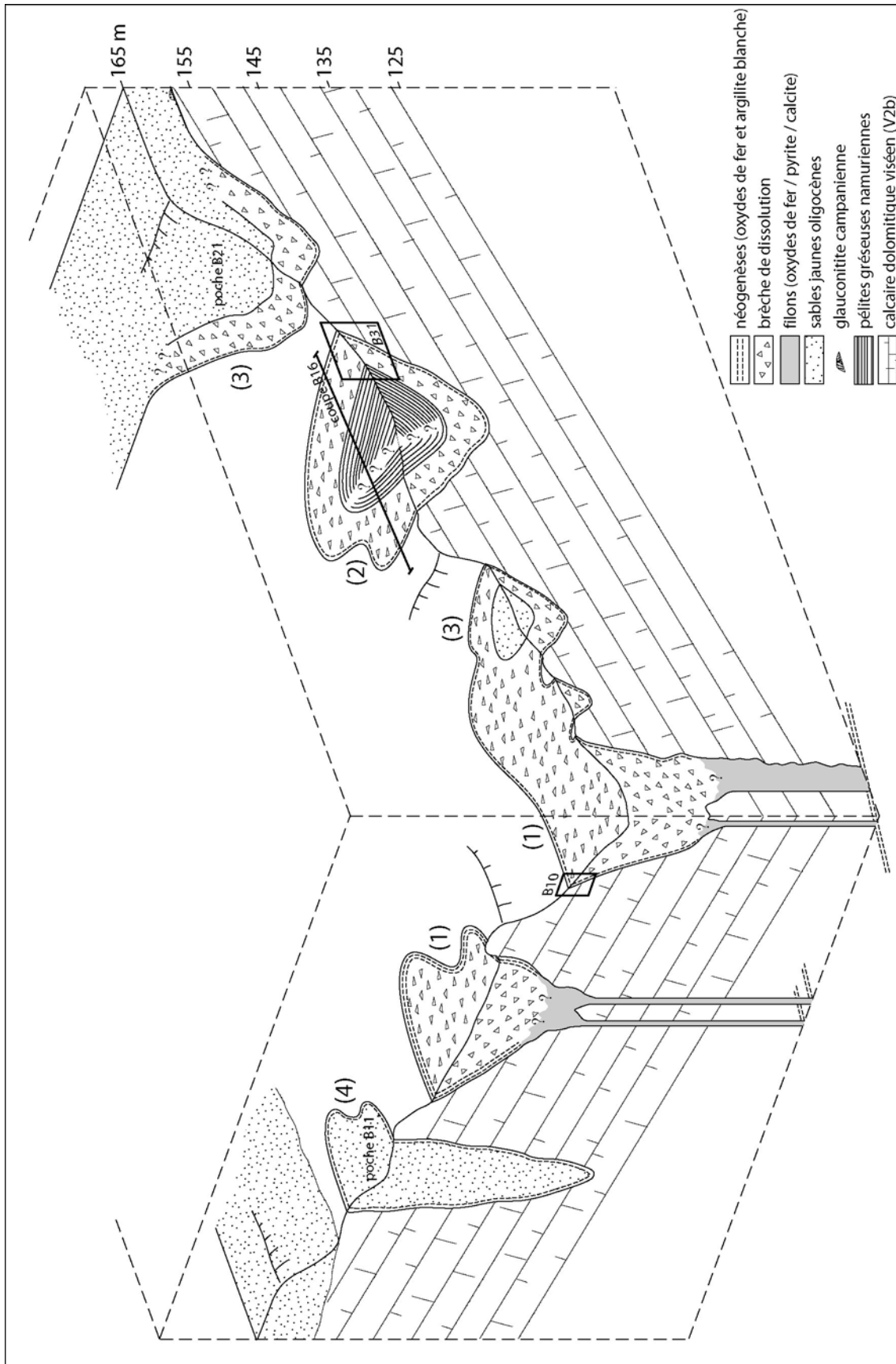


Figure 25 - Bloc diagramme interprétatif des cryptokarsts du promontoire de la carrière de Beez. Remplissage de type : (1) "brèche", (2) "brèche/pélites", (3) "brèche/sables" et (4) "sables".



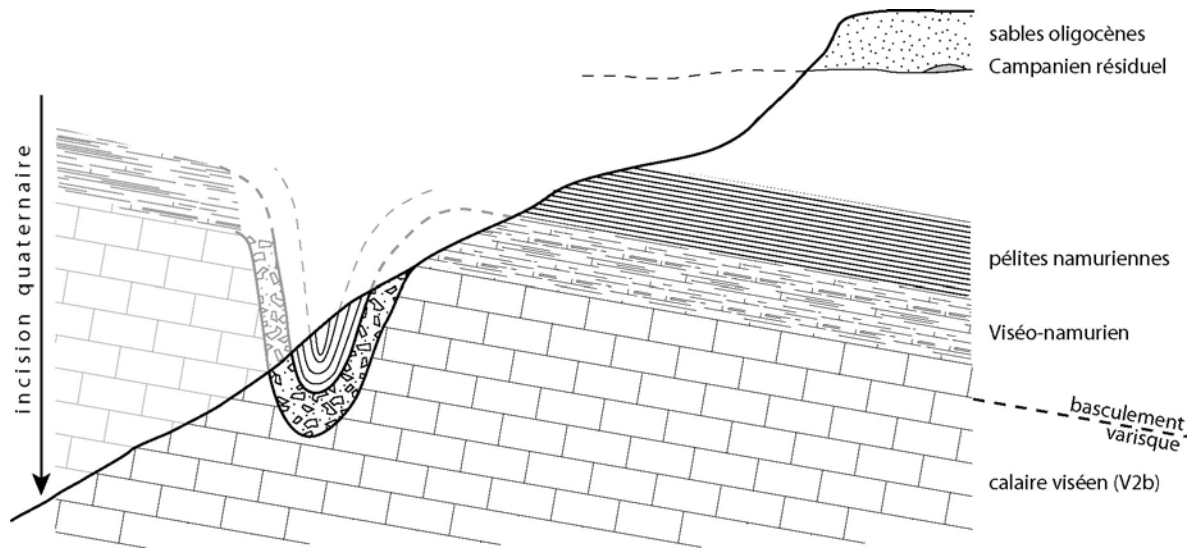


Figure 26 – Géométrie du substratum, du remplissage karstique et de la couverture.

### 3 Observations pétrographiques

Les différentes formations géologiques, rencontrées ici, ainsi que les différents éléments des remplissages karstiques ont fait l'objet d'observations pétrographiques :

- ✓ calcaire encaissant
- ✓ pélites namuriennes
- ✓ couverture sableuse oligocène
- ✓ brèche de dissolution
- ✓ sables des remplissages karstiques
- ✓ placages de minéraux néoformés (oxydes de fer et argilite blanche)

Les niveaux viséo-namuriens à l'origine de la brèche de dissolution ne sont pas disponibles à Beez. Afin d'obtenir des données sur ce qu'ils étaient avant leur karstification, les niveaux du Viséen supérieur (V3c) ont été observés latéralement. Quatre échantillons ont été prélevés (échantillons Ch. Dupuis) à Bioul dans le bassin de Dinant (Belgique) :

- ✓ 2 échantillons de pélites
- ✓ 2 nodules phosphatés échantillonnés au sein des pélites dans des niveaux phosphatés par ailleurs décrits par Ndziba (1980), Charlet *et al.* (1985) et Quinif & Charlet (1985).

#### 3.1 Calcaire encaissant (V2b)

Le calcaire V2b est une roche gris sombre formant des bancs massifs métriques séparés par des interbancs argileux ocres (visibles notamment sur les Figure 12 et Figure 13). Il se compose d'une alternance de bancs irrégulièrement dolomités et présente des microfaciès variés :

- ✓ bioclastiques dolomités (coquilles, articles de crinoïdes ; Figure 27 A, B et C)
- ✓ de micrite et rhomboèdres de dolomite (Figure 27 D)
- ✓ de mattes alguaires à pellets (Figure 27 E et F)
- ✓ rarement bioclastiques préservés de la dolomitisation (coquilles, articles de crinoïdes, polypiers, algues ; Figure 27 G)

De manière générale, on note la présence de grains de quartz et de veinules ou amas d'oxydes de fer (Figure 27 H).

Par ailleurs, la roche formant les parois des karsts est un sable dolomitique résultant de l'altération de ce calcaire dolomitique. L'épaisseur de cette zone pulvérulente est variable : millimétrique à métrique.



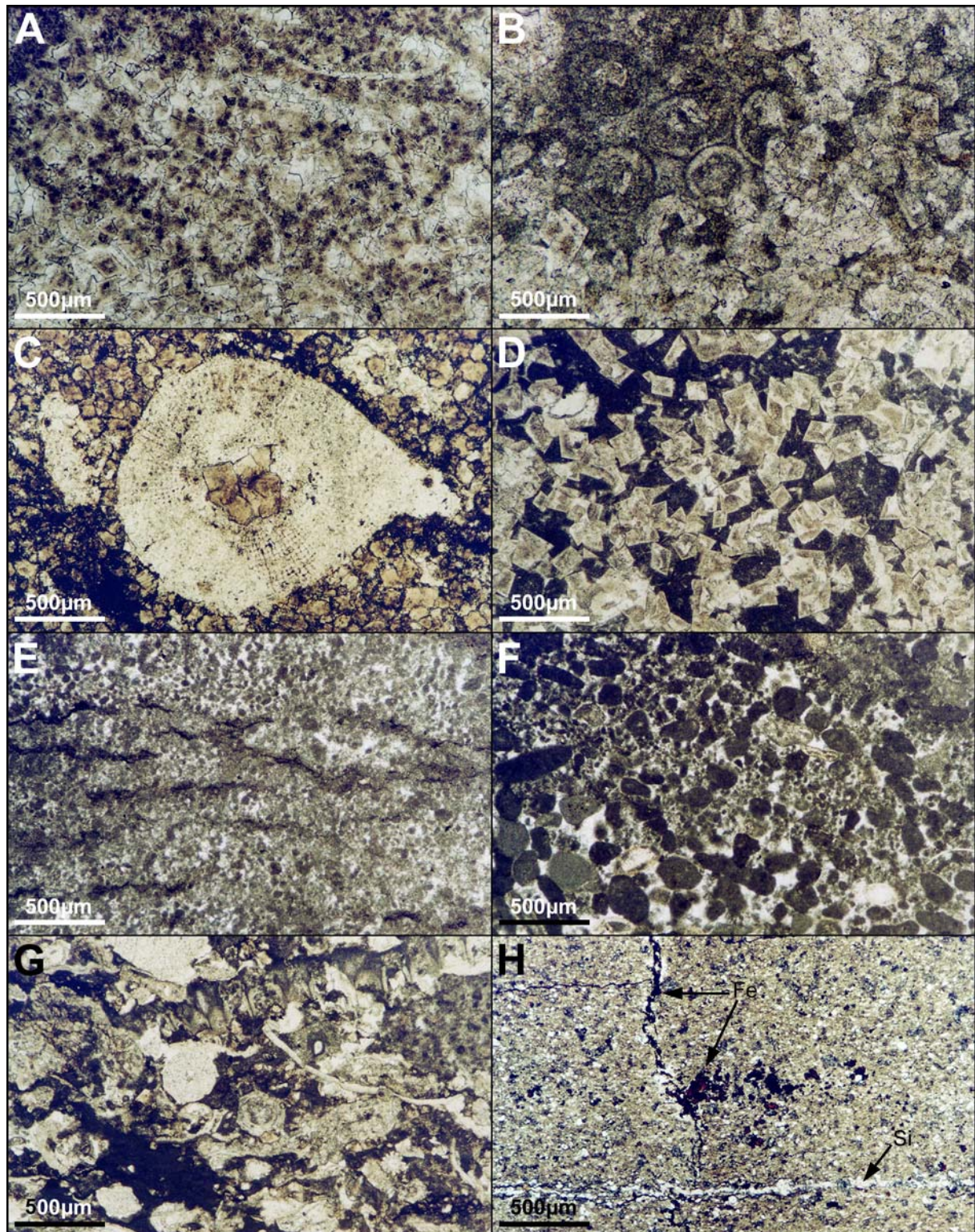


Figure 27 - Microfaciès du calcaire V2b. A : calcaire bioclastique dolomitisé. B : oolites micritisées dans un calcaire dolomitisé. C : rare bioclaste préservé de la dolomitisation (article de crinoïde avec des rhomboédres de dolomite dans le canal axial). D : rhomboédres de dolomite et micrite. E : mattes microbiennes (cyanobactériennes). F : faciès à pellets micritiques (coprolithes *pp.*). G : calcaire bioclastique non dolomitisé à articles de crinoïde, polypiers, algues et coquilles. H : calcaire comportant des veinules et amas d'oxydes de fer (Fe) ainsi que des grains de quartz formant parfois des lits siliceux (Si).



### 3.2 Pélites namuriennes

Les pélites namuriennes se présentent en bancs métriques sous forme d'une roche cohérente gris sombre à patine gris ardoise (Figure 16). Certains bancs altérés sont moins cohérents et présentent parfois une patine rousse.

Les observations microscopiques montrent la nature finement gréseuse de ces pélites finement laminées (Figure 28). Quelques échantillons présentent un faciès carbonaté. Tous les échantillons présentent des veines de quartz ou d'oxydes de fer.

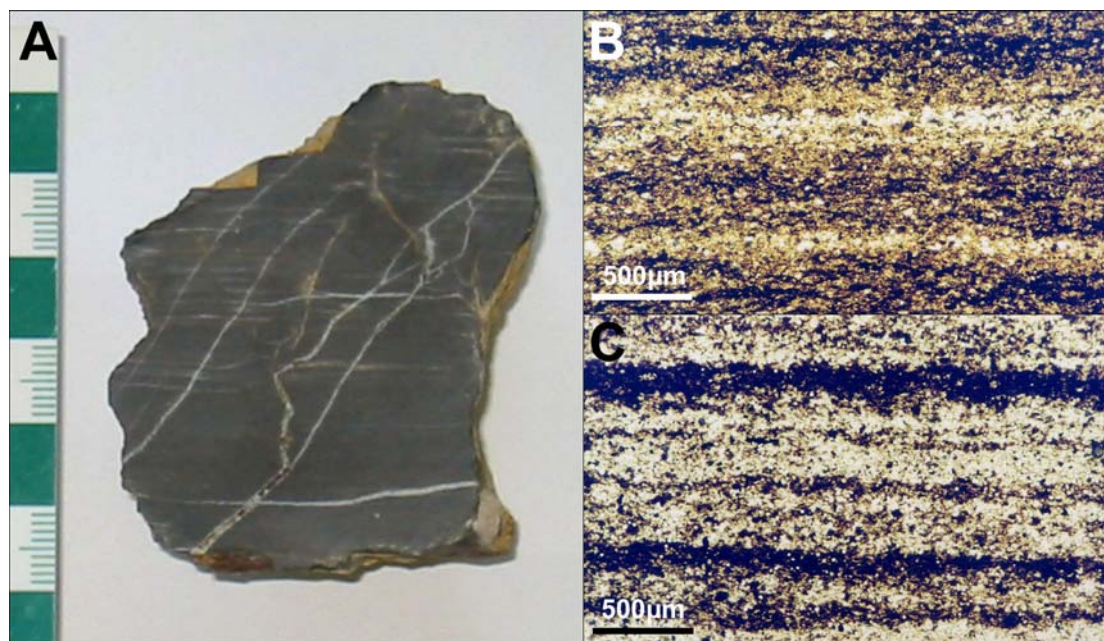


Figure 28 – Photographies de pélites : vue macroscopique d'une pélite zébrée de veines de quartz (A) et microfaciès plus ou moins gréseux (B et C).

### 3.3 Viséen supérieur (V3c) de Bioul

Les pélites du V3c de Bioul sont semblables aux pélites gréseuses namuriennes de Beez. Les nodules phosphatés qu'elles renferment sont pluricentimétriques et de forme ovoïde. Ils sont emballés dans un matériel de couleur grise et présentent des teintes allant du jaune à l'orangé.

### 3.4 Couverture sableuse oligocène

La couverture locale est constituée de sables jaunes micacés. Ces sables comportent majoritairement des grains de quartz mats, jaunâtres, moyennement arrondis ainsi que quelques quartz bipyramidés et des micas sous forme de grains irréguliers translucides. Certaines plaquettes de micas sont préservées (jusqu'à 500 µm de longueur). On observe également quelques grains xénomorphes d'oxydes de fer rouges orangés et d'hématite (noire et brillante).

La fraction supérieure au millimètre (< 1 % de la roche) est constituée :

- ✓ de grains de quartz roulés translucides, bruns ou rosés,
- ✓ de grains irréguliers d'oxydes de fer rouges orangés,
- ✓ d'agrégats (d'une dizaine de grains maximum) cimentés par un oxyde de fer rouge orangé,
- ✓ d'agrégats (d'une dizaine de grains maximum) cimentés par de l'hématite (noire brillante).

La granulométrie laser, réalisée sur la fraction inférieure au millimètre débarrassée des argiles par cycles de lavage/décantation, indique un diamètre moyen des grains d'environ 180  $\mu\text{m}$ .

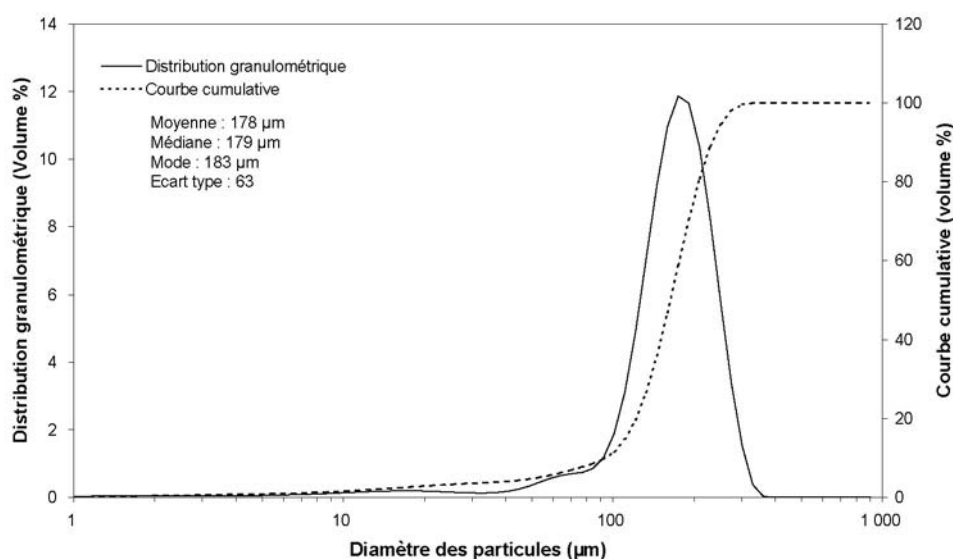


Figure 29 - Granularité des sables de la couverture oligocène mesurée sur la fraction inférieure au millimètre débarrassée des argiles par cycles de lavage/décantation.

### 3.5 Brèche de dissolution

Les blocs de la brèche de dissolution sont de nature variée. Les différents faciès observés en lames minces donnent des informations quant aux niveaux viséo-namuriens qui ont été bréchifiés. On observe :

- ✓ des pélites finement laminées parcourues de veinules de quartz
- ✓ des pélites gréseuses également parcourues de veinules de quartz
- ✓ des calcaires totalement dolomitisés
- ✓ des faciès dolomitisés riches en matière organique et en débris millimétriques de végétaux supérieurs, et comportant vraisemblablement des mattes microbiennes.

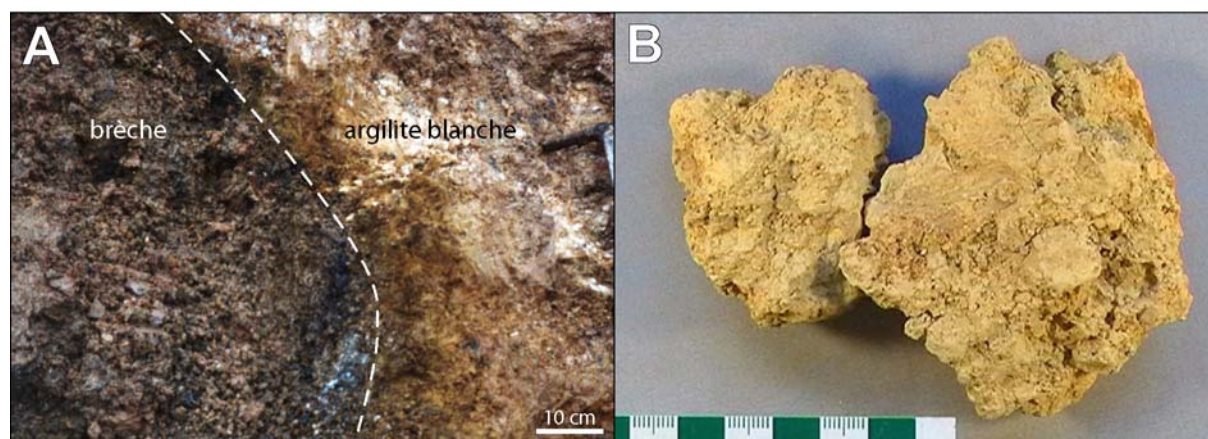


Figure 30 – A : photographie de la brèche (cf Figure 16 pour vue générale). B : photographie de masses jaunes pulvérulentes échantillonnées au sein de la brèche.

D'autres constituants sont localement présents au sein de la brèche. Le ciment de la brèche renferme, par exemple, des masses jaunes pulvérulentes de taille décimétrique (Figure 30).

La brèche livre également de rares ovoïdes compactes brun rouge de taille décimétrique (Figure 31). La roche se raye à l'ongle. La cassure est mate, mais prend un aspect lustré par frottement. Ces caractéristiques macroscopiques sont celles de la delvauxite (Dumont, 1838 ; Lacroix, 1910 ; Hatert *et al.*, 2002), un phosphate de fer mal cristallisé, aussi nommé fouchérite ou bořickýite (Fleischer *et al.*, 1980).

*"Faciès : La delvauxite constitue des masses concrétionnées ou compactes. Dureté : se raye à l'ongle. Densité : 1,85. Coloration et éclat : Brun jaune à brun rouge presque noir. Opaque. La cassure est mate, mais devient brillante par frottement."*

*Lacroix (1910)*

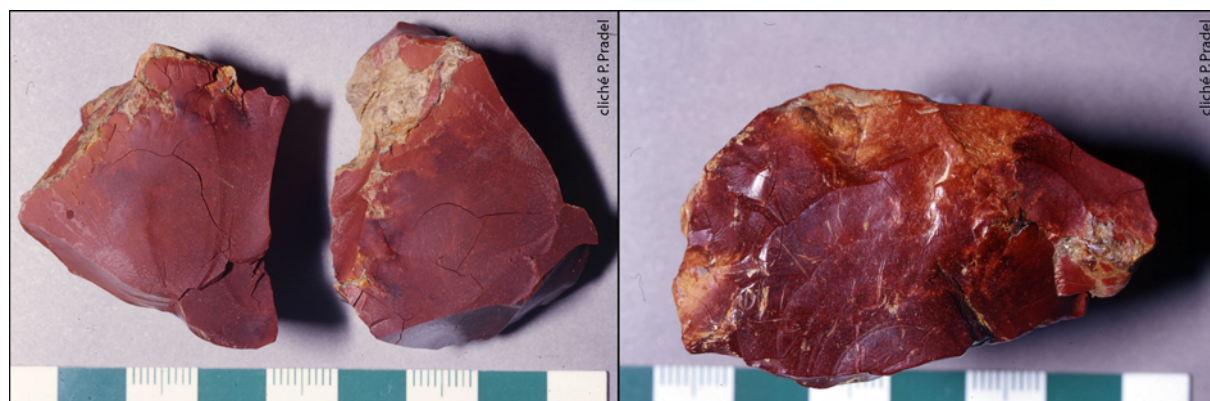


Figure 31 - Photographies de masses de delvauxite. A gauche : cassure mate. A droite : aspect lustré obtenu par frottement.

### 3.6 Sables des remplissages karstiques

Les sables des remplissages karstiques de type (3) "brèche/sables jaunes" (Figure 20) présentent la même pétrographie que les sables jaunes oligocènes. On retrouve dans la roche, débarrassée des argiles par cycles de lavage/décantation, des grains de quartz (~50 %), des micas (~50 %),

ainsi que des oxydes de fer rouge-orangé et de l'hématite soit en grains, soit cimentant des agrégats.

Les sables blancs des remplissages de type (4) (Figure 21) ont une composition voisine à l'exception près qu'ils ont été débarrassés des oxydes de fer rouge-orangé et que l'hématite s'y fait plus rare.

En outre, les sables (jaunes et blancs) des remplissages présentent globalement la même granularité que la couverture sableuse oligocène (Figure 32).

Ces informations pétrographiques confirment l'implication de la couverture sableuse oligocène dans les remplissages des cryptokarsts.

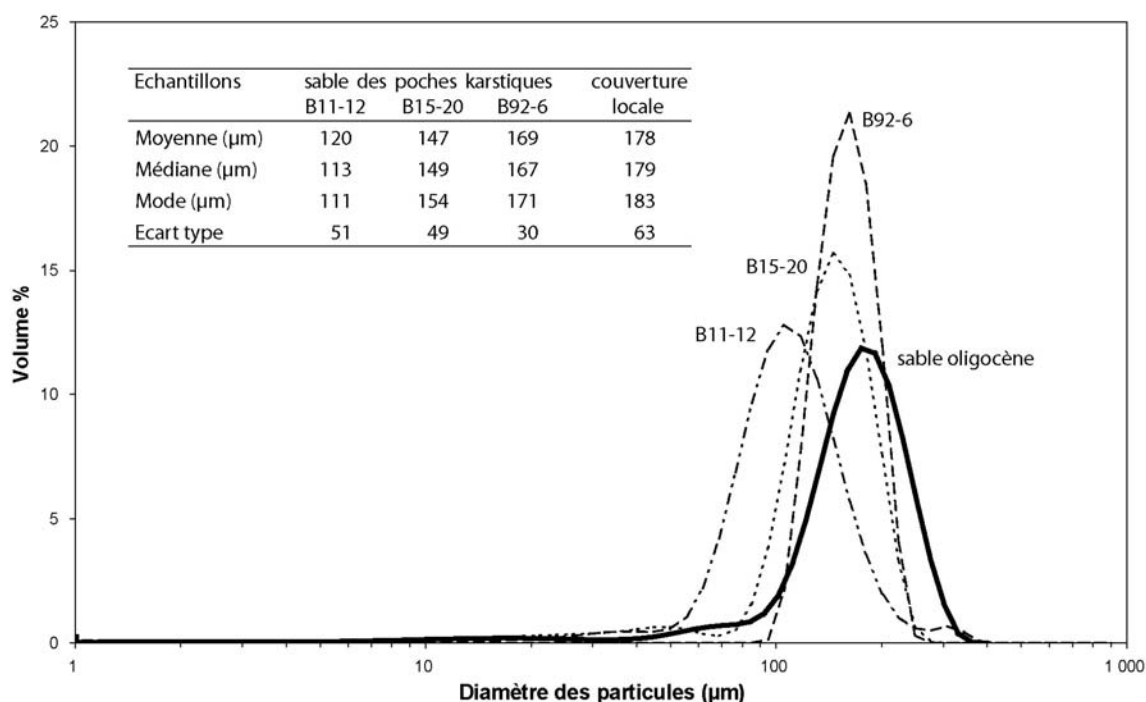


Figure 32 – Comparaison de la granularité des sables des remplissages karstiques et des sables oligocènes constituant la couverture régionale. Courbes granulométriques du sable oligocène et de trois échantillons de sable prélevés dans des karsts à remplissage de type (3) "brèche-sables" (B15-20 et B92-6) et de type (4) "sables" (B11-12).

### 3.7 Placages de minéraux néoformés à l'interface encaissant/remplissage

#### 3.7.1 Placage d'oxydes

Les placages d'oxydes observés systématiquement sur les parois des karsts ont une épaisseur de quelques centimètres et sont grossièrement laminés parallèlement à la paroi du karst (Figure 13 et Figure 33). Deux zones sont visibles :

- ✓ au contact de l'encaissant, une lamine bien marquée et finement litée de couleur brune et mesurant environ 5 mm d'épaisseur (1)
- ✓ vers l'intérieur du remplissage, une zone composée de "laminés" et lentilles grossières de couleurs variées (brun, orangé, crème et noir & blanc) (2)



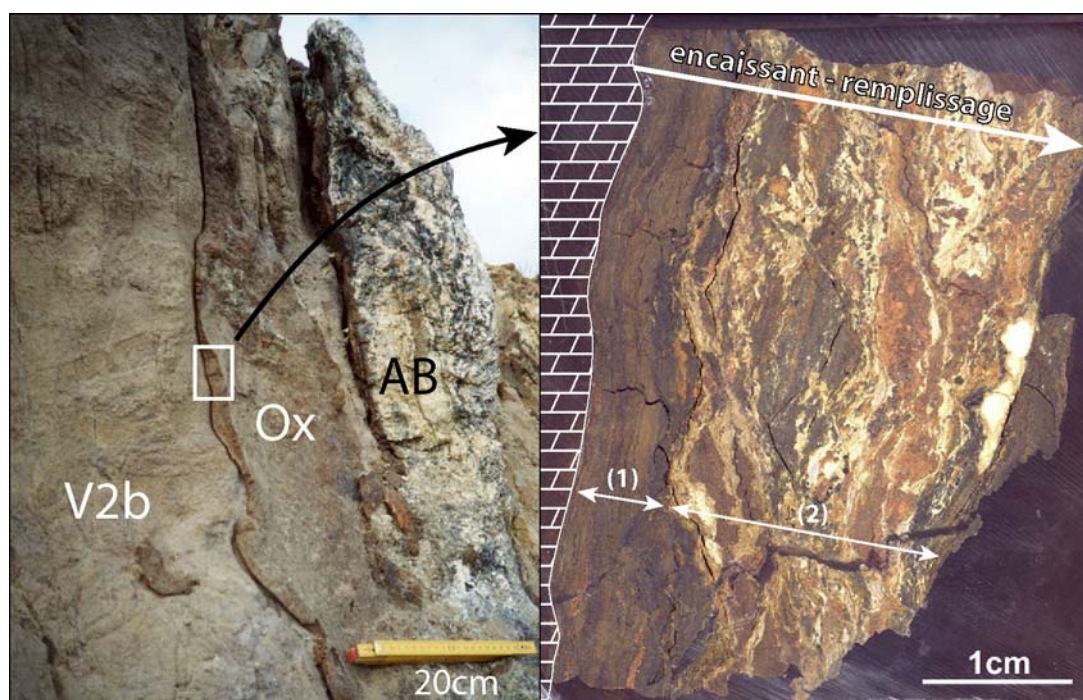


Figure 33 - Coupe d'un échantillon de placage d'oxydes induré au moyen de résine (position générale dans le karst présentée Figure 22). V2b : calcaire dolomitique encaissant. Ox : placage d'oxydes de fer. AB : argilite blanche. (1) et (2) : cf. texte ci-avant.

### 3.7.2 Argilite blanche

Entre le placage d'oxydes sur les parois des karsts et le remplissage karstique se trouve un "niveau" d'argilite blanche plus ou moins continu centimétrique à métrique (Figure 22 et Figure 33). La roche composant ces masses blanches présente deux faciès : un faciès cohérent et un faciès pulvérulent.

Lorsqu'elle se présente sous le faciès cohérent, la roche est blanche, parfois bleue, à cassure conchoïdale et prenant un aspect cireux par frottement, caractéristiques macroscopiques de l'halloysite (Figure 34).

*"L'halloysite est [...] compacte, à cassure conchoïdale, cireuse ; elle se laisse rayer par l'ongle et elle prend le poli sous le frottement du doigt ; sa couleur est le blanc pur ou le blanc légèrement nuancé de bleu grisâtre ; elle est translucide sur les bords ; elle happe fortement la langue."*

Berthier (1826)

Dans un souci de normalisation et afin de faciliter la comparaison des différentes teintes bleues de l'halloysite, on fait appel aux chartes de couleurs existantes. La charte Munsell (Munsell Color Chart, 1994) communément utilisée par les pédologues ne présentant pas suffisamment de teintes bleues, c'est la charte internationale des imprimeurs PANTONE® qui a été utilisée (Pantone Inc., 1991). Les différentes teintes bleues observées sont référencées dans Tableau 4.



Tableau 4 - Liste des teintes bleues observées dans les échantillons d'halloysite de Beez selon la charte Pantone ®.

Echantillon	Couleur	Cyan	Magenta	Jaune	Noir
B-bleu2	E229-6	50	5	5	0
B-bleu4	E211-6	50	20	10	0
B-bleu5	E233-8	15	0	0	3
B-bleu6	E211-9	20	3	3	0
B-bleu6	E214-6	35	15	0	0

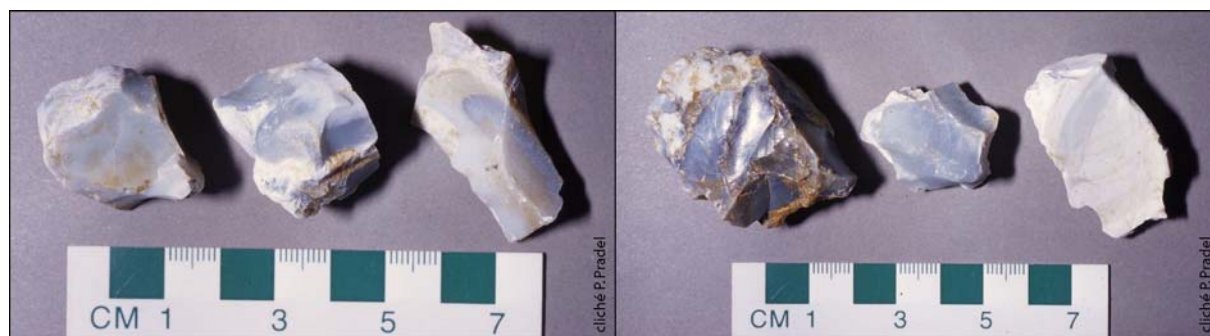


Figure 34 – Quelques exemples d'échantillons d'halloysite bleue.

Les observations en microscopie optique de lames minces des faciès cohérents montrent des réseaux de fissures délimitant des structures mamelonnées (Figure 35). Les cristaux d'halloysite tubulaire se développent perpendiculairement aux bords des fissures. Une telle disposition a déjà été décrite, pour le gisement de Weillen (Ertus, 1990 ; Nicaise, 1998) et le gisement de Dieppe (Perruchot *et al.*, 2001).

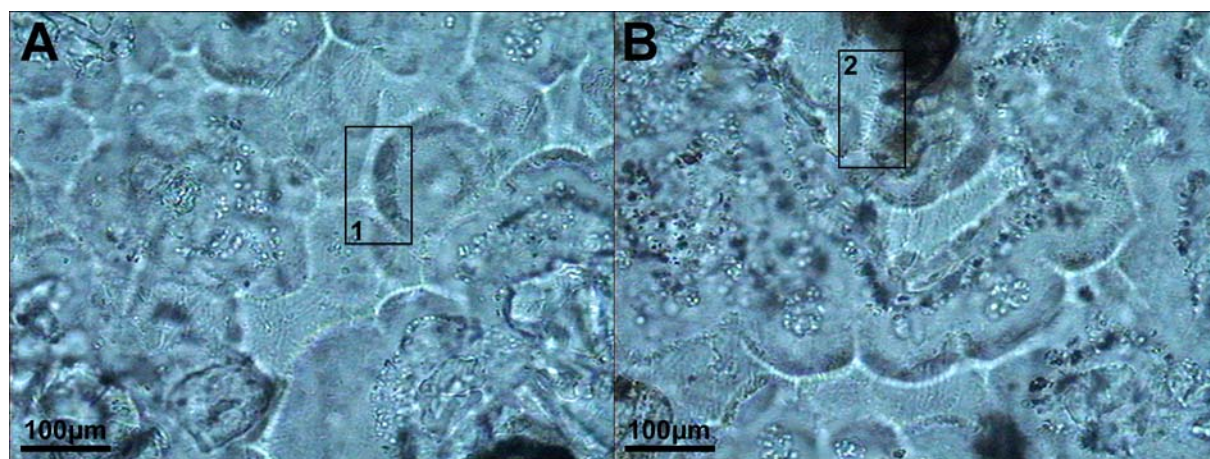


Figure 35 – Images en microscopie optique d'échantillons d'halloysite massive. 1,2 : Tubes d'halloysite perpendiculaires aux parois de fissures séparant des sphéroïdes.

Les argilites halloysitiques cohérentes sont parfois recoupées de veinules noires (Figure 36). Des observations faites sur des cassures réalisées selon les plans des veinules ont mis en évidence des globules noirs d'un diamètre de 45 à 400 μm. En lame mince, ces globules sont opaques (en

lumière naturelle) à l'exception parfois de leur périphérie, qui offre alors une teinte brune. De tels globules, quoique plus petits, ont été décrits par Van Tassel (1959b) dans le gisement d'halloysite de Blaton (Belgique) et déterminés comme étant des oxydes de manganèse de faible cristallinité.

*"[...] ont été observés par endroit de multiples globules noirs, de 10 à 50  $\mu\text{m}$ , dont la nature minéralogique exacte est restée indéterminée. Ces globules [...] montrent par la diffraction des rayons X un degré médiocre de cristallinité. Soumis à une calcination les globules ne changent guère d'aspect, mais attaqués à l'acide fort ils se révèlent riches en manganèse et pauvres en fer. Il ne s'agit toutefois ni de cryptomélane, ni de pyrolusite ni de manganite."*

La diffraction aux rayons X a, dans le cas de Beez, permis d'identifier la lithiophorite  $[\text{Al}_{14}\text{Li}_6(\text{OH})_{42}\text{Mn}^{2+}_3\text{Mn}^{4+}_{18}\text{O}_{42}]$  (cf. paragraphe 4.8.3).

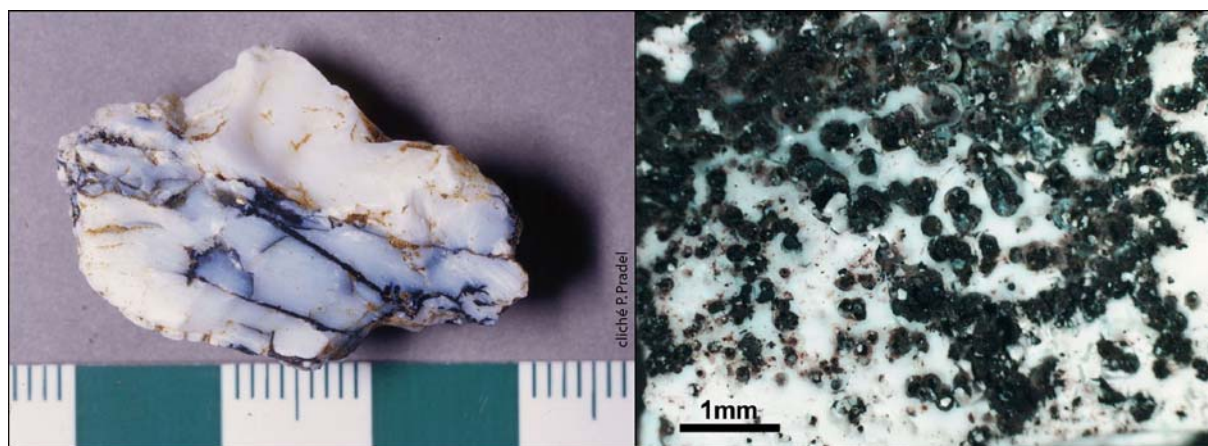


Figure 36 - Vues générale et détaillée de globules noirs formant des veines au sein de l'halloysite.

Lorsqu'elle se présente sous forme pulvérulente, l'argilite forme :

- ✓ soit des masses blanches au contact des placages d'oxydes et des remplissages karstiques, tout comme les masses halloysitiques cohérentes décrites précédemment,
- ✓ soit plus rarement, des nodules halloysitiques au sein des limons impliqués en bordure des poches lors d'une réactivation quaternaire des karsts (décrite au paragraphe 2.6). Ces nodules, à cœur blanc et périphérie bleutée sont nommés "cocardes"(Figure 37).

Les faciès pulvérulents peuvent parfois présenter les mêmes globules noirs de lithiophorite que les faciès cohérents.

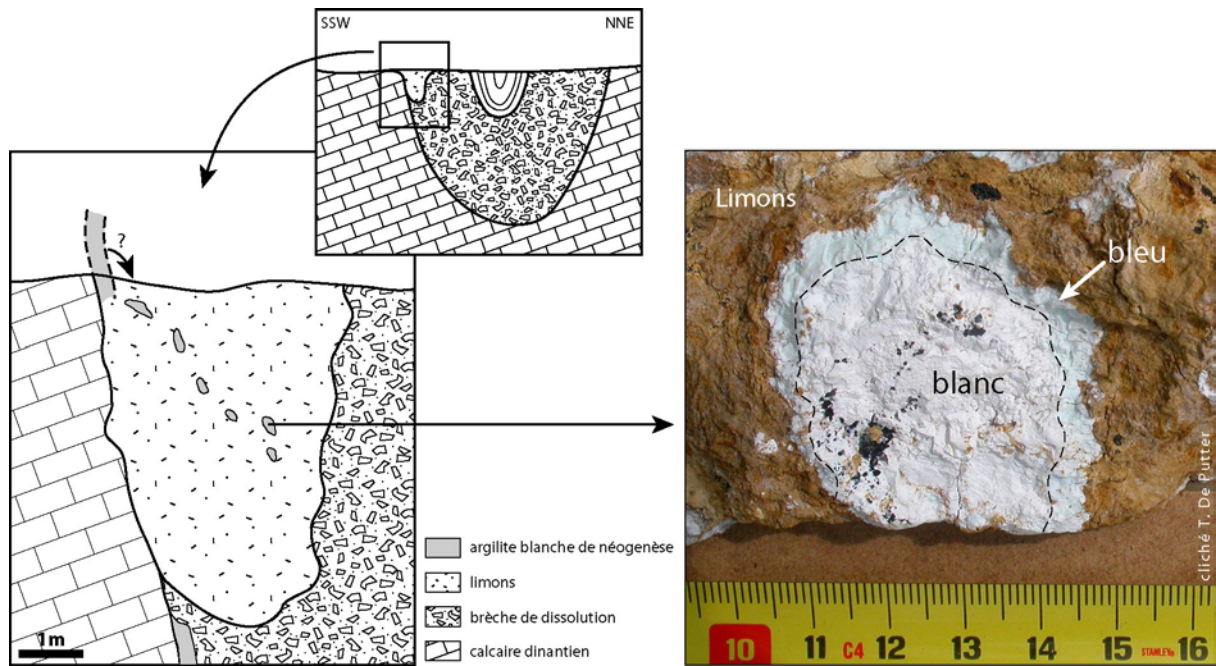


Figure 37 - "Cocarde", formée d'un cœur blanc et d'une périphérie bleutée, échantillonnée dans les limons impliqués en bordure de karst lors d'une réactivation quaternaire. On note la présence de globules noirs dans le cœur blanc.

## 4 Minéralogie

### 4.1 Calcaire encaissant

Les spectres de DRX réalisés sur les échantillons de calcaire viséen montrent la présence de dolomite, de calcite et de quartz, en accord avec les observations pétrologiques.

Par ailleurs, un interbanc argileux situé stratigraphiquement à hauteur de la zone karstifiée a également été analysé en DRX. Outre la présence de quartz et de goethite, la fraction inférieure à 2 µm est composée de :

- ✓ ~50 % d'interstratifié irrégulier illite/smectite de type R3
- ✓ ~20 % de kaolinite
- ✓ ~20 % d'illite
- ✓ ~5 % de chlorite
- ✓ ~5 % d'interstratifié irrégulier illite/smectite de type R0

### 4.2 Pélites namuriennes

La composition minéralogique des pélites est donnée par le Tableau 5. La fraction argileuse est constituée principalement d'illite et d'interstratifiés illite/smectite de type R3. Chlorite, vermiculite et kaolinite sont également présentes, mais généralement en faible quantité.

**Tableau 5 - Minéralogie de la fraction < 2 µm des pélites exprimée en en pourcents. I/S : interstratifiés illite/smectite ; 10-14 : pic très évasé, entre 10 et 14 Å, de faible amplitude non identifiable.**

Échantillons	I/S R3	chlorite	vermiculite	illite	kaolinite	10-14	autres
B16-9	15	5	-	75	5	-	quartz
B16-10	15	-	-	85	-	-	quartz
B16-12	10	traces	35	50	traces	-	quartz
B16-13	15	10	-	60	5	10	quartz

### 4.3 Viséen supérieur (V3c) de Bioul

Les pélites ont une composition minéralogique comparable aux pélites namuriennes précédemment décrites. Les nodules phosphatés de Bioul sont principalement composés de diadochite  $[\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) 6\text{H}_2\text{O}]$  (Figure 38). Il s'agit d'un phosphate et sulfate de fer hydraté (Hatert *et al.*, 2002).

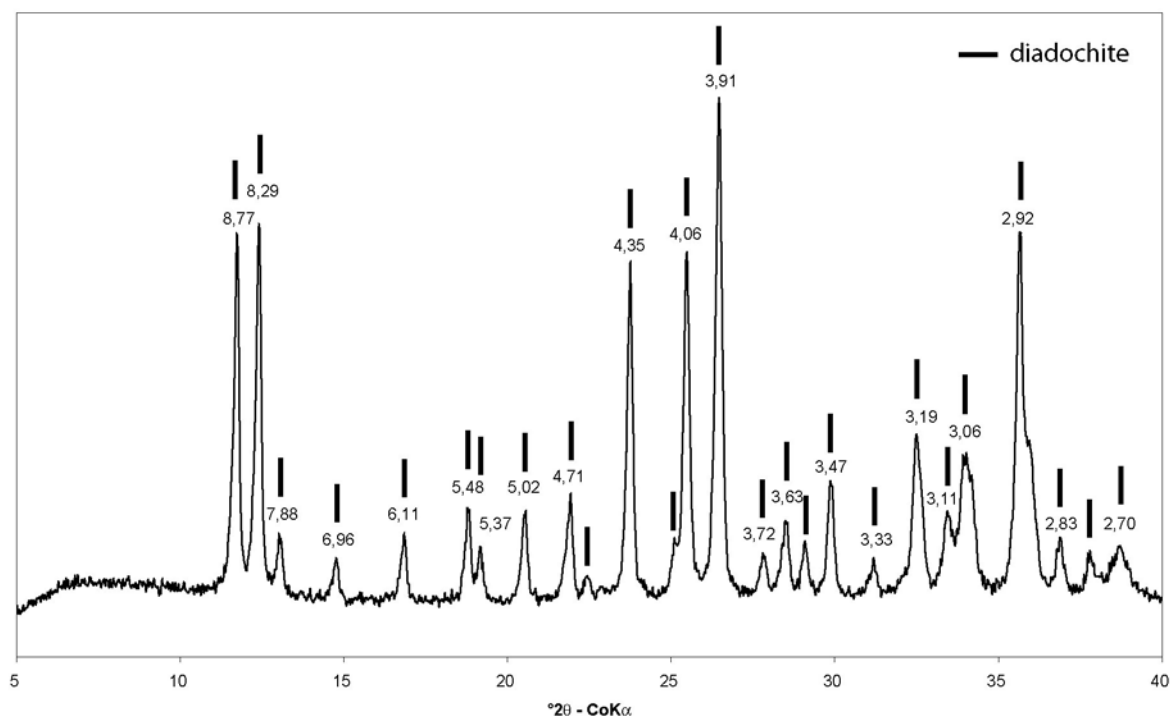


Figure 38 - Diffractogramme de roche totale d'un nodule phosphaté de Bioul. Les valeurs en angströms des réflexions  $d_{hkl}$  sont indiquées au dessus de la courbe.

#### 4.4 Couverture sableuse oligocène

La fraction fine des sables micacés de la couverture oligocène contient de la kaolinite et des smectites. La diffraction des rayons X identifie les grains d'oxydes de fer rouge orangé comme étant de la goethite.

#### 4.5 Brèche de dissolution

La brèche de dissolution comporte des blocs de calcaire semblables à ceux du calcaire encaissant et de pélites gréseuses semblables aux pélites namuriennes sus-jacentes. La matrice argileuse, les masses brun-rouge de delvauxite (?) et les masses jaunes ont fait l'objet d'analyses en DRX.

La matrice argileuse est composée d'illite, de smectite, d'interstratifiés illite/smectite (R0 et R3) et illite/vermiculite. Les proportions respectives de ces minéraux argileux sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Minéralogie de la fraction < 2  $\mu\text{m}$  de la matrice de la brèche exprimée en en pourcents. I/S : interstratifiés illite/smectite ; I/V : interstratifiés illite/vermiculite ; Q : quartz.

Échantillons	smectite	I/S R0	I/S R3	chlorite	I/V	illite	kaolinite	autres
B1-7R	-	-	-	-	-	100	-	Q + goethite (?)
B1-9	30	-	-	-	35	35	-	Q
B1-26	-	5	15	5	10	65	traces	Q
B1-28	-	-	20	5	20	55	traces	Q
B92-5	-	40	-	traces	10	45	5	Q + goethite (?)



Selon Lacroix (1910), et plus récemment Fleischer *et al.* (1980) et Hatert *et al.* (2002), la delvauxite est amorphe, ce que tendrait à confirmer son caractère isotrope en microscopie optique (lumière polarisée). Toutefois, les échantillons de delvauxite de Beez (Figure 31) fournissent des spectres de DRX présentant de larges bandes de diffraction (Figure 39) traduisant plutôt une certaine organisation cristalline.

La delvauxite de Richelle (Belgique) présente également des réflexions en DRX attribuées à de petites cristaux auxiliaires (Van Tassel, 1959a) :

*"[...] La substance est châtain brun, optiquement isotrope ou localement anisotrope avec  $n=1,74$ , non fluorescent et amorphe aux rayons X. [...] Le fer et le phosphate sont les constituants majeurs. Ces propriétés font assimiler ce minéral à de la delvauxite. [...]"*

*La delvauxite de Richelle est, à certains endroits, saupoudrée de petites demi-sphères jaunes, bien individualisées, de 12 à 25  $\mu\text{m}$ . Elles sont dépourvues de fluorescence et accusent une texture finement fibroradiée et ont une densité inférieure à 3,3. Les fibres montrent un allongement optique positif avec le petit indice de réfraction supérieur à 1,600 et le grand indice égal à 1,652. Le minéral est insoluble dans l'eau et dans  $\text{HNO}_3$ , 2N froid. Les réflexions les plus intenses des diagrammes de poudre sont : 4,15, 7,95, 6,86, 4,91, 3,14 et 2,78 Å. En raison de la ténuité et de la rareté relative des demi-sphères il n'a pas été possible de préciser d'autres propriétés et d'identifier la substance."*

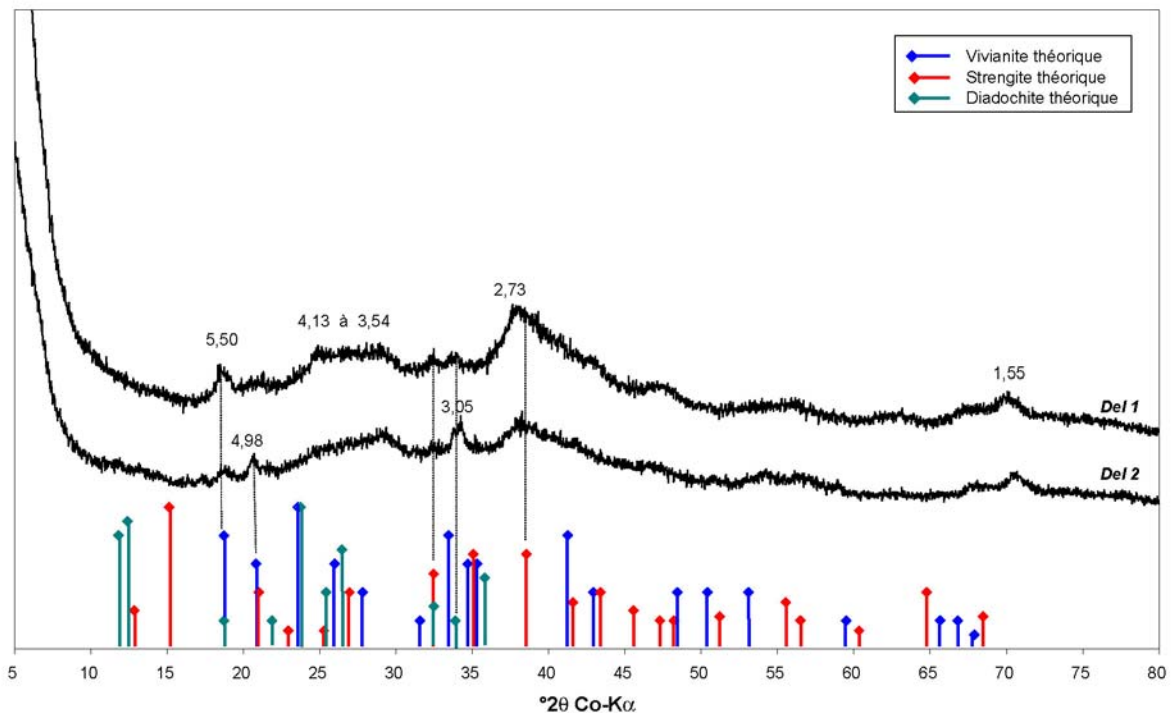


Figure 39 – Diffractogrammes sur roche totale d'échantillons de delvauxite prélevés au sein de la brèche et raies principales des diffractogrammes de référence de la strengite (fiche ASTM 15-513), de la vivianite (fiche ASTM 3-70) et de la diadochite (fiche ASTM 12-209). Les valeurs en angströms des réflexions  $d_{hkl}$  sont indiquées au dessus des courbes.

Dans le cas de Beez, aucun minéral accessoire n'a été observé. Cependant, les bandes situées vers 5,50 et 4,98 Å peuvent correspondre respectivement aux réflexions 111 et 020 de la strengite  $[\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . Les bandes situées vers 3,05 Å et 2,7 Å pourraient, quant à elles, correspondre

respectivement à une réflexion connue pour la diadochite et à la réflexion 041 de la vivianite  $[\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ . Ainsi, la delvauxite de Beez, phosphate de fer probablement amorphe, pourrait présenter des domaines montrant un début d'organisation cristalline en strengite, éventuellement en vivianite, phosphates de fer bien définis, voire en diadochite (phosphate et sulfate de fer).

Le cas de la transformation minérale de la delvauxite en diadochite est connu par "*absorption d'acide sulfurique*" (Cornu, 1909). La réaction inverse peut également se produire "*sous l'action d'eaux chaudes*" (Cesàro, 1897).

Les masses jaunes pulvérulentes (Figure 30) observées au sein de la brèche de dissolution ont également été analysées : elles sont formées d'une association de jarosite  $[\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  et d'illite (Figure 40).

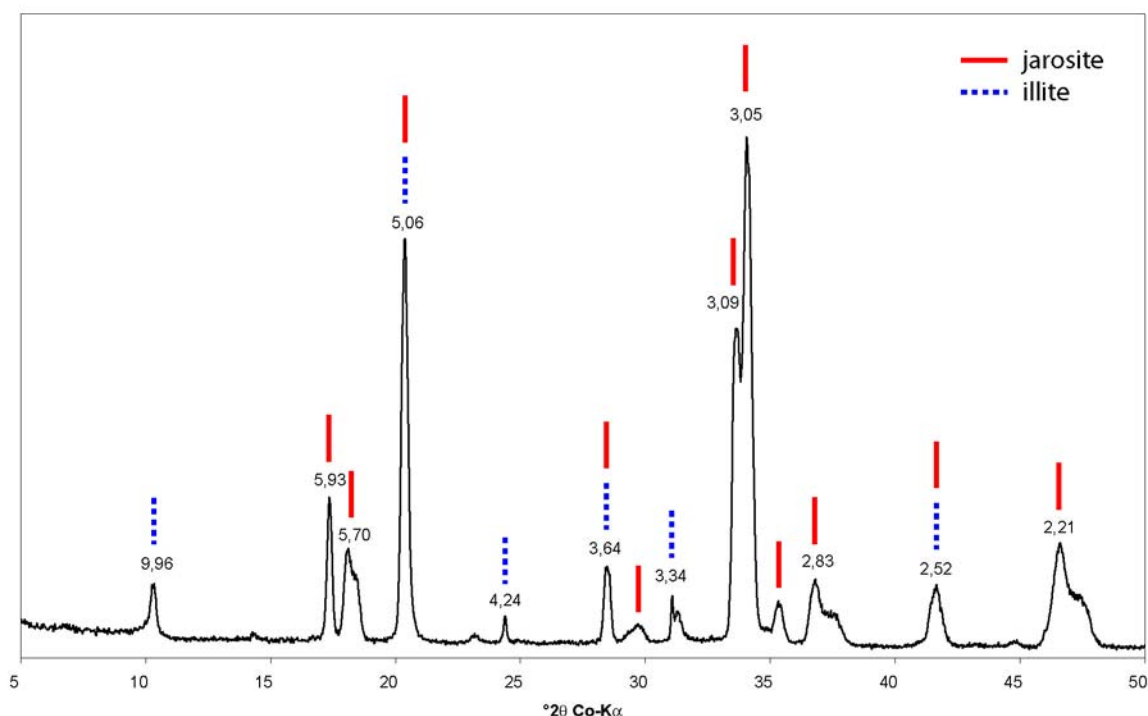


Figure 40 - Diffractogramme sur roche totale d'un échantillon de masse jaune néoformée dans la brèche. Les valeurs en angströms des réflexions  $d_{hkl}$  caractéristiques sont indiquées au dessus de la courbe.

#### 4.6 Filons de sulfures Fe-Pb-Zn

À Beez, les filons sulfurés sont principalement composés de goethite associée à de petites quantités d'illite, de veines de calcites largement cristallisée (cristaux décimétriques) et de nodules de pyrite résiduelle.

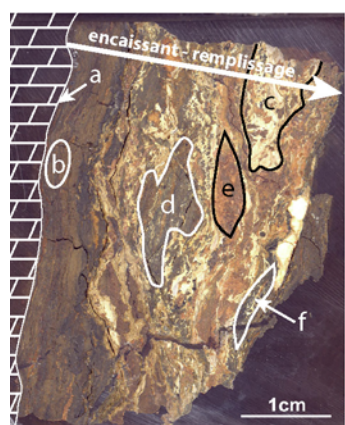
## 4.7 Placage d'oxydes

Les placages d'oxydes sont essentiellement composés de goethite (Figure 41). On note la présence d'un oxyde de manganèse, la lithiophorite  $[Al_{14}Li_6(OH)_{42}Mn^{2+}_3Mn^{4+}_{18}O_{42}]$ , en proportion croissante à mesure que l'on s'éloigne du calcaire encaissant. Les passées de couleur "blanc cassé" (localisation Figure 41) sont riches en illite et quartz. La réflexion 001 de l'illite se présente sous la forme d'un large pic avec des épaulements traduisant son caractère détritique.

Un minéral argileux présentant une réflexion 001 à 7Å est présent en faible quantité. Il s'agit de kaolinite et/ou halloysite, mais la faible quantité de ce minéral n'a pas permis de réaliser le test à la formamide habituellement utilisé pour les différencier.

Enfin, l'échantillon B10-3f, le plus éloigné du contact avec l'encaissant carbonaté, contient de la gibbsite en quantité importante.

Les placages d'oxydes de la poche de sables blancs (Figure 21) présentent une minéralogie différente : ils sont composés de goethite et de lépidocrocite. C'est la seule poche où la lépidocrocite a été détectée.



Echantillons	B10-2	B10-3a	B10-3b	B10-3c	B10-3d	B10-3e	B10-3f
Couleur	-	brun	brun	crème	brun	orangé	N&B
goethite	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
lithiophorite			+	+	+	+	++
gibbsite							+++
dolomite		++					
illite	+		+	++	++	+	+
7Å	+		+	+	+		
quartz	+		+	++		+	

Figure 41 - Minéralogie détaillée des placages d'oxydes.

+ : présent. ++ : abondant. +++ : très abondant. La photographie de l'échantillon B10-3 localise les échantillons a, b,... f. L'échantillon B10-2 a été prélevé à l'emporte-pièce perpendiculairement aux structures (décrites au paragraphe 3.7.1). L'indication "7Å" correspond à de la kaolinite et/ou de l'halloysite. N&B : noir et blanc.

## 4.8 Argilite blanche

### 4.8.1 Argilite cohérente

La diffraction des rayons X de l'argilite blanche (parfois bleue) cohérente a confirmé sa nature halloysitique. On observe plus précisément les deux types d'halloysite : l'halloysite 10 Å et l'halloysite 7 Å, avec cependant une nette prédominance de la forme hydratée à 10 Å avec plus de 90 % des échantillons analysés.

Deux ensembles de diffractogrammes représentatifs de ces deux types d'halloysite sont présentés ci-après. Les diagrammes de diffraction X de l'échantillon B92-4 (Figure 42) montrent la réflexion 001 proche de 7 Å, caractéristique de l'halloysite 7 Å et/ou de la kaolinite. Ces diagrammes montrent également le déplacement de la raie 001 de 7 vers 10 Å, après traitement à la formamide, caractéristique de l'halloysite.



Le diffractogramme de l'échantillon B4-7.2 (Figure 43) montre une réflexion au voisinage de 10 Å, caractéristique de l'halloysite hydratée, ainsi qu'au voisinage de 7 Å, caractéristique de l'halloysite 7 Å et/ou de la kaolinite. Le chauffage à 110°C déplace la réflexion de 10 Å vers 7 Å, puis le traitement à la formamide la ramène à 10 Å.

Les spectres IR sont également présentés sur ces deux figures (Figure 42 et Figure 43). Ils confirment la détermination d'halloysite (*vs* kaolinite). En effet, seules les deux bandes d'absorption correspondant aux liaisons OH typiques de l'halloysite (à  $\sim 3700$  et  $\sim 3620$   $\text{cm}^{-1}$ ) sont visibles (alors que la kaolinite présente deux bandes supplémentaires à  $\sim 3670$  et  $\sim 3655$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Une bande à  $3600$   $\text{cm}^{-1}$  est souvent observée. Elle correspond vraisemblablement à de la silice désorganisée (calcédoine).

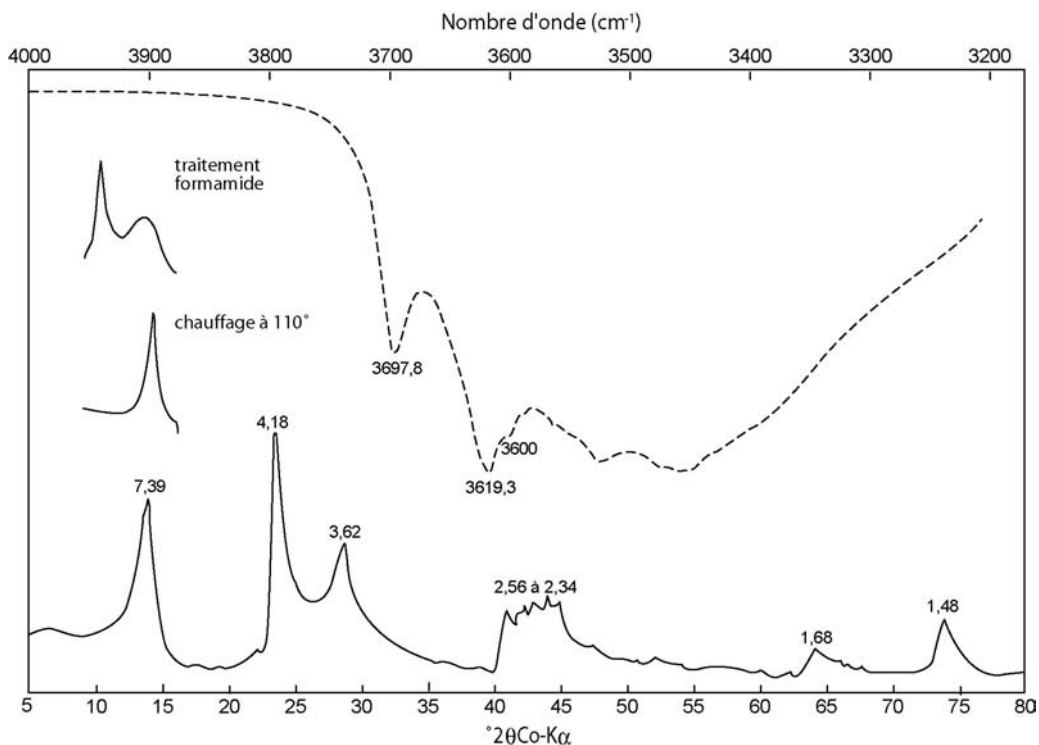


Figure 42 - Diffractogrammes sur roche totale d'un échantillon d'halloysite à 7 Å (B92-4) à l'état ambiant, après chauffage à 110°C et après traitement à la formamide en traits pleins. Spectre IR en pointillés. Les valeurs caractéristiques des réflexions  $d_{hkl}$  et des bandes d'absorption sont indiquées respectivement en angströms et en  $\text{cm}^{-1}$ .

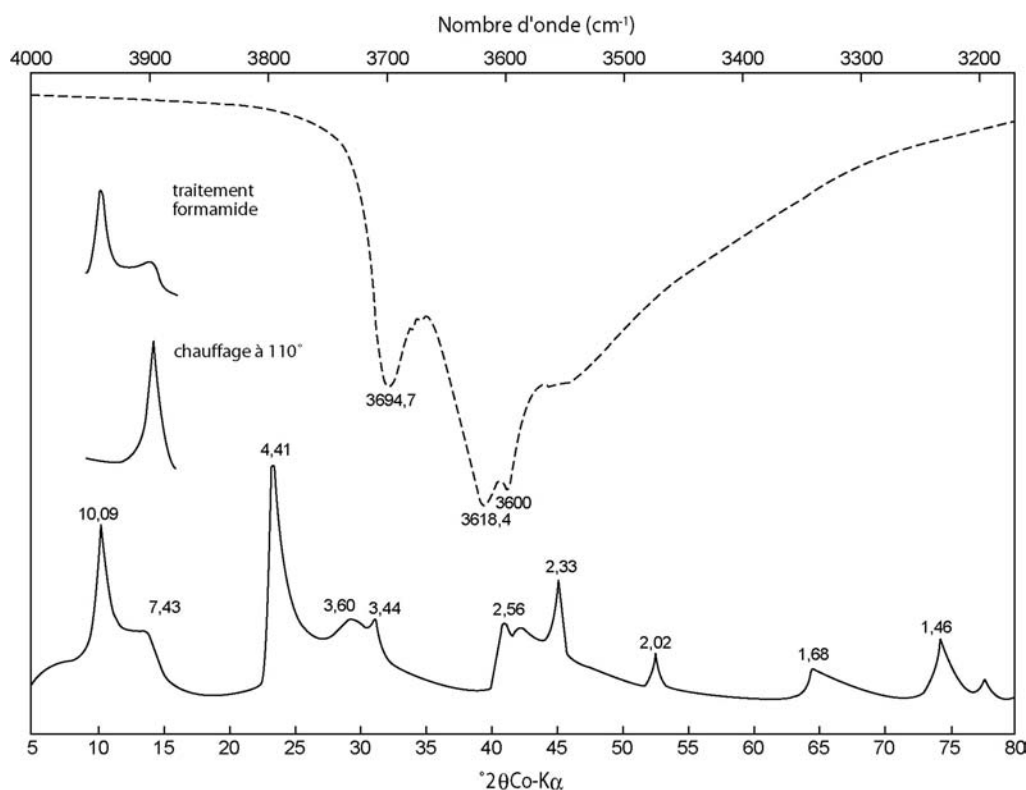


Figure 43 - Diffractogrammes sur roche totale d'un échantillon d'halloysite à 10Å (B4-7.2) à l'état ambiant, après chauffage à 110°C et après traitement à la formamide en traits pleins. Spectre IR en pointillés. Les valeurs caractéristiques des réflexions  $d_{hkl}$  et des bandes d'absorption sont indiquées respectivement en angströms et en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.8.2 Argilite pulvérulente

Les faciès pulvérulents, dont l'échantillon B15-15 est représentatif (Figure 44), sont composés d'une association d'halloysite et de gibbsite. Comme pour les faciès cohérents, l'halloysite est présente sous ses deux formes.

Concernant le cas particulier des cocardes, les analyses DRX indiquent que le pourtour bleu est composé d'halloysite pure (à 10 Å) ; tandis que le cœur blanc est un mélange d'halloysite (10 Å) et de gibbsite.

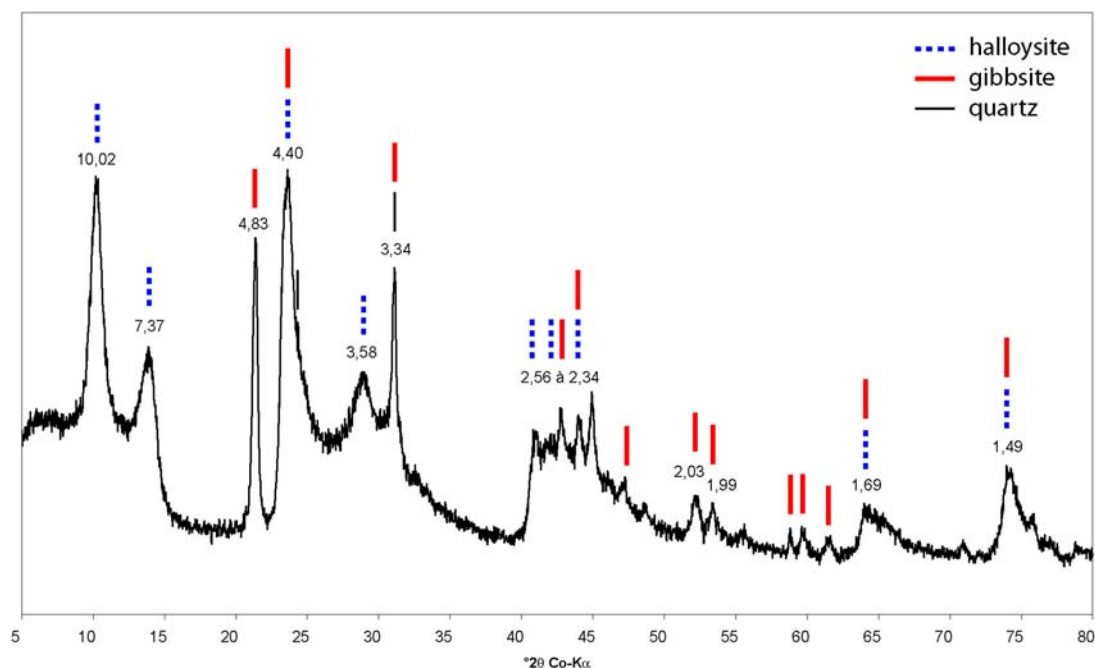


Figure 44 - Diffractogrammes sur roche totale d'un échantillon d'halloysite/gibbsite (B15-15). Les valeurs en angströms des réflexions  $d_{hkl}$  caractéristiques sont indiquées au dessus de la courbe.

#### 4.8.3 Faciès à globules noirs

Un oxyde de manganèse, la lithiophorite, a été décelé dans l'argilite blanche mouchetée de noir, qu'elle soit cohérente ou pulvérulente (diffractogramme Figure 45). Les diffractogrammes correspondants présentent un important fond continu.

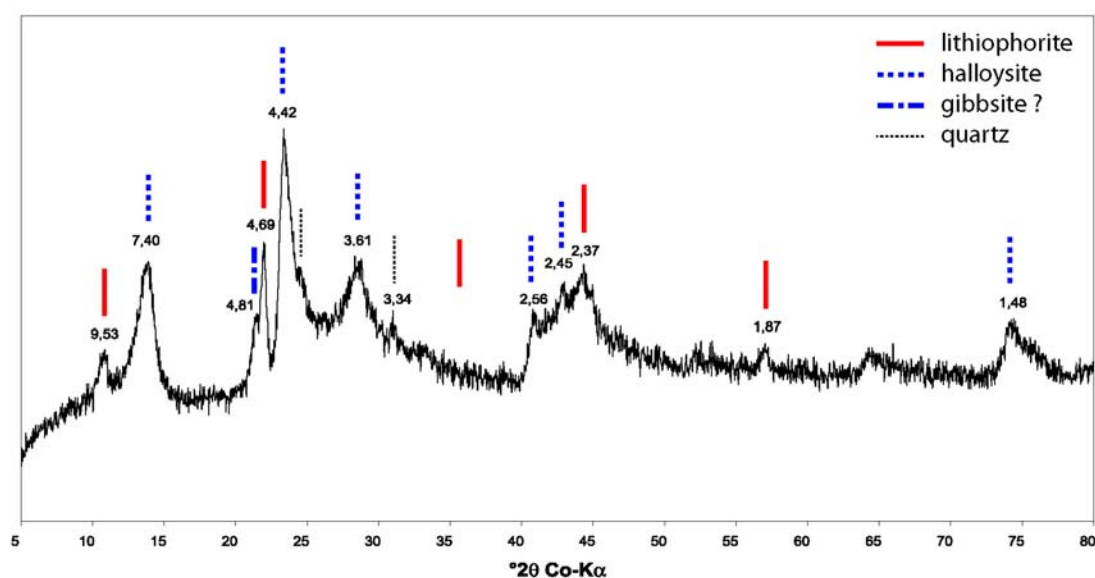


Figure 45 – Diffractogramme sur roche totale de l'échantillon B10-4 correspondant à la masse halloysitique blanche et noire prélevée dans la poche B10 et localisée sur photo en Figure 33. Les valeurs en angströms des réflexions  $d_{hkl}$  caractéristiques sont indiquées au dessus de la courbe.

## 4.8.4 Cristallinité de l'halloysite

La spectroscopie IR a été utilisée comme outil pour l'étude de la cristallinité de l'halloysite. Il s'agit d'une mesure empirique de la perfection structurale de l'halloysite. En 1969, Parker définit un indice de cristallinité de l'halloysite à partir du rapport de l'intensité des bandes d'absorption à  $3700\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$  d'un échantillon chauffé à  $110^\circ\text{C}$ . Ces deux bandes correspondent respectivement aux groupements OH externes, plutôt parallèles au feuillet TO d'halloysite, et aux groupements OH internes, plutôt perpendiculaires au feuillet.

$$\text{Indice de Parker} = A(3700\text{cm}^{-1}) / A(3620\text{cm}^{-1})$$

Parker considère des échantillons chauffés à  $110^\circ\text{C}$  car lorsqu'elle est hydratée, l'halloysite présente une large bande d'absorption entre  $3400$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux molécules d'eau interfoliaires, et une moindre absorption à  $3700\text{ cm}^{-1}$  relativement à la forme déshydratée, reflet des liaisons H entre les groupements OH externes et les molécules d'eau interfoliaires.

Plus l'halloysite est bien cristallisée, plus l'indice de Parker est élevé. Les échantillons d'halloysite pure de Beez ont un indice de Parker compris entre 0,6 et 1,2 (Figure 46).

Nagasawa & Miyazaki (1975) ont étudié 57 échantillons d'halloysite d'âges variés provenant de différents gisements du Japon. Les auteurs mettent en évidence une relation entre l'âge et la cristallinité de l'halloysite. Ils définissent les halloysites "jeunes" comme ayant un indice de Parker compris entre 0,7 et 1,1 et les halloysites "anciennes" compris entre 0,9 et 1,5. Ainsi, la faible valeur de l'indice de Parker pour les halloysites de Beez traduit une cristallinité au mieux moyenne et plaide en faveur d'un âge "jeune", qui ne peut cependant être précisé.

Ces résultats sont à manier avec précaution car la moindre pollution en kaolinite tend à tirer l'indice de Parker vers un pôle kaolinique situé à environ 1,4 (*cf.* kaolin d'Arvor dans le diagramme Figure 46) et "vieillit" ainsi les échantillons. A l'inverse, une contamination en gibbsite, qui présente une bande d'absorption vers  $3620\text{ cm}^{-1}$ , abaisse l'indice de Parker et "rajeunit" les échantillons.

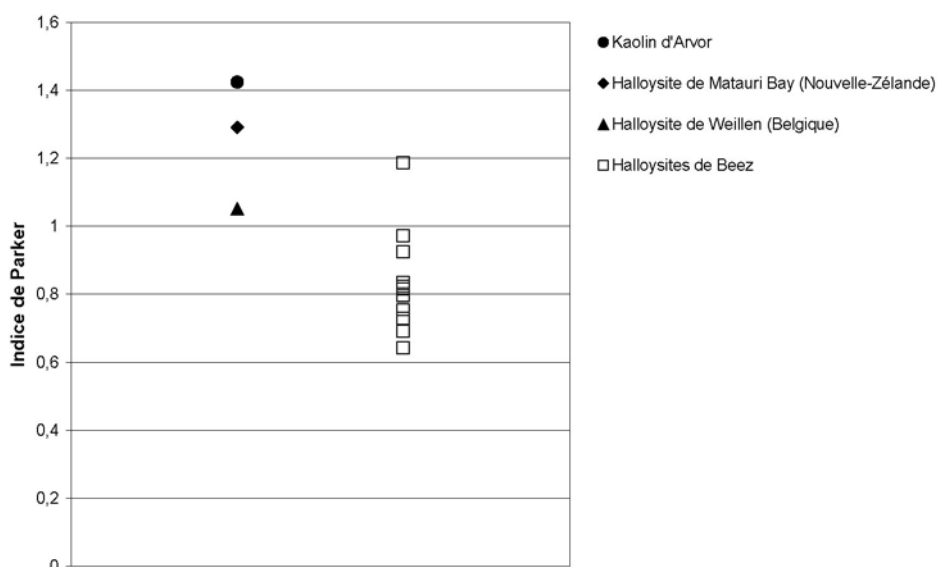


Figure 46 - Indice de Parker d'échantillons d'halloysite de Beez et de quelques halloysites de référence.

#### **4.9 Sables des remplissages karstiques**

Concernant les sables jaunes, outre le quartz, les micas et l'hématite identifiés à la loupe binoculaire, la diffraction aux rayons X réalisée sur la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  indique la présence de kaolinite et de smectite. Elle permet également d'identifier l'oxyde de fer rouge orangé observé à la loupe binoculaire comme étant de la goéthite. En revanche, les sables blancs de la poche B11 (Figure 21) ne contiennent, eux, ni goéthite, ni smectite.

#### **4.10 Limons des remplissages karstiques**

Les limons argileux jaunâtres impliqués en bordure de poche karstique (Figure 24) sont composés de quartz, d'illite et de kaolinite et de smectites.

## 5 Observations microscopiques

Les roches néoformées ont été étudiées au MEB et au MET afin de compléter l'identification des minéraux et d'en observer les structures.

### 5.1 microfaciès des néoformations

#### 5.1.1 *Argilite blanche*

Des lames minces de masses halloysitiques prélevées dans deux karsts à remplissage de type "brèche" (B6 et B8) ont été réalisées après induration. L'observation de ces lames minces au MEB a mis en évidence différents microfaciès d'halloysite :

- ✓ un microfaciès (1) vermiforme où l'halloysite dessine des circonvolutions (Figure 47 A et B partie droite).
- ✓ un microfaciès (2) en "dentelles" situé le plus souvent en bordure interne (Figure 47 B partie gauche et C) et parfois au cœur (Figure 47 D) des masses halloysitiques homogènes et vermiformes. Ces "dentelles" sont constituées de filaments à composition d'halloysite qui semblent orientés perpendiculairement aux bords des masses.
- ✓ un microfaciès (3) "bréchiq" (Figure 47 E partie centre) constitué d'éléments à composition d'halloysite en forme de "lanières" de taille variée
- ✓ un microfaciès (4) dendritique présentant de petits amas ( $\varnothing < 30 \mu\text{m}$ ) aux intersections filamenteuses (Figure 47 F).
- ✓ un microfaciès (5) de masses homogènes (Figure 47 G). Ces masses montrent parfois des variations de teinte en électrons rétrodiffusés dessinant un "réseau" (Figure 48). L'observation à fort grandissement (x2000) montre que ces masses homogènes à grande échelle sont finement piquetées et que les différentes teintes sont liées à la porosité correspondante (Figure 49 : plus elle est importante, plus la plage d'halloysite apparaît sombre).

Certaines masses halloysitiques présentent des encroûtements clairs en électrons rétrodiffusés, le plus souvent fracturés (Figure 47 C). Un liseré plus clair apparaît parfois en bordure interne des masses (Figure 47 D).

Par ailleurs, quelques passées de grains de quartz fracturés ont également été observées en remplissage de porosité. Ils sont accompagnés de quelques grains brillants et irréguliers (Figure 47 H).

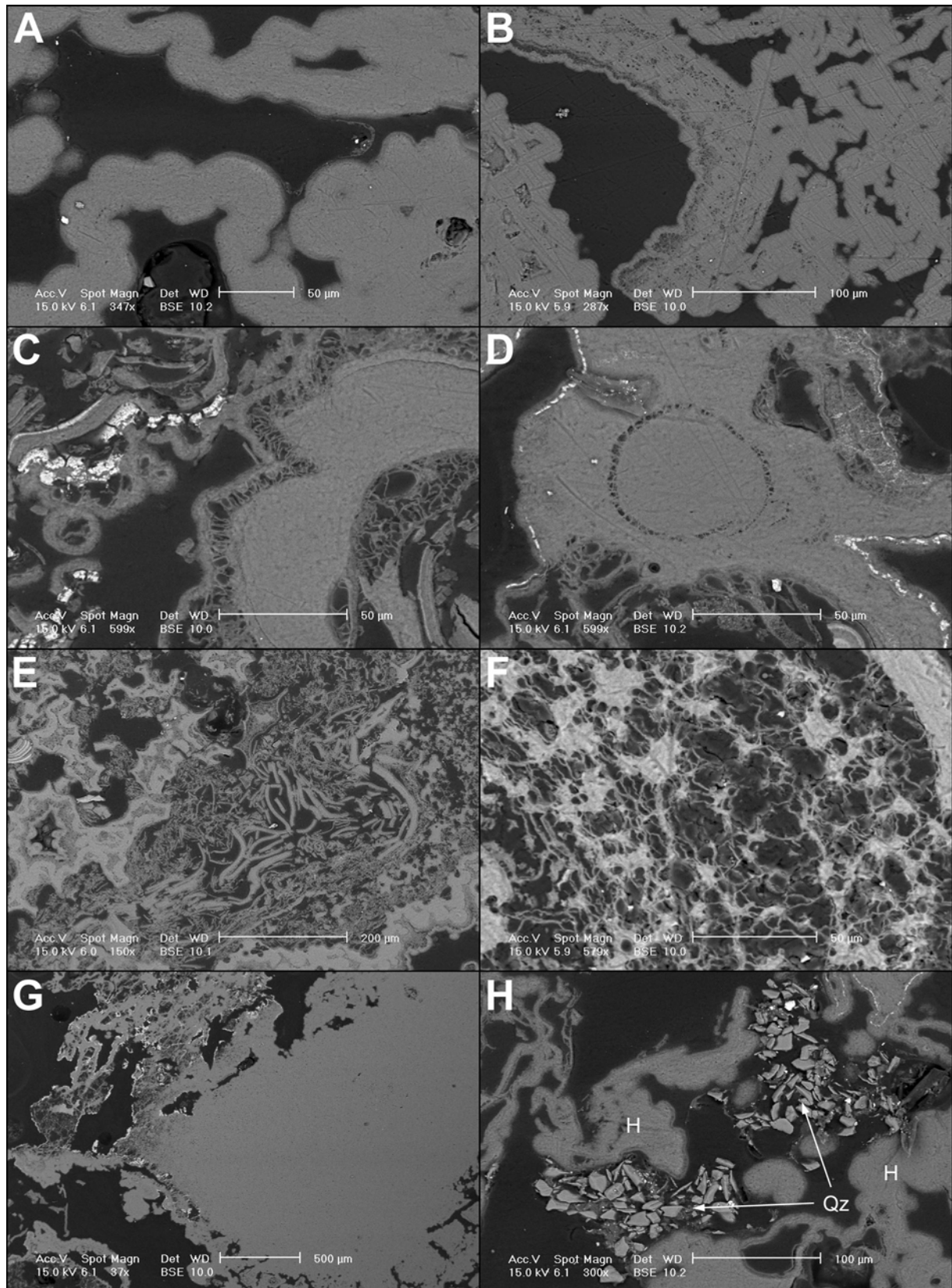


Figure 47 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) de lames minces d'échantillon d'halloysite. A : faciès vermiforme. B : faciès vermiforme à droite et "en dentelles" à gauche. C : faciès "en dentelles" D : "dentelles" soulignant une fente de retrait (synérèse) au sein d'une masse d'halloysite. E : faciès "bréchiq" au centre de l'image. F : faciès dendritique. G : masse homogène à grande échelle. H : grains de quartz fragmentés (Qz) et quelques grains brillants en remplissage de porosité d'halloysite (H) vermiforme.

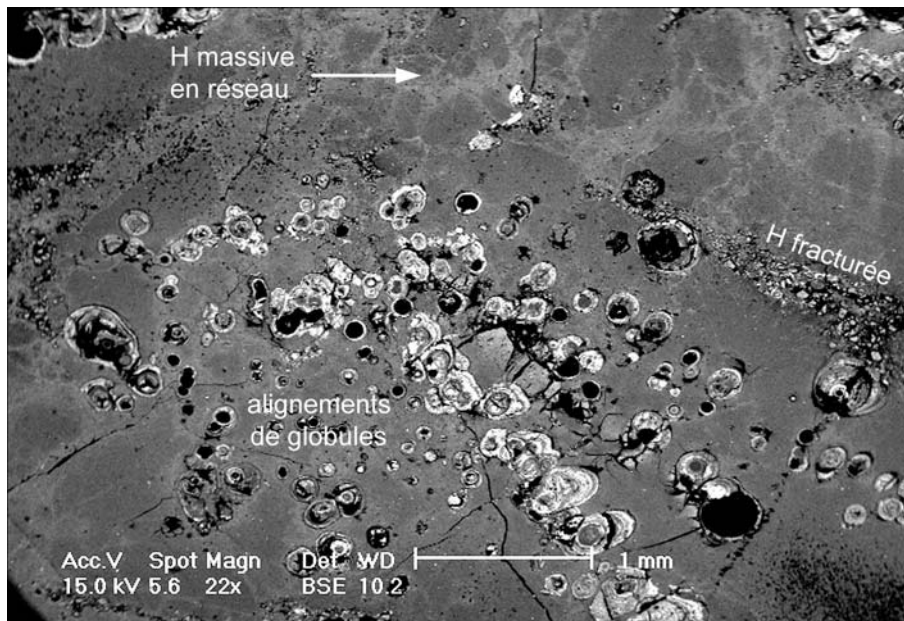


Figure 48 - Variations de teintes en électrons rétrodiffusés des plages d'halloysite formant un "réseau" dans les échantillons à globules noirs. Les contrastes de cette image ont été accentués afin de faire ressortir ce "réseau".

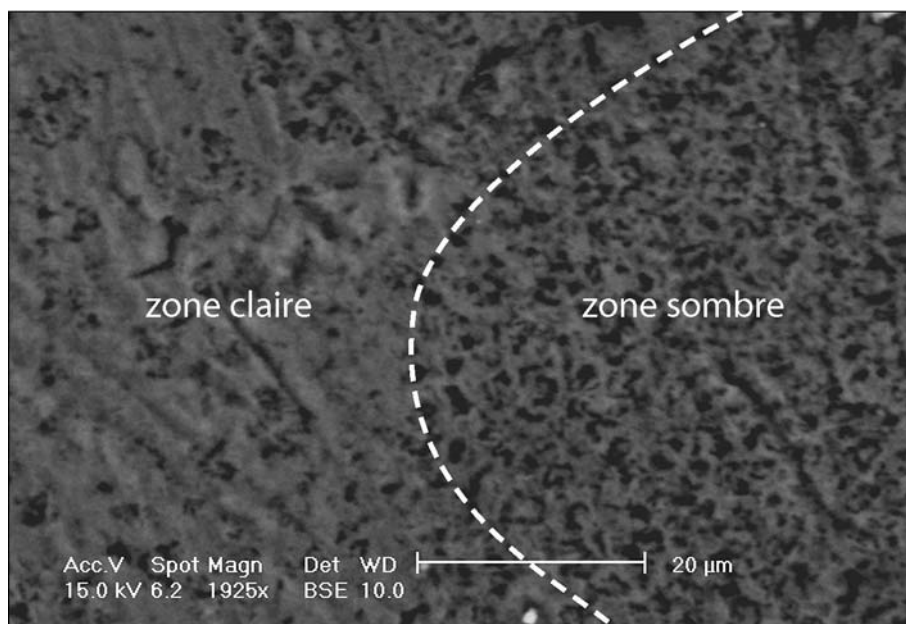


Figure 49 – Détail des zones claires et sombres du "réseau" d'halloysite. Plus la porosité est importante, plus l'halloysite apparaît sombre. Les sillons d'orientation NW-SE sont des artefacts dus à la préparation de la lame mince.

Les veinules de globules noirs de lithiophorite (*cf.* paragraphe 4.8), recoupant les masses halloysitiques ont également été observées en microscopie électronique. Les lames minces livrent des structures fibroradiées avec une alternance de lamines concentriques claires et sombres (Figure 50). Ces globules sont parfois contigus et forment alors des amas botryïdaux (Figure 50 B). En outre, on observe parfois des demi-globules ou des amas présentant un bord franc. Ces bords francs correspondent à des surfaces de nucléation, ce qui nécessite la création de surfaces accessibles. Pourtant la fracturation du support halloysitique n'a pu se faire à l'état solide car les fractures ne sont visibles qu'au contact des globules tandis que leur prolongement au sein de



l'halloysite est indécélable, comme suturé. Une hypothèse serait d'envisager la fracturation de gels précurseurs de l'halloysite. L'"effacement" des fractures aurait alors lieu lors de la cristallisation des gels.

Par ailleurs, les échantillons observés au MET montrent des voiles de lithiophorite ayant une structure typique de "papier froissé" (Figure 51) déjà décrits par Quantin *et al.* (2001). Les arêtes de ces voiles permettent de visualiser leur structure feuilletée (Figure 51 B).

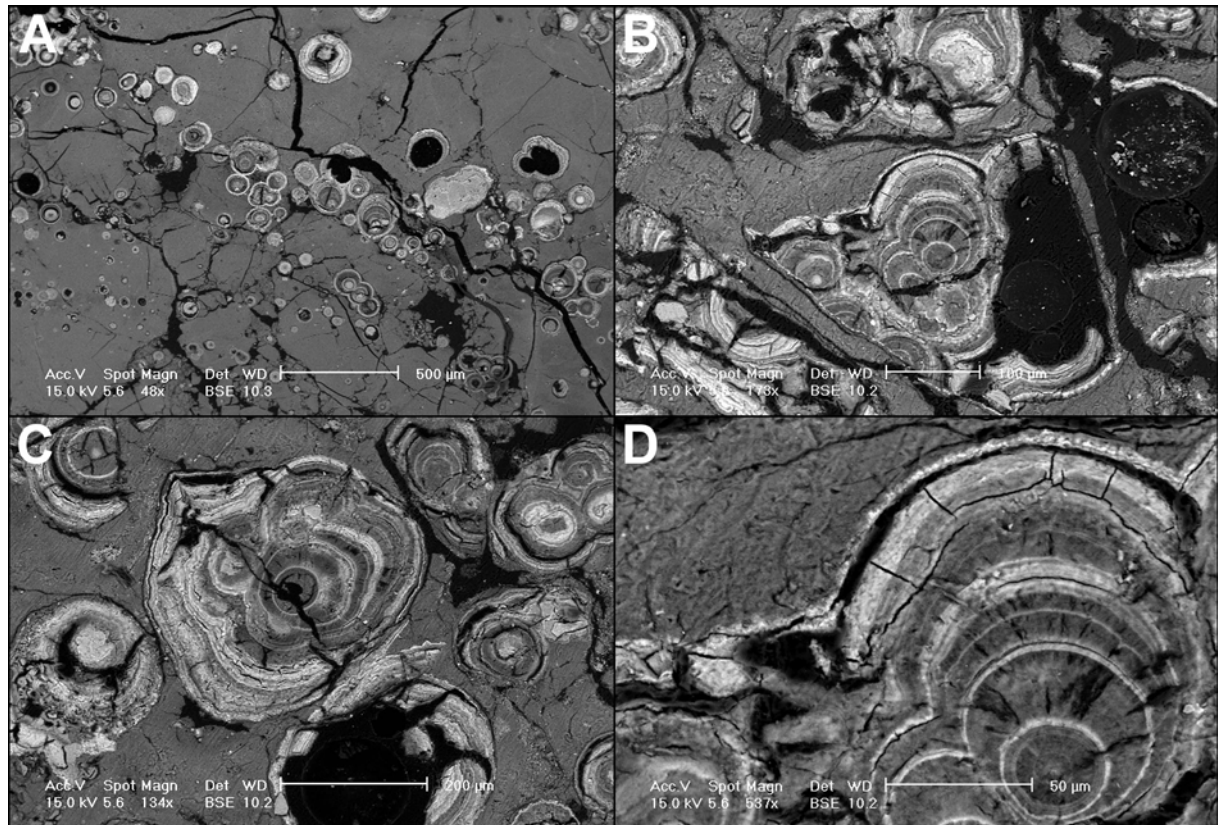


Figure 50 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) des globules noirs présents dans l'halloysite. A : alignement de globules. B : amas de globules présentant un bord franc correspondant à une surface de nucléation. C et D : détails des structures concentriques des globules. Certains globules sont incomplets. L'absence de cœur est vraisemblablement due à l'abrasion mécanique développée lors de la réalisation des lames minces.

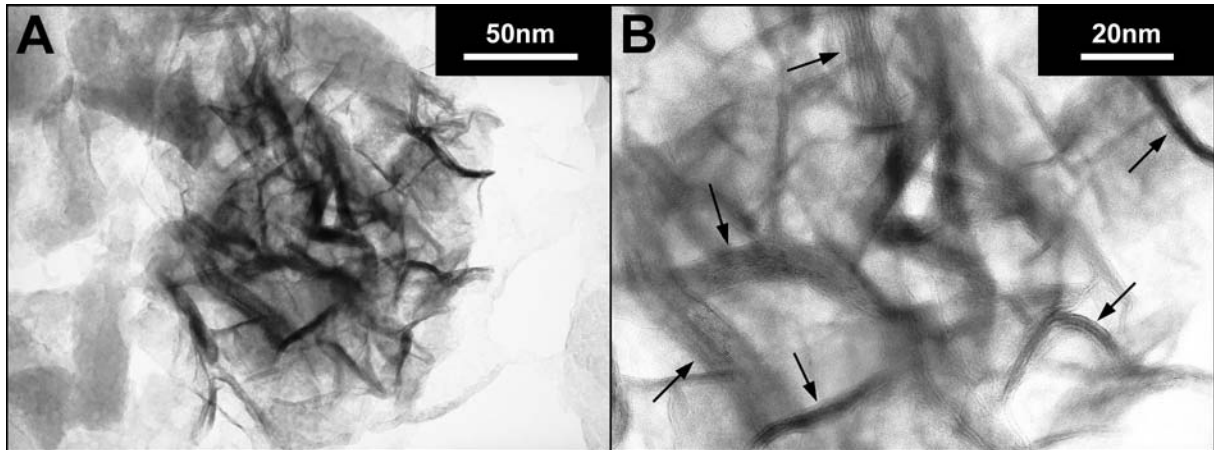


Figure 51 – Vues au MET d'un voile de lithiophorite présentant l'allure en "papier froissé". B : détail de l'image A permettant d'observer les plans cristallographiques au niveau des arêtes.

Les cassures fraîches d'halloysite exposent au MEB le microfaciès tubulaire typique de l'halloysite (Figure 52). Les tubes ne sont bien visibles qu'à la faveur de fractures ou cupules d'arrachement (Figure 52 D).

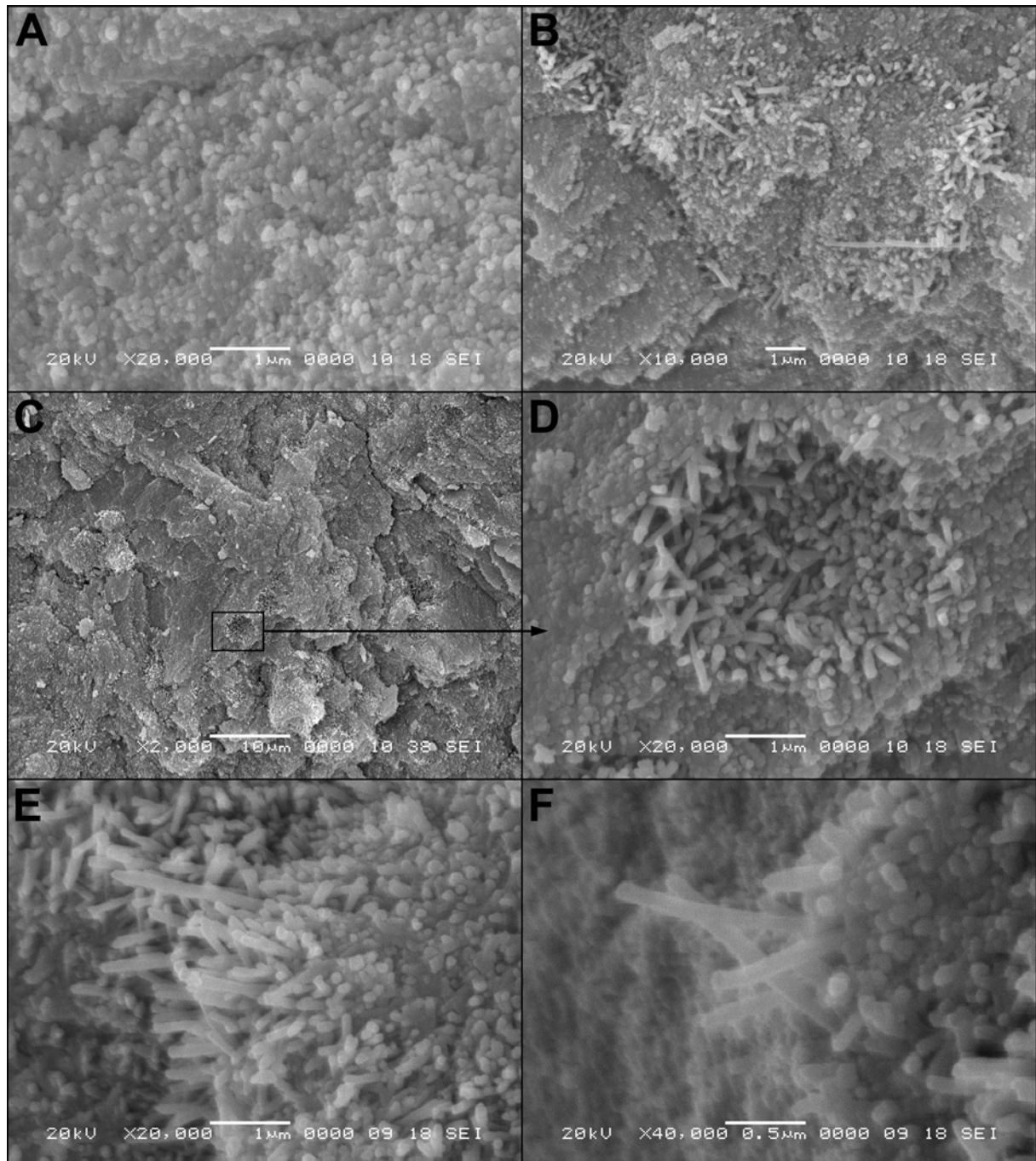


Figure 52 - Vues au MEB (électrons secondaires) de cassures fraîches d'échantillons d'halloysite. A : tubes parallèles entre eux vus de dessus. B : tubes visibles dans des fractures. C et D : tubes visibles dans une cavité. E et F : vues de détail.

L'observation d'échantillons d'halloysite au MET a confirmé que le microfaciès dominant est le faciès tubulaire (Figure 53 A et B). Seules les "cocardes" halloysitiques, décrites au paragraphe 3.7.2, présentent un microfaciès globulaire nettement dominant (Figure 53 C et D).

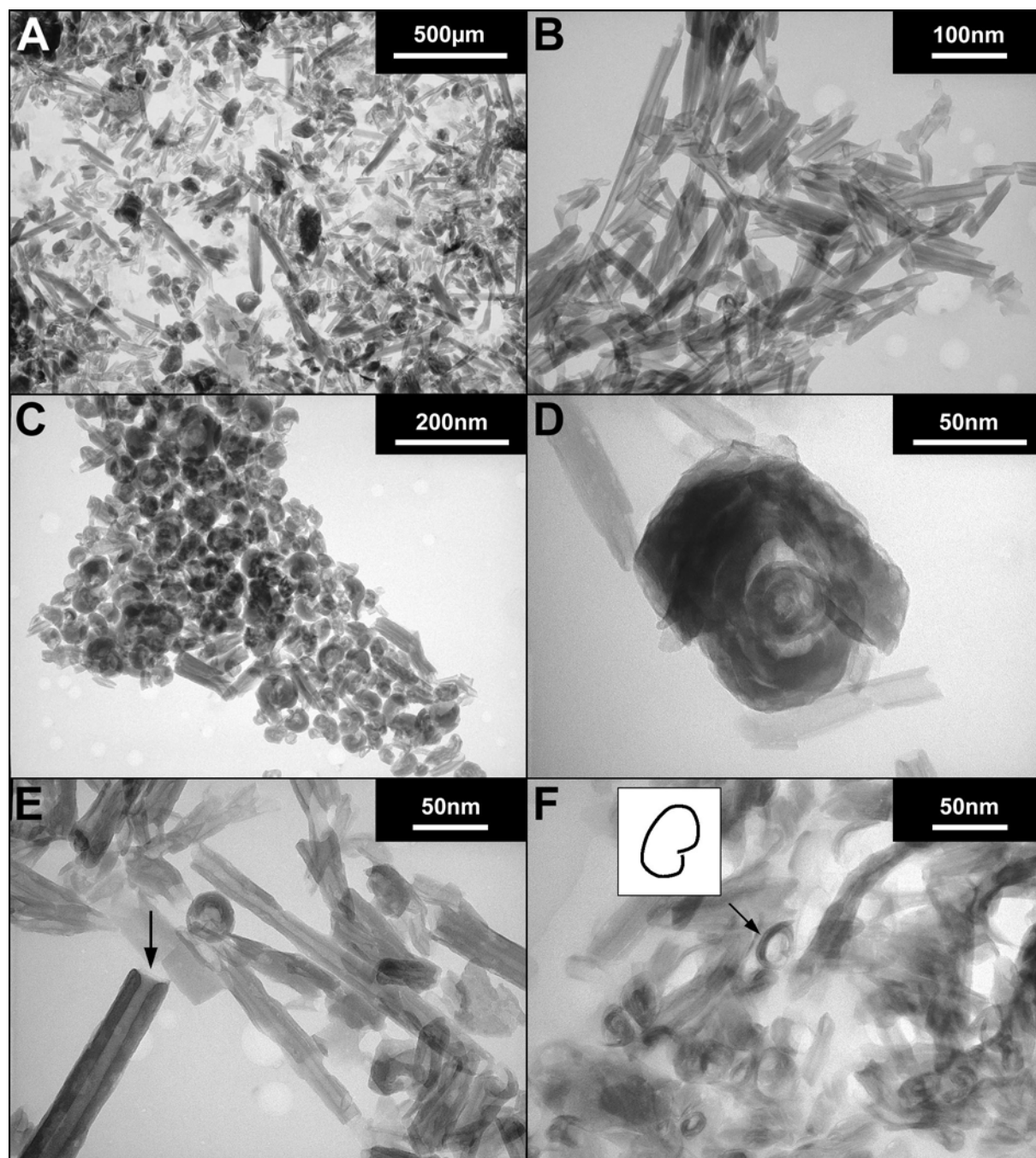


Figure 53 – Vues au MET d'échantillons d'halloysite. A et B : microfaciès à tubes dominants. C : microfaciès à sphéroïdes dominants. D : Détail d'un sphéroïde. E : vue montrant les bords francs d'un copeau d'halloysite. F : coupe transversale au microtome soulignant la structure en copeau.

Des observations fines apportent quelques précisions concernant la structure en "tube". En effet, si l'enroulement de feuillets d'halloysite est indiscutable, la géométrie obtenue est loin de la perfection cylindrique suggérée par la dénomination "tube".

Au MET, les images en champ clair sont formées par le faisceau transmis et le matériel apparaît de couleur sombre. Le niveau de gris de ces images dépend de l'épaisseur de matériel traversé par le faisceau d'électrons, de la densité de ce matériel, ainsi que de l'orientation cristalline locale.

L'halloysite est un matériau relativement homogène (structure la plus simple des phyllosilicates, sans autres cations ni lacunes) et c'est principalement le paramètre "épaisseur de matériel traversé" qui contrôle le niveau de gris de l'image.

Si les cristaux d'halloysite étaient des tubes parfaits, l'image MET obtenue correspondrait à celle de la Figure 54 A. Or les images d'halloysite généralement observées, du type de celles de la Figure 54 B, suggèrent plutôt un enroulement imparfait du feuillet donnant une géométrie "en copeau". Sur les échantillons de Beez, les bords francs des copeaux d'halloysite sont nettement visibles (notamment en Figure 53 E) et la géométrie en copeau est par ailleurs confirmée par l'observation de coupes réalisées au microtome (Figure 53 F).

Si la dénomination "faciès tubulaire" est tout de même utilisée par la suite dans ce manuscrit, il convient de garder à l'esprit cette structure en copeaux.

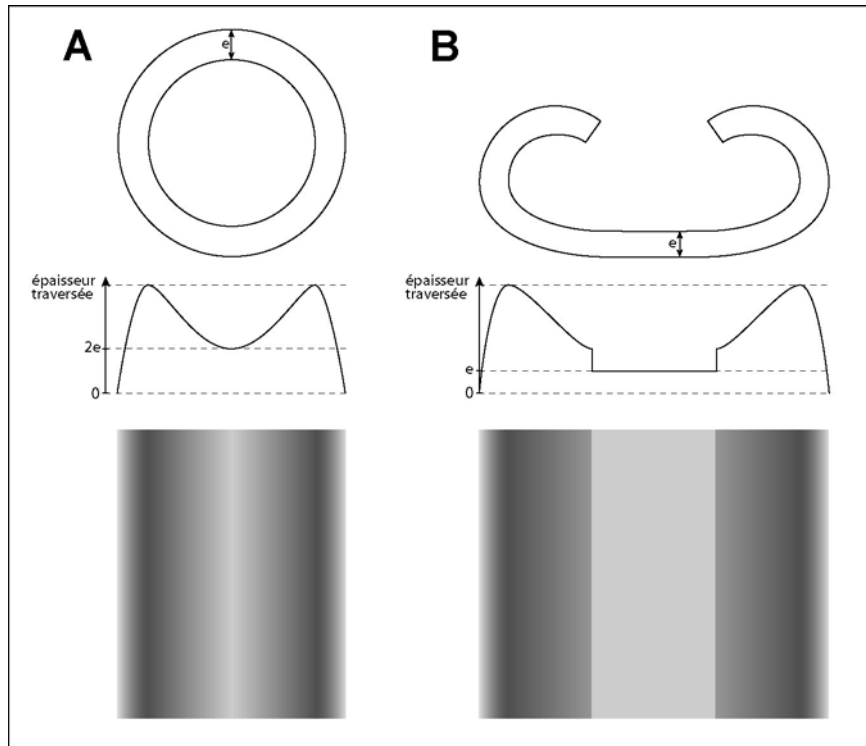


Figure 54 - Synthèse d'images MET en champs clair de deux géométries cristallines d'un matériau homogène (l'épaisseur de matériel traversé étant ici le seul paramètre contrôlant le niveau de gris de l'image). L'épaisseur "e" est ici exagérée par rapport à l'épaisseur des feuillets d'halloysite.

Cinq échantillons ont par ailleurs fait l'objet d'une étude statistique afin d'étudier les dimensions des copeaux d'halloysite. Leur longueur peut atteindre  $5 \mu\text{m}$  et leur diamètre  $0,25 \mu\text{m}$ , bien qu'ils mesurent généralement  $0,5 \mu\text{m}$  pour un diamètre de  $0,05 \mu\text{m}$  (Figure 55 et Tableau 7). Leur croissance semble se faire selon un rapport longueur/largeur de  $\sim 10$ .

Les sphéroïdes quant à eux ont une forme ellipsoïdique dont le rapport entre le grand et le petit axe est de  $\sim 0,6$  (Figure 56). Ils mesurent communément de  $0,05$  à  $0,2 \mu\text{m}$ , bien que certains spécimens atteignent  $0,3$  à  $0,35 \mu\text{m}$ .

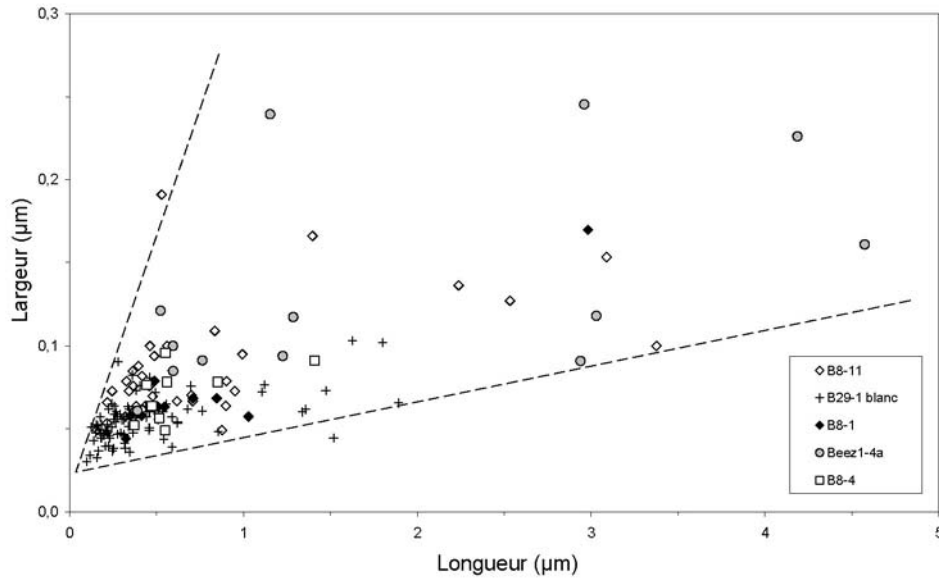


Figure 55 - Dimensions des copeaux d'halloysite de cinq échantillons de Beez.

Tableau 7 - Dimensions moyennes des copeaux d'halloysite de cinq échantillons de Beez.

Echantillon	Longueur L Moyenne (µm)	Largeur l Moyenne (nm)	Rapport L/l moyen
B8-1	0,79	70	10,77
B8-4	0,64	70	8,94
B8-11	0,80	90	9,32
B29-1 blanc	0,44	60	7,88
Beez1-4a	1,86	130	13,84

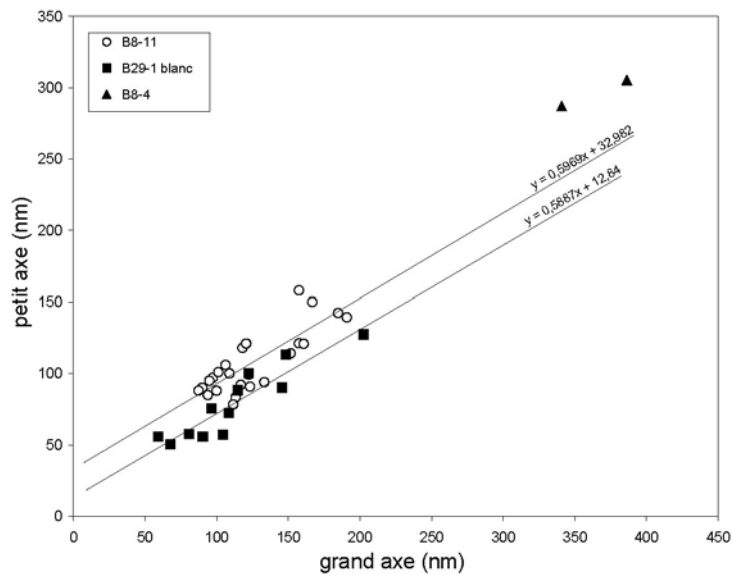


Figure 56 - Dimensions des sphérules d'halloysite de Beez.

Quelques rares plaquettes de kaolinite ont été observées au MET dans certains échantillons d'halloysite (Figure 57). Elles sont généralement émoussées, ce qui laisse à penser qu'elles ne sont pas néogénétiques.

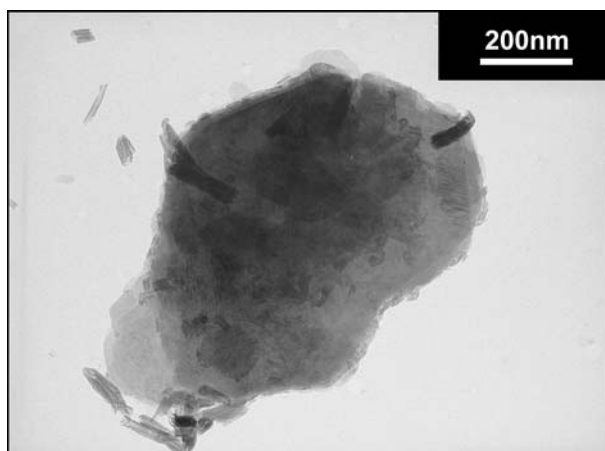


Figure 57 - Vue au MET de plaquettes de kaolinite observées dans les échantillons d'argilite blanche.

#### 5.1.2 Placages d'oxydes de fer

Des lames minces ont été réalisées perpendiculairement aux structures des placages d'oxydes (Figure 33), selon un plan "encaissant-remplissage". La goethite, principal constituant de ces placages, se présente sous différentes formes. On distingue des masses de cristaux aciculaires (Figure 58 A et B) témoignant d'une croissance libre et rapide ainsi que des plages homogènes. Ces dernières se présentent sous forme de zones lenticulaires à cavités micrométriques résultant du lessivage de minéraux préexistants (Figure 59). La porosité de ces zones lenticulaires peut atteindre 60%.

L'étude de la géométrie des cavités (Figure 60) permet d'identifier des formes typiques de cristaux de gypse, notamment des formes à pinacoïdes (p) et des formes en "nœud papillon" (np : deux lentilles de gypse accolées), ainsi que des rhomboèdres. Ces rhomboèdres sont de mêmes dimensions que les cristaux de dolomite formant le calcaire V2b (paragraphe 3.1). Ce calcaire dolomitique se désagrège en sable dolomitique aux parois des karsts. Il est donc probable que la goethite ait cimenté ces rhomboèdres "libres".

Des alignements de cristaux aux formes automorphes ont également été observés (Figure 58 C et D). Leur géométrie est celle de la magnétite (Arbey, communication personnelle). Ces cristaux soulignent une passée de globules à structures concentriques (Figure 58 E et F). Ces globules paraissent constitués de voiles et correspondent probablement à la lithiophorite identifiée en DRX (Figure 41). Ils existent également isolés au sein des masses goethitiques.

On observe par ailleurs des veinules remplies de plaquettes d'illite et de grains de quartz détritiques (Figure 58 G et H). Il s'agit probablement de l'accumulation des insolubles du calcaire encaissant.



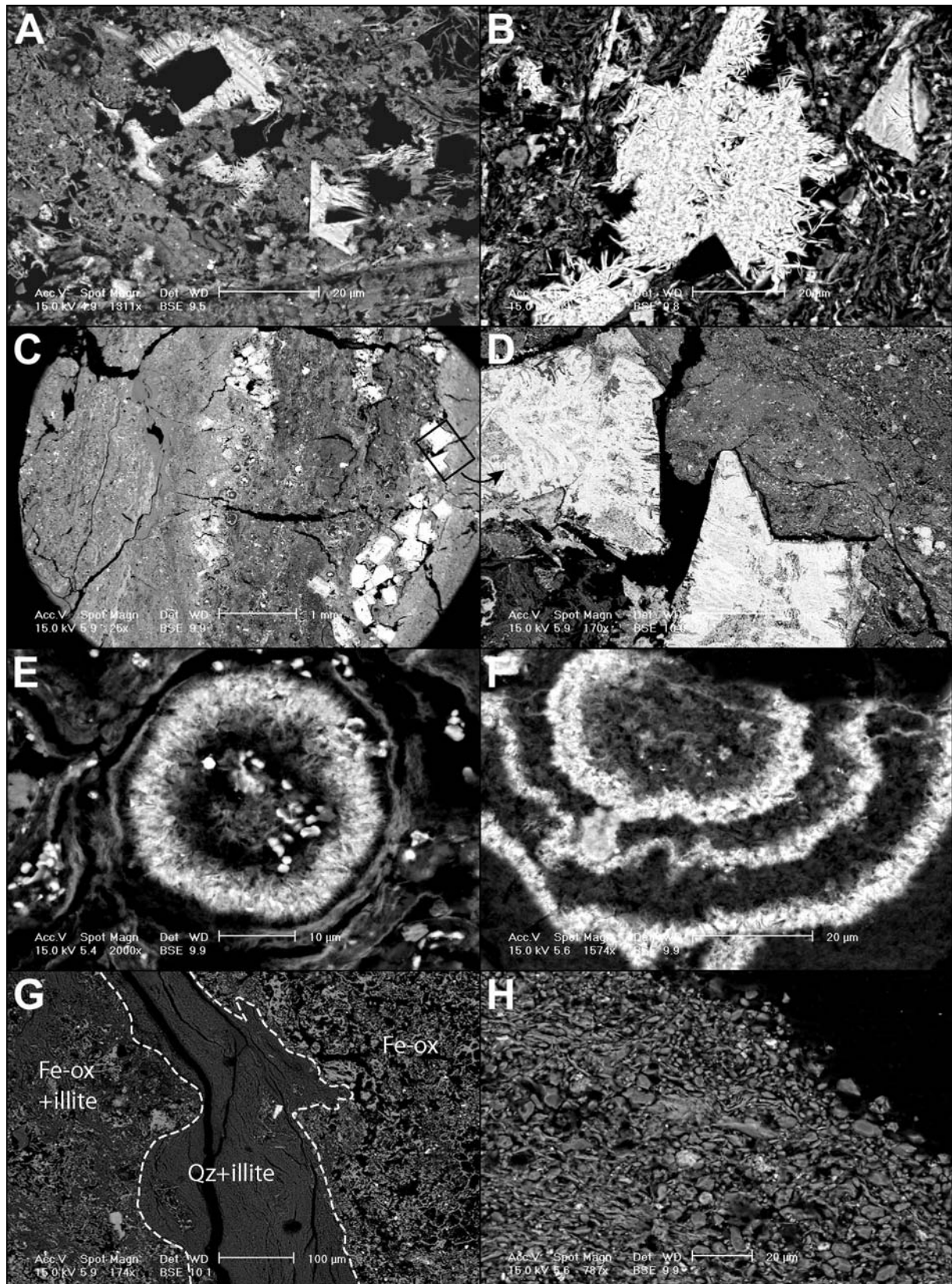


Figure 58 – Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) des placages d'oxydes. A et B : cristaux aciculaires de goéthite. C et D : cristaux de magnétite ? (vue générale et détail). E et F : globules de lithiophorite. G et H : veinules de grains de quartz et de plaquettes d'illite détritiques. Qz : quartz. Fe-ox : oxyde de fer.

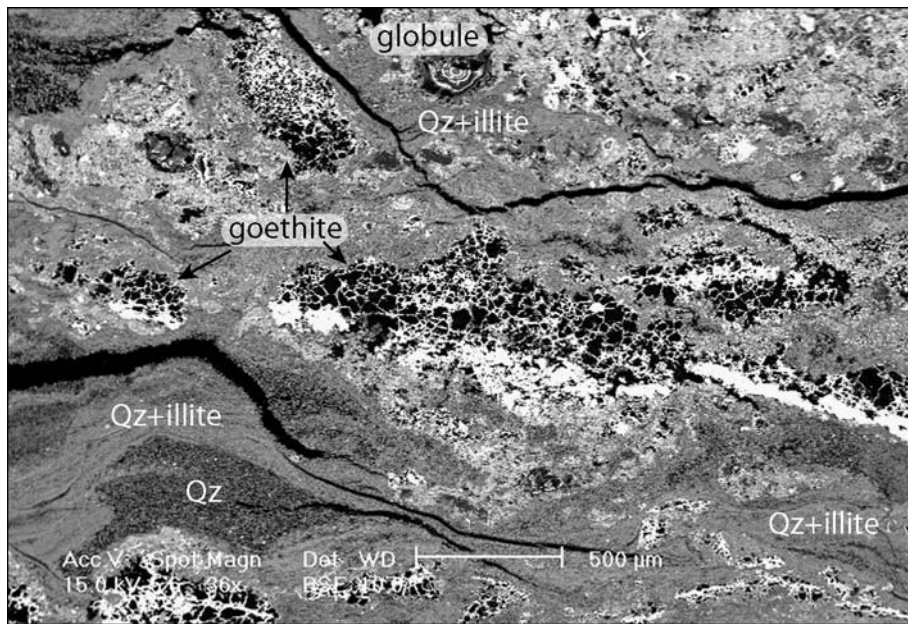


Figure 59 – Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) de zones lenticulaires de goéthite à moulagés de cristaux de gypse et de dolomite. Ces zones se présentent en alternance avec des passées de grains de quartz et illite détritiques. On note la présence d'un globule en remplissage de la porosité en haut de l'image. Une image de détail de ce globule est présentée en Figure 58 (image F). Qz : quartz.

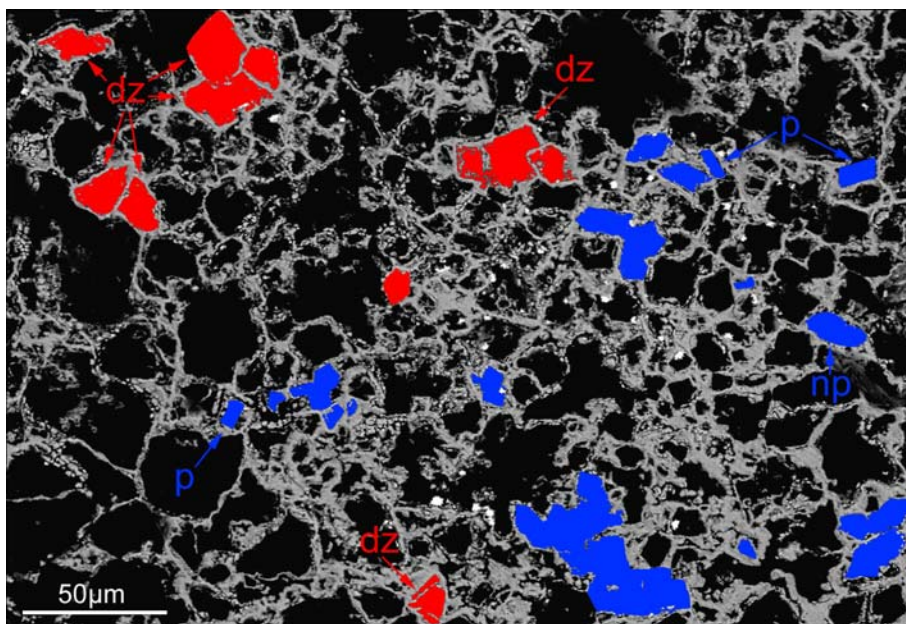


Figure 60 – Interprétation par analyse d'image d'une vue au MEB (électrons rétrodiffusés) du "réseau" de goéthite. L'étude géométrique des cavités suggère des fantômes de dolomite (en rouge) et de gypse (en bleu). En rouge : fantômes de dolomite. En bleu : fantômes de gypse. dz : rhomboèdres de dolomite zonée. p : pinacoïdes de gypse. np : gypse en figure "nœud papillon" (deux lentilles accolées).

Enfin, de petits grains de minéraux accessoires (Figure 61 A et B) ont été observés dans les cavités des zones lenticulaires (Figure 59 et Figure 60) à fantômes de gypse et de dolomite ainsi que dans la porosité résiduelle des masses halloysitiques (Figure 61 C et D). Il s'agit de cristaux aciculaires formant des éventails de l'ordre du micromètre (Figure 61 B). Ces cristallisations peuvent former un placage continu tapissant les cavités (Figure 61 C). Moins fréquemment, ces



minéraux remplissent finement la porosité résiduelle sans développer de forme cristalline identifiable (Figure 61 E et F).

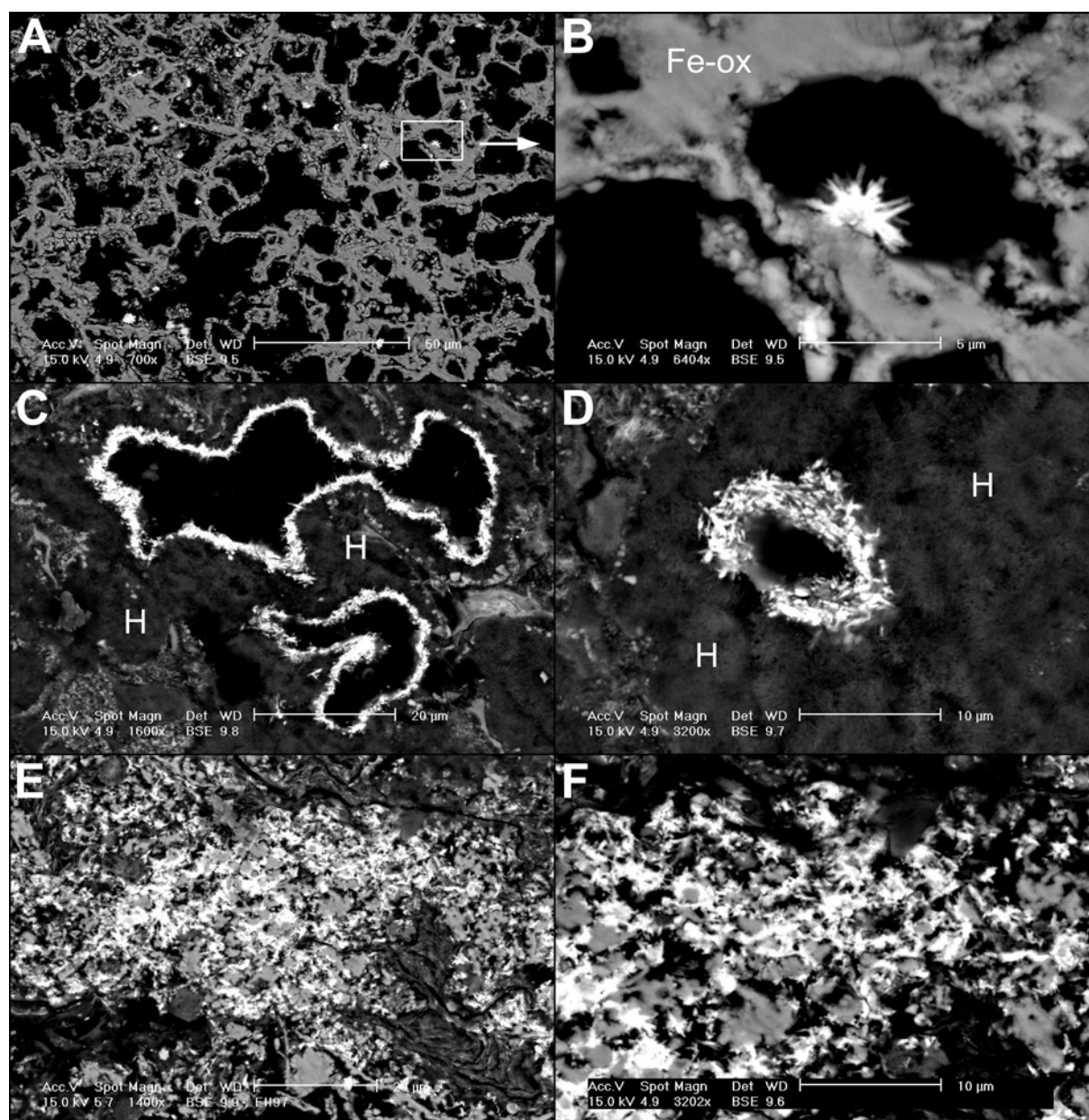


Figure 61 – Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) de minéraux accessoires. A et B : éventails dans les cavités du réseau de goéthite (Fe-ox). C et D : placages continu tapissant la porosité résiduelle des masses halloysitiques. E et F : fin remplissage de la porosité par ces mêmes minéraux. H : halloysite.

Les diverses observations ont été regroupées sur le transect MEB de la Figure 62. Au contact de l'encaissant carbonaté, on remarque que les lamines visibles macroscopiquement (paragraphe 3.7.1) correspondent à une alternance de niveaux de goéthite et de niveaux de globules soulignés localement par un alignement de cristaux de magnétite (?). En revanche, la limite entre placage d'oxydes et masses blanches halloysitiques semble moins nette. On observe en effet, une limite très contournée voire un passage progressif de l'un à l'autre.



## 6 Analyses chimiques

### 6.1 Analyses chimiques de roches totales

Des analyses chimiques des éléments majeurs (Tableau 8), éléments traces (Tableau 10) et Terres Rares (TR en Tableau 10) ont été réalisées sur 33 échantillons de roche totale :

- ✓ 3 échantillons de calcaire viséen
- ✓ 2 échantillons de pélites namuriennes
- ✓ 2 échantillons de pélites du Viséen supérieur (V3c) de Bioul
- ✓ 2 échantillons de nodules phosphatés du Viséen supérieur (V3c) de Bioul
- ✓ 1 échantillon de glauconite campanienne
- ✓ 1 échantillon d'oxyde de fer des filons de sulfures Fe-Pb-Zn
- ✓ 9 échantillons de placages d'oxydes de fer
- ✓ 10 échantillons de masses halloysitiques
- ✓ 2 échantillons de delvauxite
- ✓ 1 échantillon de masse jaune à jarosite

Les niveaux viséo-namuriens de Bioul sont ici analysés car ils constituent les précurseurs de la brèche de dissolution (*cf.* introduction du paragraphe 3).

### 6.2 Calcaires viséens

Les calcaires dolomitiques viséens contiennent environ 50% de CaO et jusqu'à 11% de MgO (Tableau 8). Quelques traces de silice, d'alumine et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont par ailleurs été dosées. Les rapports Th/U mesurés sont très faibles (Th/U < 0,15) (Tableau 10).

### 6.3 Pélites namuriennes

Les analyses chimiques traduisent le caractère gréseux des pélites namuriennes, puisqu'elles contiennent entre 55 et 82 % de silice (Tableau 8). Les teneurs en alumine varient de 10 à 23 %. Ces fortes variations sont à relier aux teneurs en argiles. Les échantillons contiennent également quelques pourcents de K<sub>2</sub>O ainsi que de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO et Na<sub>2</sub>O respectivement liés aux proportions en illite et smectite observées en DRX.

En outre, les rapports Th/U sont relativement élevés (compris entre 2,3 et 3,9) (Tableau 10).

### 6.4 Niveaux du Viséen supérieur de Bioul

Les pélites de Bioul sont riches en silice (80 à 90 %). Elles contiennent de 3,5 à 5,8 % d'alumine ainsi que quelques pourcents de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO et Na<sub>2</sub>O liés à la présence d'argiles (Tableau 8).

Les nodules phosphatés (~15% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) de Bioul sont également sulfatés (~12% de SO<sub>3</sub>) et contiennent ~35% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hormis la silice, pouvant atteindre 11%, et l'alumine, environ 2,5%, les teneurs des autres éléments majeurs sont très faibles (< 1%). Du point de vue des éléments traces, ces nodules phosphatés présentent une teneur remarquable en vanadium de près de 1100 ppm. L'association de vanadium aux phosphates de fer est connue. Jorissen (1879) montre que de faibles quantités de vanadium et d'arsenic peuvent se substituer au phosphore dans la delvauxite.

Les rapports Th/U (Tableau 10) des échantillons de pélites et de nodules de phosphates disponibles ici sont faibles (compris entre 0,13 et 0,75). Cependant, la prospection radiométrique

autoportée a mis en évidence une zone d'anomalies uranifères dans ces niveaux du V3c, où les teneurs en uranium peuvent atteindre ~80 ppm, abaissant ainsi le rapport Th/U à ~0,01 (Ndziba, 1980 ; Charlet *et al.*, 1985) et qui sont par ailleurs bien connues en diagraphies où elles marquent la base du Silésien du nord-ouest européen.

*"Ces anomalies sont en relation avec une sédimentation de type chimique ou biochimique (bancs phosphatés, abondance de matière organique, organismes à test siliceux, ...) dont la composante détritique est absente. La phosphatogenèse joue un rôle important dans la concentration d'uranium bien qu'il n'y ait pas de corrélation complète entre ces deux constituants."*

*Charlet et al. (1985)*

#### 6.4.1 Glauconitite campanienne

L'échantillon de glauconitite est constitué d'environ 77% de silice et contient environ 6% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau 8). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O, associés dans la glauconite, sont présents chacun à hauteur de 2,5%. Cette glauconitite contient par ailleurs 1,26 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de nombreuses traces, ce qui n'est pas rare en base de transgression. En outre, le rapport Th/U est de 0,88 (Tableau 10).

#### 6.4.2 Oxydes de fer des filons de sulfures Fe-Pb-Zn

Un filon, dont la connexion avec une poche karstique a pu être observée de façon continue, a fait l'objet d'un échantillonnage. L'échantillon B30-4 est représentatif des masses d'oxydes de fer, contenant des nodules pyriteux, présentes en alternance avec des veines de calcite largement cristallisée (Figure 15). Il est composé de 73,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relatifs à la goethite identifiée en DRX, et ne contient que quelques pourcents de silice et d'alumine. Les teneurs en Pb et en Zn sont importantes, respectivement 12 500 ppm et 4 000 ppm (Tableau 10). Le rapport Th/U (Tableau 10) est de 0,7.

#### 6.4.3 Placages d'oxydes

L'échantillon B10-2 a été prélevé à l'emporte-pièce perpendiculairement aux structures des placages de l'affleurement présenté en Figure 33. Son analyse chimique peut ainsi être considérée comme représentative de la composition moyenne des placages d'oxydes. L'analyse (Tableau 8) indique qu'il s'agit d'oxydes de fer (~22% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de manganèse (~6,6% de MnO), riches en silice et en alumine (respectivement ~32,5% et ~14,4%). Il contient également quelques pourcents de K<sub>2</sub>O, contenu dans l'illite, de CaO et de MgO, résultant probablement d'une pollution par le sable dolomitique contigu lors de l'échantillonnage, et de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On note également la concentration de métaux de transition (V, Cr, Co, Ni, Cu et Zn), dont la teneur totale est de 2,18% (Tableau 10). Ces métaux de transition sont probablement concentrés par les oxydes de manganèse. Les placages d'oxydes présentent également de fortes teneurs en Y (~2800 ppm) et en Terres Rares (TR), plus particulièrement les TR légères (La → Gd), dont la teneur totale peut atteindre 22 000 ppm (Tableau 10). Le rapport Th/U est relativement faible (Th/U = 0,20).

Par ailleurs l'échantillon B10-3 a fait l'objet d'un échantillonnage détaillé présenté en Figure 41 (B10-3a à B10-3f). L'analyse chimique est en accord avec l'étude minéralogique et localise les oxydes de fer et de manganèse dans les zones brunes et orangées (<67% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 13% de MnO) et l'illite et le quartz dans les zones blanc-crème (40% de silice, 20% d'alumine et 2,5% de



K<sub>2</sub>O). Les zones noires et blanches à gibbsite et lithiophorite présentent une teneur d'environ 46% en alumine et 5% en MnO.

#### 6.4.4 Argilite blanche

L'argilite blanche cohérente réalise des teneurs en silice et alumine comprises entre 30 et 50% (Tableau 8). Les rapports molaires SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondants, compris entre 1,9 et 2,15, sont voisins de ceux de l'halloysite. Les échantillons contiennent quelques traces de fer de manière générale et jusqu'à 4% de MnO pour les échantillons à veinules de globules noirs. On remarque, par ailleurs, un enrichissement en métaux de transition (quelques milliers de ppm de Co, Ni, Cu et Zn ; Tableau 10) de ces échantillons à globules par rapport aux échantillons blancs. Il semble donc que les globules noirs de lithiophorite concentrent les métaux de transition.

Les rapports Th/U sont très variables. Ils sont compris entre 0,01 et 0,68 pour les échantillons d'halloysite "purs" et entre 0,01 et 1,11 pour les échantillons à oxydes de manganèse et de fer.

L'échantillon BEEZ 2-2a a été prélevé dans un cœur pulvérulent de "cocarde", dont l'analyse DRX a montré qu'il s'agit d'halloysite et de gibbsite. La présence de gibbsite [Al(OH)<sub>3</sub>] augmente la teneur en alumine (~44 %) par rapport aux faciès d'halloysite cohérente, abaissant ainsi le rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 0,46. Ce mélange "halloysite-gibbsite" contient ~1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de faibles teneurs (< 1 %) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et SO<sub>3</sub>.

#### 6.4.5 Delvauxite et jarosite de la brèche

Les analyses chimiques des masses rouges présentes au sein de la brèche (paragraphe 3.5 et 4.5) confirment la détermination macroscopique de delvauxite. Il s'agit en effet de phosphate de fer (~16% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ~53% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contenant jusqu'à 5% de CaO et des traces de silice, d'alumine, MgO et de SO<sub>3</sub> en accord avec les différentes formules empiriques publiées :

- ✓ [Ca Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup>(PO<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> 4-6 H<sub>2</sub>O] (Hatert *et al.*, 2002)
- ✓ [(Ca,Mg)(Fe<sup>3+</sup>,Al)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> 4-5,5 H<sub>2</sub>O] (Fleischer *et al.*, 1980)
- ✓ [Ca<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 8(Fe,Al)(OH)<sub>3</sub> 22 H<sub>2</sub>O] (Lacroix, 1910)

En outre, cette delvauxite contient des traces d'arsenic et de vanadium (respectivement jusqu'à ~200 ppm et ~100 ppm), en accord avec les observations de Jorissen (1879) sur la delvauxite de Visé (Belgique), ainsi que de Sr, Ba, Pb et U (Tableau 10). Le rapport Th/U est pratiquement nul en raison à la fois des faibles teneurs en Th (<1 ppm) et des fortes teneurs en U (jusqu'à ~180 ppm). Les échantillons apparaissent très pauvres en Terres Rares (quelques ppm au total).

Les masses jaunes de jarosite [KFe<sub>3</sub><sup>3+</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>] et d'illite (*cf.* diffractogramme Figure 40) échantillonnées au sein de la brèche de dissolution présentent des teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O de 42,5% et 4,5% (Tableau 8). La teneur en sodium (Na<sub>2</sub>O~2 %) indique vraisemblablement la présence de natrojarosite [NaFe<sub>3</sub><sup>3+</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]. Les teneurs de silice et alumine sont de 6,5% et 2,5%. On note également la présence de ~1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ainsi que des teneur importantes en Pb, Sr et Ba (respectivement environ 6 200, 1 300 et 1 100 ppm). Le rapport Th/U est de 1,27.

Tableau 8 - Composition chimique exprimée en pourcents d'oxydes (éléments majeurs) des roches des cryptokarsts de Beez et rapports molaires SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PF : perte au feu. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection. N.D. : non déterminé. N&B : noir et blanc.

Echantillon	Nature	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PF	Total	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>B17-3</b>	calcaire v2b	0,86	0,24	< L.D.	< L.D.	0,49	55,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	N.D.	43,27	99,87	6,08
<b>B17-5</b>	calcaire v2b	0,68	0,17	0,11	< L.D.	11,04	42,33	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	N.D.	45,18	99,51	6,79
<b>B14</b>	calcaire v2b	2,44	0,27	< L.D.	< L.D.	1,06	52,89	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	N.D.	42,75	99,41	15,34
<b>B16-9</b>	pélites Nm	82,28	10,02	0,62	< L.D.	0,46	0,18	0,25	2,00	0,67	0,10	<0,03	3,25	99,83	13,94
<b>B16-13</b>	pélites Nm	55,29	23,07	5,49	0,04	2,20	0,33	0,38	4,36	0,89	0,16	0,15	7,65	100,01	4,07
<b>BIOUL B</b>	pélites Bioul	80,56	5,86	0,93	< L.D.	0,29	3,67	0,42	1,00	0,17	2,52	N.D.	4,74	100,16	23,33
<b>BIOUL D</b>	pélites Bioul	90,34	3,65	1,30	0,03	0,33	0,22	0,49	0,60	0,11	0,16	N.D.	2,59	99,82	42,00
<b>BIOUL E1</b>	nodules Bioul	11,30	2,41	32,19	< L.D.	0,27	0,12	< L.D.	0,50	0,13	14,74	13,76	24,58	100,00	7,96
<b>BIOUL E2</b>	nodules Bioul	4,54	2,54	37,75	< L.D.	0,45	0,62	< L.D.	0,42	0,11	16,14	11,31	26,12	100,00	3,03
<b>BSG</b>	glauconite	77,00	4,26	6,44	< L.D.	1,13	2,47	0,11	2,61	0,42	1,26	N.D.	4,20	99,90	30,67
<b>B30-4</b>	filon Pb-Zn	3,98	2,83	73,49	0,30	0,30	0,23	0,06	0,21	< L.D.	0,98	0,23	14,94	97,55	2,39
<b>B10-2</b>	oxydes	32,52	14,39	21,81	6,61	1,16	1,71	0,15	2,02	0,43	1,86	0,15	14,33	97,14	3,84
<b>B10-3a</b>	oxydes - brun	1,18	0,34	24,57	3,92	11,99	18,65	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1,11	0,35	34,38	96,49	5,89
<b>B10-3b</b>	oxydes - brun	3,16	1,24	54,07	10,89	1,00	3,02	< L.D.	0,07	0,06	2,19	0,47	20,08	96,25	4,32
<b>B10-3c</b>	oxydes - crème	40,47	19,70	16,19	4,41	0,84	0,57	0,16	2,44	0,55	0,84	0,05	13,68	99,90	3,49
<b>B10-3d</b>	oxydes - brun	3,13	1,25	54,25	13,30	0,52	2,11	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2,00	0,07	19,72	96,35	4,25
<b>B10-3e</b>	oxydes - orangé	6,96	2,04	66,79	3,46	0,41	0,57	< L.D.	0,17	0,05	1,34	<0,03	14,09	95,88	5,79
<b>B10-3f</b>	oxydes - N&B	12,11	45,92	0,64	4,75	0,13	0,63	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,85	0,42	35,22	100,67	0,45
<b>B15-14</b>	halloysite	38,03	33,68	0,50	< L.D.	< L.D.	0,60	< L.D.	0,08	< L.D.	0,21	N.D.	26,69	99,79	1,92
<b>B15-3</b>	halloysite	42,11	35,30	0,33	0,03	< L.D.	0,13	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,06	N.D.	21,84	99,80	2,02
<b>B15-4</b>	halloysite	47,12	29,22	2,22	< L.D.	0,10	0,12	< L.D.	0,52	0,10	0,12	N.D.	20,28	99,80	2,74
<b>B29-1 BLAN</b>	halloysite	37,57	32,99	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,12	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,08	N.D.	28,97	99,73	1,93
<b>B29-1 BLEU</b>	halloysite	40,68	35,76	0,13	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,09	N.D.	23,03	99,69	1,93
<b>B4-7.2</b>	halloysite	35,46	30,07	1,00	0,22	0,14	0,27	< L.D.	0,21	< L.D.	0,09	N.D.	32,33	99,79	2,00
<b>B6-5</b>	halloysite N&B	36,60	37,61	0,30	2,19	0,16	0,65	0,08	0,11	< L.D.	0,61	N.D.	21,40	99,71	1,65
<b>B6-7</b>	halloysite N&B	43,69	34,32	0,91	0,47	0,19	0,60	0,08	0,20	< L.D.	0,49	N.D.	19,07	100,02	2,16
<b>B11-13</b>	halloysite N&B	41,04	34,32	2,19	0,21	0,38	0,82	< L.D.	0,46	0,10	0,30	N.D.	20,23	100,05	2,03
<b>B8-4</b>	halloysite N&B	38,48	34,05	2,88	3,80	0,30	0,49	0,08	0,11	< L.D.	0,31	N.D.	18,75	99,25	1,92
<b>BEEZ 2-2a</b>	halloysite+gibbsite	20,76	76,68	0,46	-	-	0,34	-	-	-	1,02	0,74	N.D.	100,00	0,46
<b>Del 1</b>	delvauxite	0,30	0,06	54,11	< L.D.	0,12	2,35	< L.D.	< L.D.	< L.D.	17,47	N.D.	21,28	95,69	8,49
<b>Del 2</b>	delvauxite	0,81	0,15	51,94	< L.D.	0,16	5,06	0,09	< L.D.	< L.D.	15,81	0,03	24,28	98,33	9,16
<b>BEE2-1</b>	jarosite	6,57	2,41	42,66	< L.D.	0,27	< L.D.	2,05	4,45	0,18	1,06	N.D.	37,02	96,67	4,63

Tableau 9 - Composition chimique exprimée en ppm (éléments traces) des roches des cryptokarsts de Beez et rapport Th/U. ΣMT : somme des métaux de transition (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn). < L.D. : valeur inférieure à la limite.

Echantillon	Nature	As	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	Pb	Th	U	Th/U	ΣMT
<b>B17-3</b>	calcaire v2b	< L.D.	7,9	< L.D.	0,8	< L.D.	11,1	35,1	2,6	290,1	1,0	3,0	6,1	1,8	0,4	4,6	0,08	55
<b>B17-5</b>	calcaire v2b	1,0	11,9	< L.D.	0,6	9,5	5,9	9,9	1,5	233,0	0,8	2,5	4,9	3,2	0,1	4,7	0,03	38
<b>B14</b>	calcaire v2b	1,0	7,4	5,4	0,6	< L.D.	6,2	15,5	2,8	333,0	1,5	8,1	7,9	3,5	0,3	2,0	0,14	35
<b>B16-9</b>	pélites Nm	1,0	90,6	70,8	0,7	< L.D.	14,4	12,7	86,3	162,4	30,6	197,6	306,8	21,5	10,7	4,7	2,28	189
<b>B16-13</b>	pélites Nm	4,0	202,2	144,9	23,1	86,4	41,9	74,8	194,8	154,8	28,6	146,6	450,2	21,3	15,1	3,9	3,90	573
<b>BIOUL B</b>	pélites Bioul	7,0	164,1	173,2	1,1	22,7	241,7	17,3	44,3	227,2	60,7	46,0	165,9	14,0	5,2	20,9	0,25	620
<b>BIOUL D</b>	pélites Bioul	6,0	42,9	141,7	25,1	146,5	93,6	217,8	22,8	60,4	21,4	45,9	168,4	5,3	3,9	5,2	0,75	667
<b>BIOUL E1</b>	nodules Bioul	259,0	230,3	80,3	1,5	26,1	42,5	< L.D.	19,9	39,0	4,1	29,3	70,5	10,8	2,0	6,4	0,31	381
<b>BIOUL E2</b>	nodules Bioul	338,0	1 095,0	34,2	0,7	30,9	65,8	< L.D.	10,4	40,8	2,1	18,3	30,2	1,8	3,8	28,1	0,13	1227
<b>BSG</b>	glauconite	10,0	225,0	208,0	10,3	19,2	6,3	518,0	100,0	88,2	118,0	474,0	85,9	85,0	6,8	7,8	0,88	987
<b>B30-4</b>	filon Pb-Zn	166,0	41,3	75,4	23,3	194,0	34,7	12 423,0	5,9	< L.D.	96,2	43,6	12,2	4 125,0	0,8	10,9	0,07	12792
<b>B10-2</b>	oxydes	103,0	357,8	325,5	1 686,1	3 368,3	7 582,0	8 517,4	90,8	216,8	1 790,7	149,4	1 028,4	341,6	15,0	75,6	0,20	21837
<b>B10-3a</b>	oxydes - brun	80,0	294,7	256,7	237,2	2 271,3	2 300,5	6 668,8	0,9	118,9	1 091,0	22,1	597,7	184,5	3,1	16,9	0,19	12029
<b>B10-3b</b>	oxydes - brun	158,0	427,0	445,5	801,8	4 177,8	5 940,8	18 898,5	4,3	101,5	2 844,1	64,0	1 796,2	503,7	7,6	31,6	0,24	30691
<b>B10-3c</b>	oxydes - crème	55,0	278,6	238,2	1 451,2	2 431,5	5 310,6	4 626,5	100,2	196,5	579,0	141,0	1 288,3	261,6	15,1	83,4	0,18	14337
<b>B10-3d</b>	oxydes - brun	152,0	780,7	414,9	410,0	8 669,2	11 360,6	17 048,0	2,8	112,1	2 064,8	44,7	1 576,2	261,6	5,4	27,3	0,20	38683
<b>B10-3e</b>	oxydes - orangé	37,0	259,5	22,3	947,6	1 866,6	6 235,7	12 294,1	9,2	45,8	984,2	43,4	631,6	152,8	2,9	87,0	0,03	21626
<b>B10-3f</b>	oxydes - N&B	5,0	46,2	14,9	3 756,2	3 162,2	7 830,0	3 614,3	1,2	30,6	127,8	8,9	50,1	14,5	0,3	562,2	0,00	18424
<b>B15-14</b>	halloysite	8,0	150,9	64,2	39,6	1 005,7	6,7	512,8	5,2	96,6	15,8	11,4	185,5	13,5	0,5	26,2	0,02	1780
<b>B15-3</b>	halloysite	2,0	2,9	220,7	103,5	246,4	9,6	67,6	1,4	51,6	1,7	7,9	262,4	61,2	2,2	3,7	0,59	651
<b>B15-4</b>	halloysite	10,0	48,5	174,7	23,3	263,8	19,6	261,6	23,0	60,1	15,9	33,7	287,1	51,9	3,9	7,7	0,51	791
<b>B29-1 BLAN</b>	halloysite	< L.D.	13,9	409,2	1,4	210,6	31,3	154,8	0,7	38,4	0,8	0,9	320,6	25,1	0,3	59,7	0,01	821
<b>B29-1 BLEU</b>	halloysite	1,0	10,3	507,8	1,8	262,0	30,6	193,4	1,9	54,5	1,3	1,6	439,2	31,3	2,8	41,0	0,07	1006
<b>B4-7.2</b>	halloysite	3,0	12,9	14,1	228,9	187,0	94,4	504,1	7,6	21,4	6,5	8,2	239,7	76,8	4,3	6,4	0,68	1041
<b>B6-5</b>	halloysite N&B	17,0	34,6	8,0	1 840,4	3 714,5	368,4	2 229,6	5,7	215,2	105,7	6,4	113,9	8,4	0,7	119,1	0,01	8195
<b>B6-7</b>	halloysite N&B	20,0	23,3	29,7	363,5	2 545,4	95,0	907,4	14,0	137,6	68,8	14,7	134,8	11,3	1,3	44,9	0,03	3964
<b>B11-13</b>	halloysite N&B	12,0	68,5	52,1	318,1	922,4	14,5	1 241,0	24,6	99,8	31,5	40,7	1 430,3	57,3	4,5	4,1	1,11	2617
<b>B8-4</b>	halloysite N&B	23,0	30,3	25,3	6 386,0	3 844,0	417,4	1 868,0	3,4	154,0	19,6	7,2	461,6	139,0	0,4	27,4	0,01	12571
<b>Del 1</b>	delvauxite	193,0	96,0	16,4	0,2	6,0	5,3	51,3	0,9	410,0	2,2	10,4	18,0	2,9	0,4	181,8	0,00	175
<b>Del 2</b>	delvauxite	69,9	19,8	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	336,0	1,9	4,1	895,0	114,0	< L.D.	31,0	-	20
<b>BEE2-1</b>	jarosite	27,2	53,1	64,1	0,4	2,5	7,2	24,5	199,3	1 276,0	8,9	80,7	1 095,0	6 200,0	10,8	8,5	1,27	152

Tableau 10 - Composition chimique exprimée en ppm (Terres Rares) des roches des cryptokarsts de Beez, teneur totale en Terres Rares ( $\Sigma$ TR) et rapport La/Yb.  
 < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection. N&B : noir et blanc.

Echantillon	Nature	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ TR	La/Yb
B17-3	calcaire v2b	1,3	2,0	0,2	0,8	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	5	21,64
B17-5	calcaire v2b	0,9	1,8	0,2	0,7	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	< L.D.	4	12,89
B14	calcaire v2b	1,6	2,9	0,4	1,7	0,3	0,1	0,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	8	21,38
B16-9	pélites Nm	46,9	80,7	10,8	42,2	9,0	2,2	8,9	1,1	6,0	1,1	2,8	0,4	2,5	0,4	215	18,49
B16-13	pélites Nm	50,0	99,4	11,6	44,0	8,1	1,6	6,4	0,9	5,3	1,0	2,8	0,5	3,2	0,5	235	15,45
BIOUL B	pélites Bioul	21,4	33,7	6,1	26,5	6,7	1,5	7,5	1,1	6,3	1,3	3,7	0,5	3,3	0,6	120	6,53
BIOUL D	pélites Bioul	14,6	21,2	3,1	12,1	2,7	0,6	3,0	0,5	3,1	0,6	1,9	0,3	1,9	0,3	66	7,91
BIOUL E1	nodules Bioul	18,3	18,5	2,4	9,2	1,9	0,5	1,8	0,2	1,1	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	55	50,58
BIOUL E2	nodules Bioul	4,5	6,3	0,9	3,3	0,6	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	17	13,11
BSG	glauconite	79,6	105,0	18,8	79,8	16,3	3,9	16,1	2,2	11,9	2,4	6,6	0,9	5,2	0,8	349	15,31
B30-4	filon Pb-Zn	14,9	28,5	6,6	30,8	9,9	2,9	10,8	1,7	10,7	2,3	7,2	1,1	5,7	0,8	134	2,61
B10-2	oxydes	3 241,1	817,3	2 119,2	9 884,8	2 296,2	537,5	1 196,9	172,9	756,3	95,8	255,5	45,1	280,1	38,1	21 737	11,57
B10-3a	oxydes - brun	96,5	43,5	39,3	206,8	60,5	25,1	159,5	22,8	184,6	37,3	87,5	14,3	101,2	17,9	1 097	0,95
B10-3b	oxydes - brun	174,4	136,3	96,4	584,3	173,8	63,1	397,4	64,7	478,4	102,0	257,8	41,9	249,9	49,3	2 870	0,70
B10-3c	oxydes - crème	487,6	786,2	252,2	1 223,6	360,2	115,1	273,6	45,6	265,2	33,4	81,4	17,5	131,1	18,6	4 091	3,72
B10-3d	oxydes - brun	221,8	158,1	140,9	760,4	244,8	84,5	420,3	65,1	446,9	95,6	219,3	34,0	264,3	54,2	3 210	0,84
B10-3e	oxydes - orangé	768,9	95,9	459,5	2 536,4	555,0	154,7	501,3	69,4	381,0	57,7	117,3	17,1	143,3	24,7	5 882	5,37
B10-3f	oxydes - N&B	89,5	2 090,9	61,5	339,0	91,7	24,1	74,4	11,9	66,3	12,4	31,9	5,5	48,4	8,4	2 956	1,85
B15-14	halloysite	8,8	401,5	3,8	16,4	4,1	1,2	5,1	0,8	4,8	0,9	2,4	0,4	2,6	0,4	453	3,35
B15-3	halloysite	0,6	61,8	0,3	1,6	0,5	0,2	0,6	0,1	0,4	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1	67	2,33
B15-4	halloysite	19,0	64,7	5,5	21,9	5,7	1,3	4,5	0,6	3,5	0,6	1,7	0,3	1,6	0,3	131	12,00
B29-1 BLAN	halloysite	< L.D.	< L.D.	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	1	-
B29-1 BLEU	halloysite	< L.D.	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	2	-
B4-7.2	halloysite	2,5	18,2	0,7	2,6	1,0	0,4	1,1	0,2	1,0	0,2	0,7	0,1	1,0	0,2	30	2,47
B6-5	halloysite N&B	4,0	12,6	1,9	10,3	4,4	1,6	9,0	2,0	15,2	3,5	11,7	2,5	17,3	2,5	99	0,23
B6-7	halloysite N&B	12,3	12,6	3,0	12,6	3,1	1,0	4,8	0,9	6,6	1,7	5,6	1,1	7,5	1,3	74	1,63
B11-13	halloysite N&B	111,2	1 921,6	40,3	155,1	30,5	6,5	18,4	2,4	11,1	1,7	4,2	0,6	3,8	0,6	2 308	29,08
B8-4	halloysite N&B	0,7	19,5	0,3	1,2	0,4	0,1	0,9	0,2	1,9	0,6	2,1	0,4	2,7	0,4	31	0,24
Del 1	delvauxite	0,3	0,5	0,1	0,4	0,3	0,1	0,4	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	3	2,82
Del 2	delvauxite	0,6	1,2	0,4	1,9	0,8	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,2	< L.D.	5	3,76
BEE2-1	jarosite	166,6	133,0	9,5	23,4	3,9	1,1	3,3	0,3	1,5	0,3	0,9	0,1	0,7	0,1	345	230,43

## 6.4.6 Les Terres Rares (TR)

Les teneurs en Terres Rares sont reportées dans le Tableau 10. Dans ce tableau, on a également reporté les valeurs de la somme des Terres Rares ( $\Sigma$ TR) et du rapport La/Yb. Ces teneurs ont été normalisées aux shales australiens post-archéens PAAS (Nance & Taylor, 1976 ; Taylor & McLennan, 1985).

Les calcaires viséens sont pauvres en Terres Rares ; leurs teneurs sont comprises dans le domaine des valeurs habituelles pour les calcaires, soit inférieures à 20 ppm (Bonnot-Courtois, 1981). Leurs courbes de distribution des Terres Rares indiquent qu'ils sont fortement appauvris par rapport aux PAAS (d'un facteur  $\sim 50$ ). Ils ne présentent pas de fractionnement significatif et le rapport La/Yb, compris entre  $\sim 12$  et  $\sim 22$ , est du même ordre de grandeur que celui des calcaires en général (Haskin *et al.*, 1966).

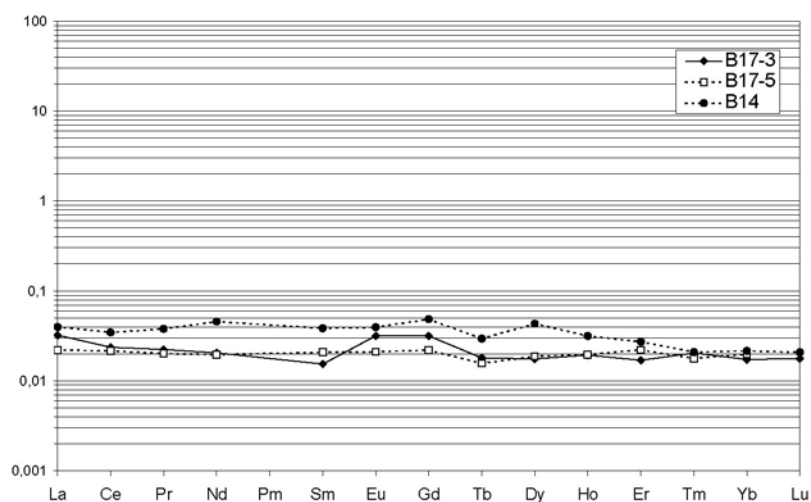


Figure 63 - Courbe de distribution des Terres Rares du calcaire viséen (V2b) normalisée aux shales PAAS.

Les pélites namuriennes de Beez ont également des spectres plats (assez comparables aux PAAS de référence), quoique légèrement enrichis en TR moyennes (d'un facteur  $\sim 1,5$ ) (Figure 64). Les pélites du Viséen supérieur de Bioul sont, elles, légèrement appauvries par rapport aux pélites de Beez et aux PAAS (environ d'un facteur 2). Les nodules phosphatés du Viséen supérieur sont également plats mais encore plus appauvris (facteur d'appauvrissement compris entre 2,5 et 10).

Le spectre de la glauconitite campanienne (Figure 65) ne présente pas non plus de fractionnement significatif (La/Yb  $\sim 15$ ) mais est très légèrement enrichi par rapport aux PAAS (d'un facteur  $\sim 2$ ).

Les filons Pb-Zn ont des spectres appauvris par rapport aux PAAS (facteur d'appauvrissement  $< 10$ ) et ne présentent pas de fractionnement significatif (La/Yb  $\sim 3$ ) (Figure 66).

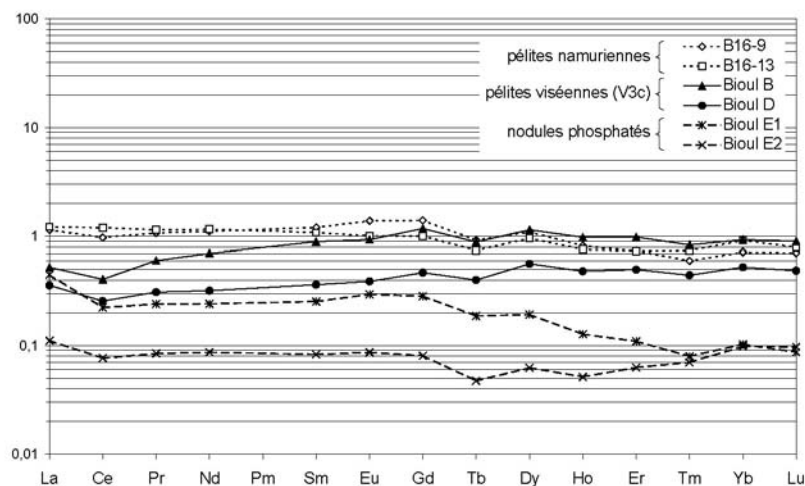


Figure 64 – Courbes de distribution des Terres Rares des niveaux viséens supérieur et namuriens normalisées aux shales PAAS.

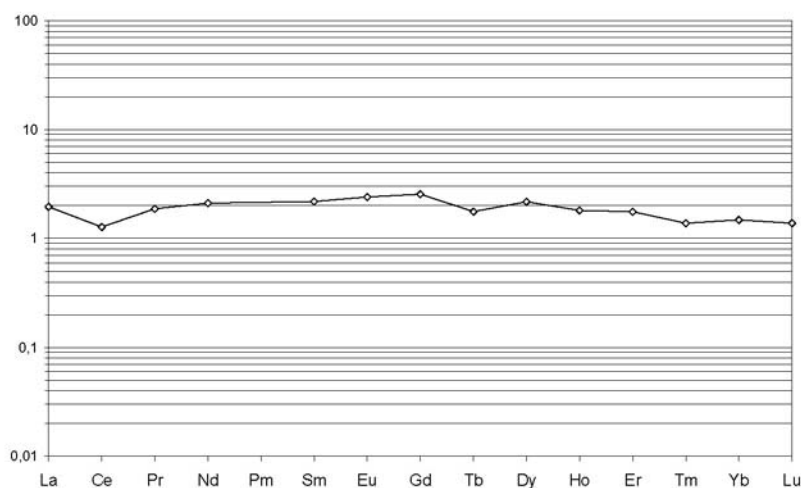


Figure 65 - Courbe de distribution des Terres Rares de la glauconitite campanienne normalisée aux shales PAAS.

Les courbes de distribution des Terres Rares des différents échantillons d'argilite blanche sont présentés en Figure 67. La teneur en Terres Rares des échantillons d'hallowysite pure est très variable ( $1 \text{ ppm} < \Sigma \text{TR} < \sim 450 \text{ ppm}$ ). Deux des six échantillons analysés en contiennent moins de 2 ppm. Les courbes de distribution des Terres Rares de ces hallowysites "pures" (B15-14, B15-3, B15-4 et B4-7.2) sont appauvries par rapport aux PAAS (facteur d'appauvrissement compris entre 2 et 50) et présentent une anomalie positive en Ce très variable ( $1,5 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 36$ ).



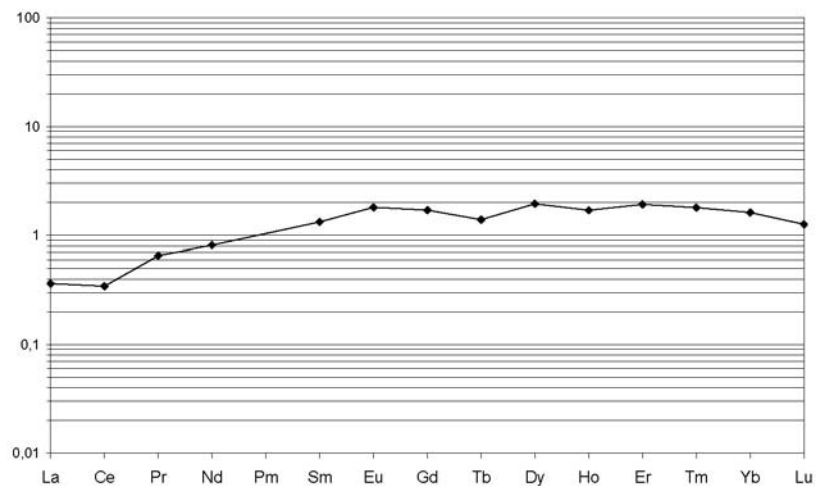


Figure 66 - Courbes de distribution des Terres Rares des roches des filons sulfurés Fe-Pb-Zn normalisées aux shales PAAS.

En outre, les argilites blanches à globules de Mn présentent deux types de comportement (Figure 67). Trois des quatre échantillons d'halloysite à veinules d'oxyde de manganèse (B6-5, B6-7 et B8-4) présentent un fractionnement entre TR légères et TR lourdes. Les spectres sont appauvris en TR légères et moyennes par rapport aux PAAS (facteur compris entre 3,3 et 50) et enrichis jusqu'à 5 fois en TR lourdes. Le comportement vis-à-vis du Ce est varié. Les échantillons B6-5 et B8-4 présentent, en effet, une anomalie positive en Ce ( $Ce/Ce^* \sim 0,24$ ) ; tandis que l'échantillon B6-7 présente une anomalie négative ( $Ce/Ce^* \sim 0,5$ ).

Le quatrième échantillon à veinule de manganèse (B11-13) présente un fractionnement inverse de celui des 3 échantillons précédents, c'est-à-dire un enrichissement relatif en TR légères et moyennes (facteur d'enrichissement par rapport aux PAAS  $\sim 4$ ) par rapport aux TR lourdes (comparables aux shales de référence). Il présente également une forte anomalie positive en Ce ( $Ce/Ce^* \sim 7$ ).

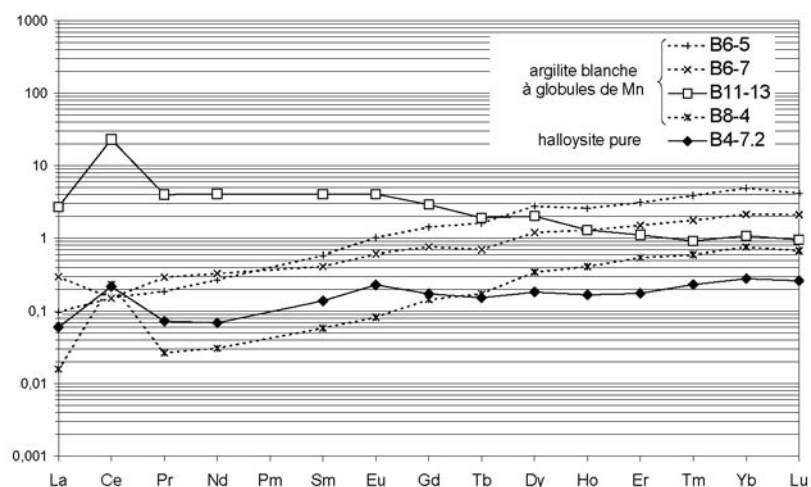


Figure 67 - Courbes de distribution des Terres Rares des argilites blanches normalisées aux shales PAAS.

Les échantillons des placages d'oxydes présentent trois types de comportement (Figure 68). Certains courbes de distribution des Terres Rares sont concaves avec un facteur d'enrichissement par rapport aux PAAS variant de  $\sim 10$  pour les TR légères à  $\sim 50-100$  pour les TR moyennes et lourdes. Cet enrichissement n'est pas surprenant, les oxydes de fer de manière générale ont la particularité de concentrer les Terres Rares (De Putter *et al.*, 1999). Une anomalie négative en Ce bien marquée est systématiquement présente ( $Ce/Ce^* \sim 0,2$ ).

D'autres échantillons présentent globalement les mêmes teneurs en TR lourdes mais sont relativement appauvris en TR légères (*cf.* échantillons B10-3b en Figure 68).

L'échantillon à lithiophorite dominante (B10-3f) a un spectre enrichi par rapport aux PAAS (facteur  $\sim 10$ ), avec un très léger appauvrissement relatif en TR légères, ainsi qu'une anomalie positive en Ce ( $Ce/Ce^* \sim 6,9$ ). L'affinité du cérium pour les oxydes de manganèse est connue (Koppi *et al.*, 1996).

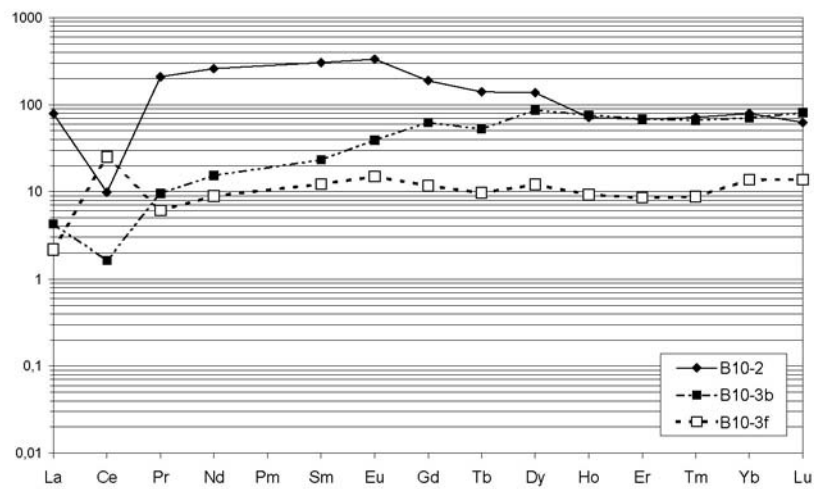


Figure 68 - Courbes de distribution des Terres Rares des échantillons de placages d'oxydes normalisées aux shales PAAS.

L'ensemble des courbes de distribution des Terres Rares est présenté Figure 69.

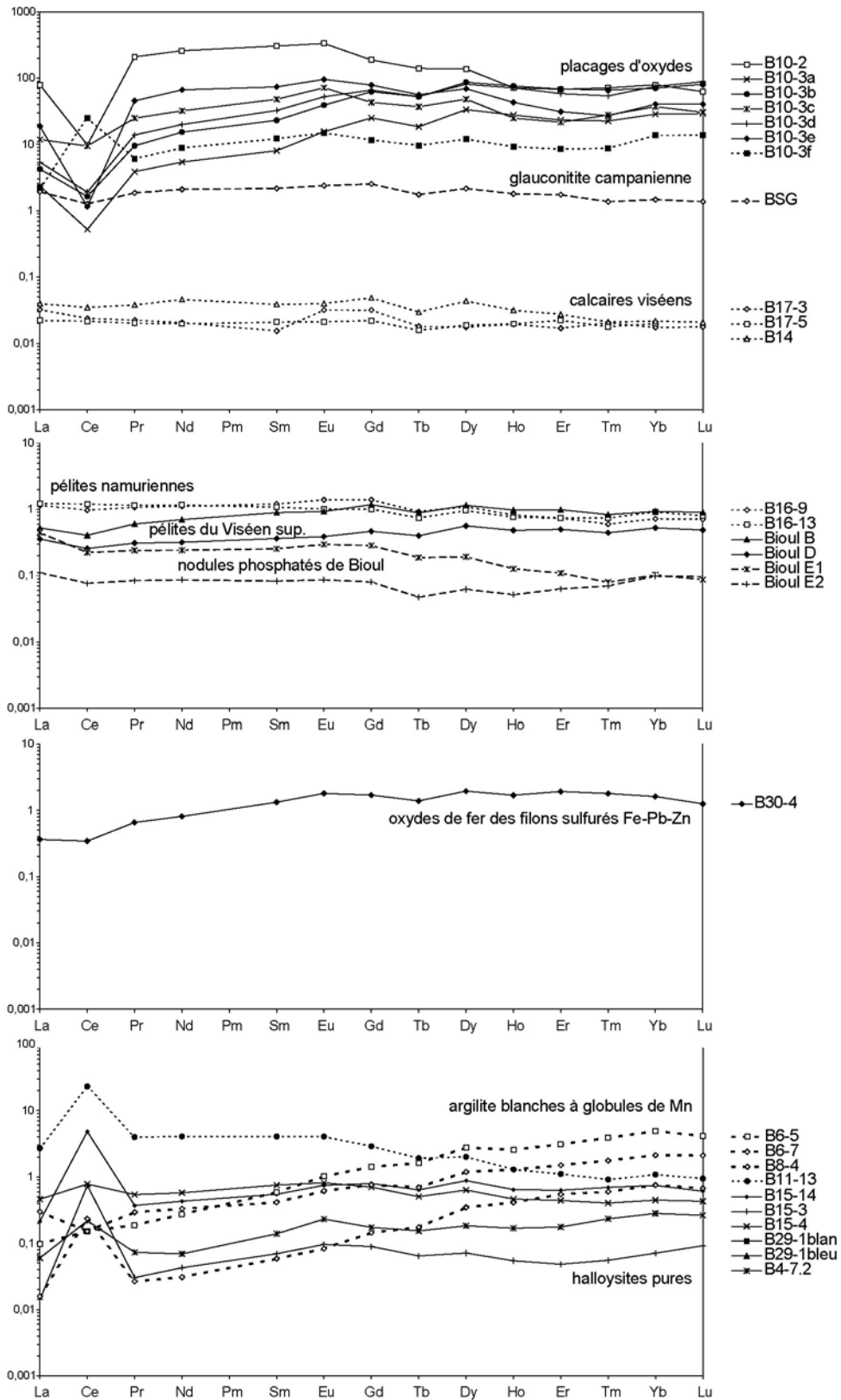


Figure 69 – Courbes de distribution des Terres Rares normalisées aux shales PAAS.

## 6.5 Analyses chimiques ponctuelles des minéraux néoformés

### 6.5.1 Argilite blanche

De façon à identifier et caractériser plus finement certains minéraux, des analyses ponctuelles ont été réalisées par sonde EDS sur les lames minces taillées dans des masses halloysitiques indurées. Les résultats sont reportés dans le Tableau 14. La Figure 70 localise certains points d'analyses répertoriés dans ce tableau.

Les résultats des analyses des différents microfaciès d'halloysite, décrits dans le paragraphe 3.7.2, sont reportés dans les neuf premières lignes du Tableau 14. Aux incertitudes de mesures liées à cette technique près, silice et alumine sont dans des rapports molaires  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  très voisins de celui caractéristique de l'halloysite ( $1,78 < \text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,21$ ). Quelques traces de Mn, Co, Ni, Zn ont été décelées, ainsi que de Ca, S et Ti (jamais plus de quelques pourcents en poids d'oxyde). L'halloysite à microfaciès dendritique est la plus riche en traces. Elle contient notamment 3,13 % de MnO.

Les globules de l'argilite blanche décrits aux paragraphes 3.7.2 et 5.1.1 ont également été analysés. Les analyses des lamines concentriques claires et sombres sont présentées dans le Tableau 14. Les lamines claires sont principalement composées de MnO ( $\sim 27\% < \text{MnO} < \sim 50\%$ ), de silice et d'alumine. Ces lamines présentent également de fortes teneurs en Co, Ni, Zn (respectivement jusqu'à  $\sim 11,5\%$ ,  $\sim 3,8\%$  et  $\sim 4,4\%$ ). On note la présence de petites quantités de calcium (jusqu'à  $\sim 2,5\%$ ).

Les lamines sombres sont, elles, composées de silice et d'alumine et parfois de MnO ( $\text{MnO} < 35\%$ ). En l'absence de Mn, silice et alumine sont présentes dans un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  typique de l'halloysite ( $\sim 1,86$ ). Plus la teneur en MnO augmente, plus ce rapport diminue, c'est-à-dire plus la teneur relative en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente. Ces lamines sombres contiennent également des métaux de transition (Co, Ni et Zn) dont la teneur augmente proportionnellement avec le manganèse. Les cartographies EDS, présentées Figure 71 et Figure 72, confirment la relation entre Al et Mn d'une part et entre les métaux de transition et Mn d'autre part.

Les globules sont ainsi composés d'un oxyde de manganèse et d'aluminium comportant des traces de calcium et des quantités notables en métaux de transition et incorporant périodiquement de la silice (lamines sombres) durant leur cristallisation. Certaines lamines sombres contiennent uniquement silice et alumine dans les proportions "halloysitiques".

La composition chimique des lamines claires est compatible, à la silice près, avec celle de la lithiophorite déterminée en DRX ( $[\text{Al}_{14}\text{Li}_6(\text{OH})_{42}\text{Mn}^{2+}_3\text{Mn}^{4+}_{18}\text{O}_{42}]$  Antony *et al.*, 1997).

Les "encroûtements", du type de celui de la Figure 70 C, sont des oxydes de manganèse ( $60\% < \text{MnO} < 65\%$ ) et d'aluminium ( $22\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 28\%$ ) contenant des traces de métaux de transition (Co, Ni, Zn, V) (Figure 72). Ils contiennent pas ou peu de silice ( $\text{SiO}_2 < 2\%$ ).

Il existe, par ailleurs, quelques grains isolés d'oxyde de manganèse (Figure 70 D) pratiquement pur ( $\text{MnO} \sim 95,5\%$ ).

Les grains brillants en association avec les grains de quartz fracturés (Figure 47 H) ont été identifiés comme des oxydes de fer et parfois de manganèse présentant des traces de métaux de transition et de  $\text{TiO}_2$ . Ces grains étant très petits (de l'ordre du micromètre), leur analyse quantitative (B8-1-13 à B8-1-23 dans le Tableau 14) est faussée par la contribution de l'environnement. Ainsi, leurs teneurs en silice sont elles attribuables aux grains de quartz voisins.

Tableau 11 - Analyses chimiques ponctuelles exprimée en pourcents d'oxydes des minéraux de l'argilite blanche. Mn-ox : oxyde de manganèse.

Echantillon	Microfaciès	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Total	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B8-1-1	halloysite massive	50,90	47,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,48	0,47	-	100	1,83
B8-1-2	halloysite massive	52,67	45,31	-	-	-	-	2,02	-	-	-	-	-	-	-	100	1,97
B8-1-5	halloysite massive	53,05	46,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	1,92
B8-1-12	halloysite massive	54,22	45,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	2,01
B8-1-21	halloysite massive	56,59	43,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	2,21
B8-1-24	halloysite massive	54,13	45,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	2,00
B8-1b-1	halloysite massive	53,21	46,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-	100	1,94
B8-1b-8	halloysite massive	51,78	47,28	-	0,30	0,59	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	100	1,86
B8-1b-6	halloysite "filamenteuse"	48,46	46,27	-	3,13	0,61	-	0,26	-	-	-	0,35	0,91	-	-	100	1,78
B8-1-3	Mn-ox : lamine claire	20,18	29,58	0,58	38,11	-	-	-	-	-	-	9,30	2,25	-	-	100	1,16
B8-1-7	Mn-ox : lamine claire	11,10	24,79	-	49,02	1,62	-	-	-	-	-	10,88	2,59	-	-	100	0,76
B8-1-17	Mn-ox : lamine claire	10,44	31,83	-	49,00	-	-	-	-	-	-	4,37	-	4,37	-	100	0,56
B8-1-19	Mn-ox : lamine claire	11,44	26,10	-	45,50	1,64	-	-	-	-	-	11,71	3,61	-	-	100	0,74
B8-1b-2	Mn-ox : lamine claire	26,06	34,78	0,21	30,07	0,66	-	0,84	-	-	-	1,76	1,74	3,88	-	100	1,27
B8-1b-7	Mn-ox : lamine claire	17,27	27,21	0,33	38,41	1,41	-	-	-	0,09	-	11,51	2,30	1,44	-	100	1,08
B6-5-1	Mn-ox : lamine claire	24,11	34,04	0,76	26,93	2,65	2,41	-	0,38	-	-	3,46	3,79	1,47	-	100	1,20
B8-1-4	Mn-ox : lamine sombre	45,31	44,74	-	9,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	1,72
B8-1-8	Mn-ox : lamine sombre	31,20	35,82	-	27,11	-	-	-	-	-	-	5,87	-	-	-	100	1,48
B8-1b-3	Mn-ox : lamine sombre	23,06	31,82	-	35,02	0,91	-	-	-	-	-	4,76	1,88	2,55	-	100	1,23
B6-5-2	Mn-ox : lamine sombre	52,29	47,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	1,86
B8-1-11	encroutement Mn	-	27,85	-	64,79	-	-	-	-	0,22	-	-	3,22	3,92	-	100	-
B8-1b-5	encroutement Mn	1,21	22,22	-	63,62	0,56	-	0,85	-	0,08	-	0,59	1,00	9,86	-	100	0,09
B8-1-6	encroutement Mn	1,84	28,81	-	60,31	-	-	-	-	-	-	1,61	-	7,44	-	100	0,11
B8-1-10	grain isolé de Mn	-	-	0,15	95,58	-	-	1,38	-	-	-	2,69	-	-	0,20	100	-
B8-1-15	grain de quartz	99,96	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	100	-
B8-1-13	grain isolé d'oxyde de Mn	1,26	-	0,17	89,70	0,62	-	0,76	-	-	2,91	4,59	-	-	-	100	-
B8-1-14	grain isolé d'oxyde de fer	57,06	-	34,49	0,48	-	-	-	-	2,37	0,48	0,04	2,34	-	2,75	100	-
B8-1-16	grain isolé d'oxyde de fer	7,79	-	89,01	-	-	-	-	-	-	-	0,03	2,77	-	0,40	100	-
B8-1-18	grain isolé d'oxyde de fer	2,70	2,42	90,80	-	0,55	-	0,61	-	-	-	0,40	2,05	-	0,46	100	1,89
B8-1-23	grain isolé d'oxyde de fer	1,55	0,91	85,14	-	0,46	-	1,52	-	-	-	0,76	-	0,15	9,50	100	2,89





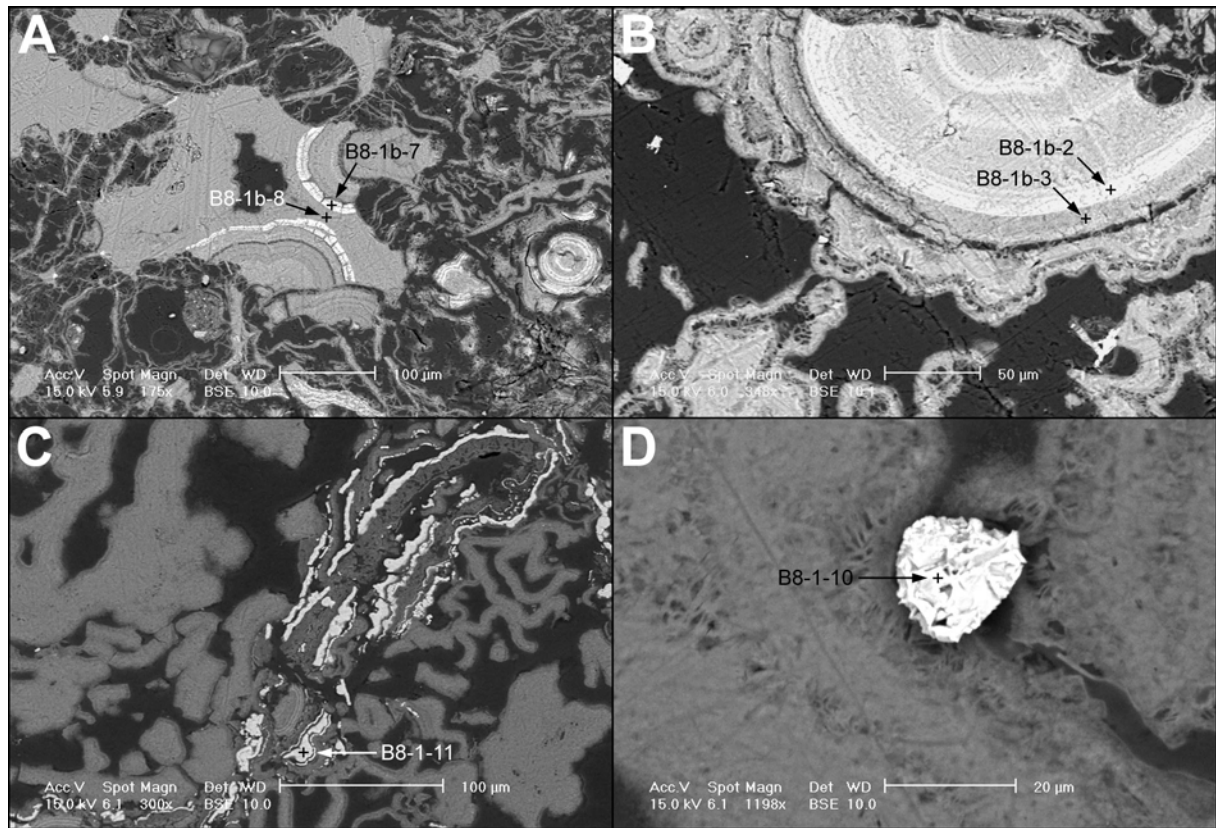


Figure 70 - Localisation de certains points d'analyses effectuées sur les masses halloysitiques reportées dans le Tableau 14. A : points d'analyse de la masse halloysitiques et d'une lamine claire. B : points d'analyse d'une lamine claire et d'une lamine sombre. C : point d'analyse d'un encroûtement. D : grain isolé au sein d'une masse d'halloysite.

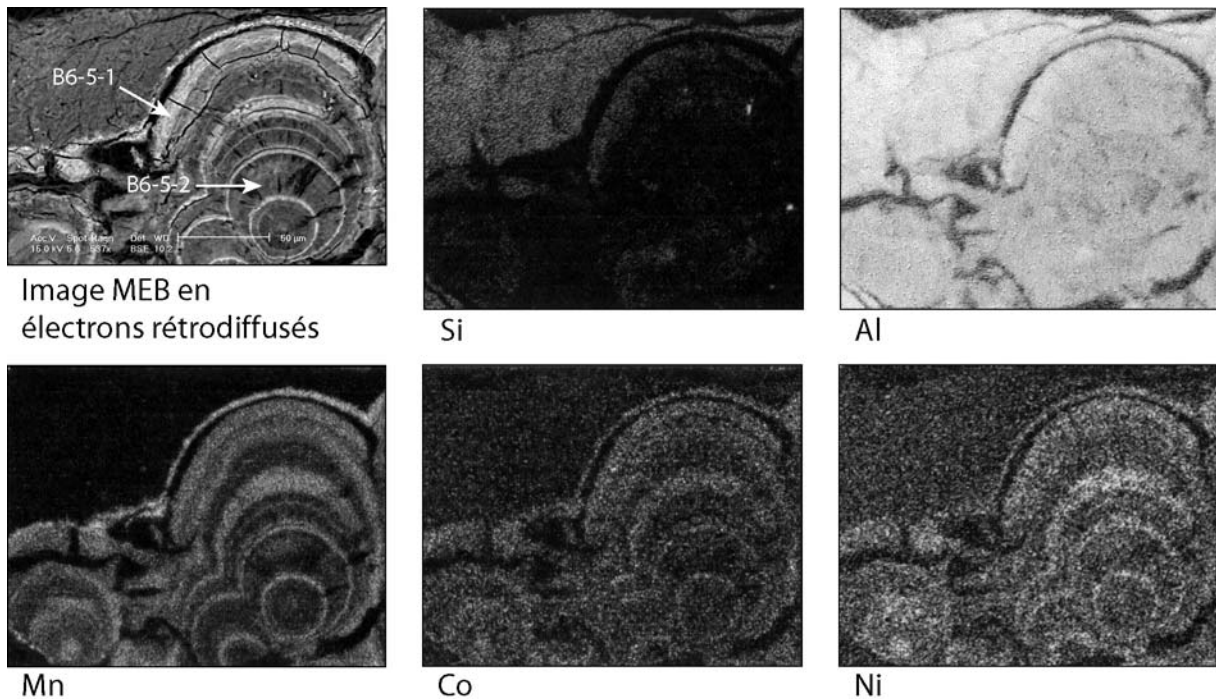


Figure 71 – Cartographie élémentaire de globules noirs. Les gris les plus clairs correspondent aux teneurs les plus élevées. Localisation de deux points d'analyses reportées dans le Tableau 14.

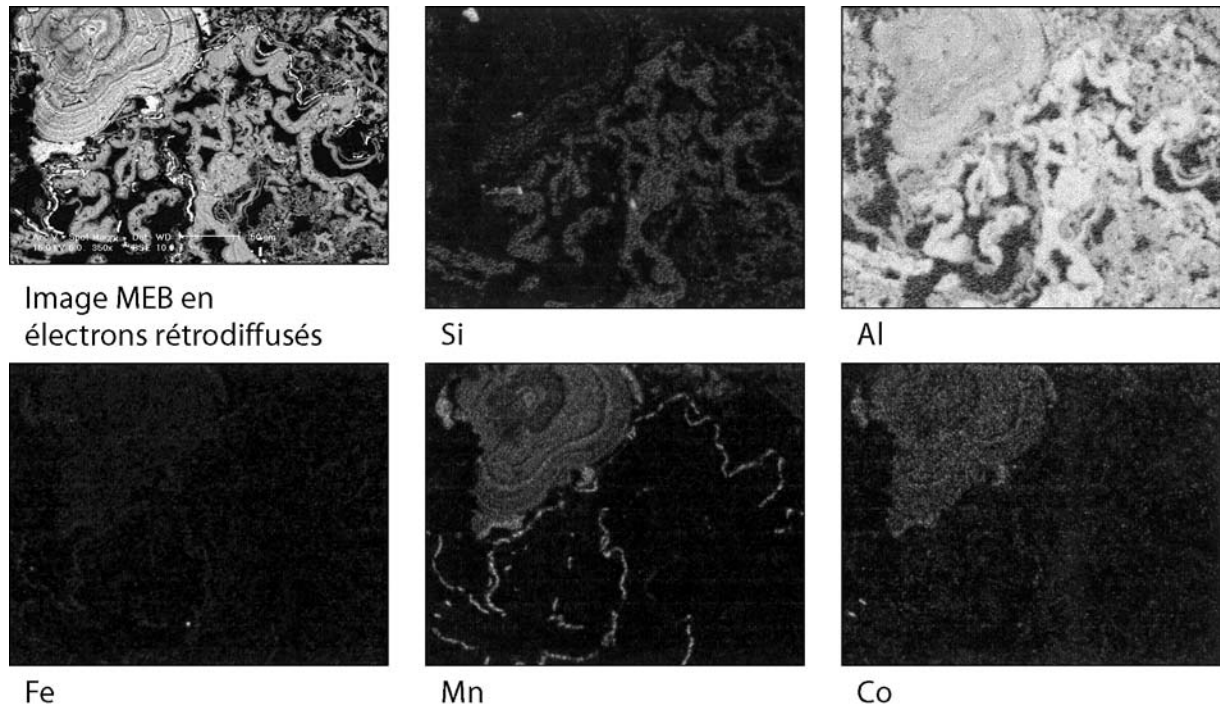


Figure 72 - Cartographie élémentaire d'un globule de manganèse (en haut à gauche) et de circonvolutions d'halloysite présentant localement des encroûtements de Mn. Les gris les plus clairs correspondent aux teneurs les plus élevées.

### 6.5.2 Placages d'oxydes

Les lames minces réalisées perpendiculairement aux structures des placages d'oxydes (Figure 33 et Figure 62) ont fait l'objet d'analyses ponctuelles localisées en Figure 73 et reportées dans le Tableau 12. Elles indiquent que les oxydes de fer (B10A-7 et B10A-13) sont composés de ~88% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et contiennent de petites quantités de  $\text{CoO}$  (<0,5 %),  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$  (jusqu'à 2 % chacun).

En revanche, les globules de lithiophorite, (tels que ceux présentés Figure 58 E et F et Figure 73 A) sont relativement pauvres en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (< 11%), riches en  $\text{CoO}$  (6,7 à 17,4%) et en  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$  (~5% de chacun de ces oxydes). Précisons que le lithium, non détectable avec la sonde EDS, n'entre pas nécessairement dans la composition de la lithiophorite Perseil (1972) :

*"La lithiophorite correspond à des concentrations résiduelles et sa composition chimique est encore plus variée qu'on ne l'avait pensé jusqu'ici ; le cobalt et le nickel peuvent en réalité être plus importants que le lithium [...]. Une révision de la dénomination « lithiophorite » semble devoir s'imposer dans la nomenclature, à partir du moment où l'on souligne l'existence d'une lithiophorite sans lithium."*

Certains oxydes contiennent jusqu'à ~1,1 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , ce qui suggère un mélange lithiophorite/cryptomélane, par ailleurs connu en Belgique, à Bihain sur les plateaux des Hautes Fagnes (Fransolet, 1979). Ce mélange est couramment observé et porte parfois le nom d'asbolite (Perseil, 1972) :

*"L'asbolite est un mélange de cryptomélane et de lithiophorite toutes deux cobaltifères. Cet hydroxyde est toujours un témoin de la dernière phase d'altération d'un gisement."*

Ces nodules, à la différence de ceux observés au sein de l'halloysite (Figure 50, Figure 70 B et Tableau 12), contiennent peu d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,5 \%$ ).

Par ailleurs, les analyses des cristaux aciculaires formant des "éventails" (Figure 61 A, B, C et D et Figure 73 B), et des placages continus (Figure 61 E et F et Figure 73 C et D), dans la porosité résiduelle montrent qu'il s'agit de phosphates de Terres Rares. L'association de phosphates de Terres Rares à des oxydes de fer (De Putter *et al.*, 1999 et 2002) ou à de la kaolinite (Nicaise *et al.*, 1996) n'est pas rare dans les milieux karstiques. La dimension de ces cristaux de phosphates étant de l'ordre du micromètre, les analyses sont perturbées par la contribution de l'environnement immédiat. Ainsi, les teneurs en fer et manganèse peuvent-elles être, au moins en partie, attribuées aux oxydes voisins (analyse B10A-8 en Figure 73 B et dans le Tableau 12) et la silice et l'alumine à l'illite détritique ou à l'halloysite (analyses B10A-59 et B10A-60 en Figure 73 D et dans le Tableau 12). Certains de ces phosphates contiennent  $\sim 6,5$  à  $\sim 8,5 \%$  d'yttrium (analyses B10A-53 à B10A-64 dans le Tableau 12).

En outre, de petits grains riches en Ce ont été repérés au sein des "éventails jointifs". L'anomalie positive en Ce mesurée sur les zones noires et blanches des placages d'oxydes et décrite au paragraphe 6.4.6 (analyse B10-3f du Tableau 12, Figure 69) correspond vraisemblablement à ces grains. Ils sont si petits (inférieurs au micromètre) que les analyses sont fortement perturbées. La contribution de l'environnement immédiat ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO, silice et alumine) est, en effet, d'environ 60% du total des éléments. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer si les faibles teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 3\%$ ) sont liées au Ce ou bien si elles correspondent aux phosphates de Terres Rares environnants. Il est, par conséquent, impossible de savoir s'il s'agit de phosphates ou d'oxydes de cérium.

Les globules de lithiophorite renferment également de petits grains brillants au MEB (Figure 73 A). Certains sont des oxydes de fer, d'autres des phosphates d'yttrium et de Terres Rares (xénotime) (Tableau 12). Les grains d'oxydes de fer sont automorphes et les cristaux de xénotime présentent également des formes anguleuses (Figure 74), contrairement aux minéraux de Terres Rares précédemment décrits. Le xénotime est présent soit sous forme de cristaux automorphes, soit sous la forme d'un enrobage de grains automorphes d'oxydes de fer, comme cela a pu être décrit par De Putter *et al.* (1999) dans le cas de néogénèses dans des cryptokarsts du bassin de Mons (Belgique).

Tableau 12 - Analyses ponctuelles exprimées en pourcents d'oxydes effectuées sur les lames minces de placages d'oxydes.

Echantillons		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
B10A5	lithiophorite	0,24	0,21	71,15	5,84	2,64	1,41	3,16	1,09	0,39	0,79
B10A6	lithiophorite	0,32	0,38	74,94	3,54	2,90	2,03	3,04	0,98	-	-
B10Ap01	lithiophorite	0,19	2,03	53,63	11,42	-	1,77	5,99	-	-	0,71
B10B-1	lithiophorite	-	2,25	51,15	4,46	-	1,35	5,31	-	0,57	0,69
B10B-2	grain d'oxyde de fer	3,64	0,45	1,16	88,49	-	-	0,23	-	1,82	-
B10B-3	grain d'oxyde de fer	2,82	1,56	7,69	77,43	2,11	0,26	1,10	-	1,52	-
B10B-4	grain d'oxyde de fer	3,64	1,81	6,51	77,44	-	0,89	1,00	-	1,13	-
B10B-5	enrobage ETR	-	-	5,42	-	-	-	5,12	-	27,06	-
B10B-6	enrobage ETR	1,21	2,59	6,96	13,15	-	-	4,43	-	22,08	-
B10Bz9	xénotime	0,63	1,25	-	8,78	-	-	3,82	-	26,77	-
B10Bz13	xénotime	1,34	2,75	5,49	13,91	-	-	7,09	-	-	-
B10A-13	oxyde de fer	4,24	1,24	-	88,35	-	-	-	-	1,80	-
B10A-7	oxyde de fer	4,01	1,19	1,05	88,09	-	0,14	-	-	1,65	-
B10A-8	"éventail"	1,94	-	0,35	8,87	-	-	6,06	-	28,10	-
B10A-9	grain isolé	1,80	-	1,16	3,09	-	-	6,55	-	28,04	-
B10A-14	"éventails jointifs"	-	-	0,42	3,89	-	-	7,09	-	27,49	-
B10A-53	"éventails jointifs"	8,50	7,49	0,96	-	-	0,64	6,73	0,67	19,23	-
B10A-58	"éventails jointifs"	6,85	7,76	0,76	-	-	-	6,84	-	22,14	-
B10A-59	"éventails jointifs"	10,64	10,30	0,83	2,06	-	0,63	6,10	0,55	19,46	-
B10A-60	"éventails jointifs"	13,61	12,27	0,94	-	-	0,51	5,74	1,18	18,00	-
B10A-64	"éventails" dans porosité	-	-	0,35	3,71	-	-	6,76	-	24,28	-
B10A33	grain dans "éventails"	3,01	7,89	27,50	23,55	2,50	0,89	4,01	-	1,92	1,43
B10A34	grain dans "éventails"	2,74	7,49	23,36	26,46	2,71	0,78	3,92	-	2,53	1,44
B10A-33	grain dans "éventails"	13,64	16,93	12,72	5,50	-	-	2,46	-	2,94	-
B10A-35	grain dans "éventails"	6,60	16,32	36,58	1,49	-	-	2,20	-	1,12	0,93

Echantillons	CoO	NiO	CuO	ZnO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
B10A5	0,87	1,07	4,34	4,77	-	1,83	-	-	-	0,11	-	-	99,93
B10A6	0,66	0,84	4,58	4,11	-	1,51	-	-	-	-	-	-	100
B10Ap01	6,72	8,17	5,78	3,57	-	-	-	-	-	-	-	-	100
B10B-1	17,40	5,37	5,42	4,91	1,02	-	0,10	-	-	-	-	-	100
B10B-2	0,25	-	1,30	2,66	-	-	-	-	-	-	-	-	100
B10B-3	1,55	-	2,16	1,80	-	-	-	-	-	-	-	-	100
B10B-4	1,61	-	1,99	3,16	0,82	-	-	-	-	-	-	-	100
B10B-5	3,39	0,56	-	-	44,81	-	1,38	-	-	-	2,95	9,31	100
B10B-6	3,23	0,84	-	-	34,16	-	1,41	-	-	-	3,12	6,82	100
B10Bz9	2,17	-	-	-	34,28	-	-	2,81	-	-	10,33	9,15	100
B10Bz13	1,54	1,31	-	-	29,55	-	-	5,41	-	-	24,65	6,96	100
B10A-13	0,52	-	1,84	2,01	-	-	-	-	-	-	-	-	100
B10A-7	0,46	-	1,47	1,94	-	-	-	-	-	-	-	-	100
B10A-8	0,27	-	-	-	-	0,98	-	11,66	-	-	34,05	7,70	100
B10A-9	-	-	-	-	-	-	-	11,97	-	-	38,66	8,72	100
B10A-14	-	-	-	-	-	-	-	14,16	-	-	41,03	5,91	100
B10A-53	-	-	-	-	6,65	-	-	8,59	-	5,66	31,43	3,46	100
B10A-58	-	-	-	-	7,43	-	-	8,57	-	5,81	31,39	2,45	100
B10A-59	-	-	-	-	6,39	-	-	7,34	-	4,82	27,09	3,80	100
B10A-60	-	-	-	-	6,11	-	-	7,09	-	4,97	26,76	2,83	100
B10A-64	-	-	-	-	8,51	-	-	10,70	-	5,06	35,61	5,01	100
B10A33	1,87	4,28	3,86	3,21	0,73	-	-	-	11,57	-	1,76	-	100
B10A34	1,37	3,42	3,54	3,34	1,03	0,32	-	-	13,56	-	1,99	-	100
B10A-33	0,94	1,45	2,62	1,91	0,77	-	-	-	34,31	-	3,80	-	100
B10A-35	2,71	3,33	5,53	4,22	0,71	-	-	-	17,13	-	1,12	-	100

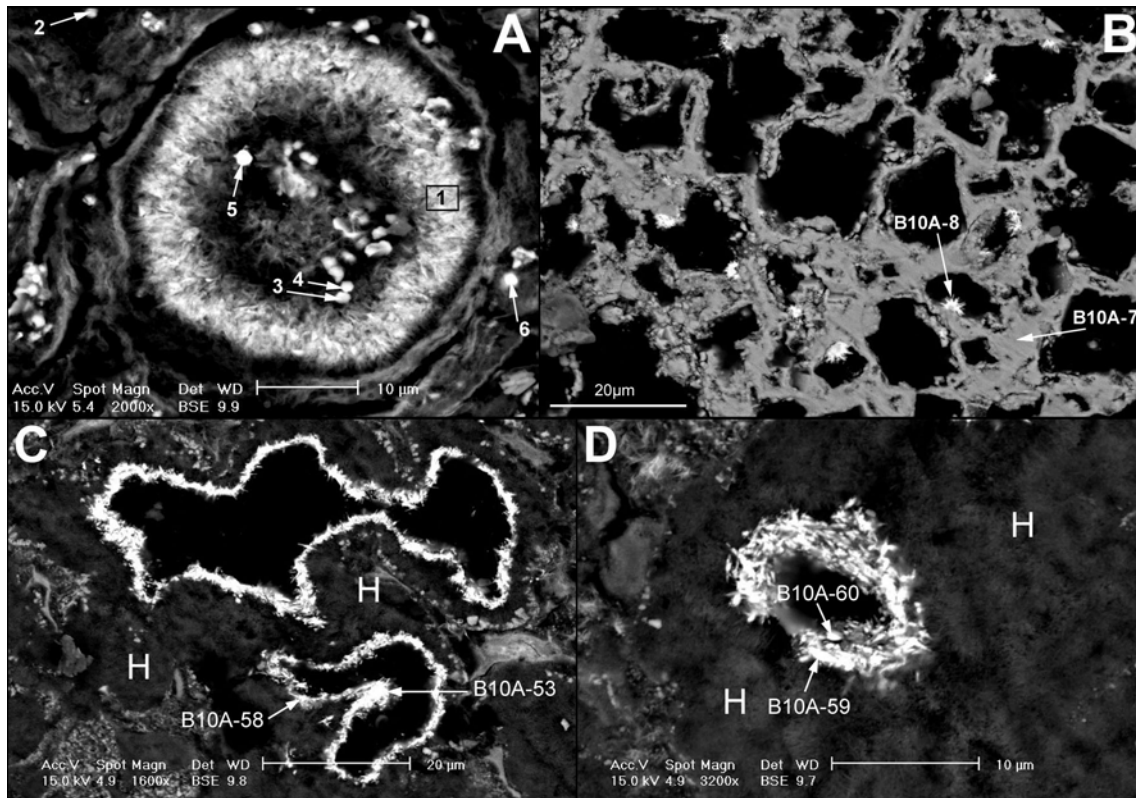


Figure 73 – Localisation d'analyses ponctuelles effectuées sur les échantillons B10B (image A) et B10A (images B, C et D) sur des images MEB en électrons rétrodiffusés. Les analyses correspondantes sont reportées dans le Tableau 12. H : halloysite.

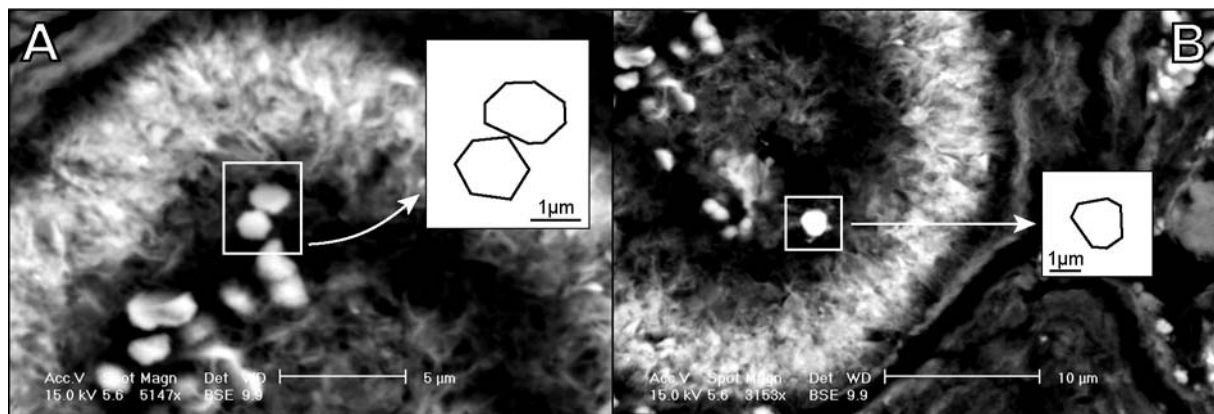


Figure 74 - Images MEB en électrons rétrodiffusés de détails de la Figure 73 A. A : grains d'oxydes de fer automorphes (analyses B10B-3 et B10B-4). B : xénotime automorphe ou en enrobage d'un grain d'oxyde de fer automorphe (analyse B10B-5).

Le Tableau 13 présente une tentative de classification de ces minéraux en fonction de l'abondance relative en TR et yttrium. Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, le xénotime  $(Y,TR)PO_4$  est aisément identifiable (type A). En revanche, les autres types le sont moins nettement. Les types B et C peuvent, en effet, correspondre à un rhabdophane riche en Nd  $[(Nd,TR)(PO_4)_2 \cdot H_2O]$  ou une monazite riche en Nd  $[(Nd,TR)(PO_4)_2]$ . En outre, les grains isolés

au sein des "éventails" peuvent être identifiés comme de la monazite riche en Ce ou bien de la cérianite, selon qu'ils contiennent ou non du phosphore.

**Tableau 13 - Tentative de détermination des minéraux de Terres Rares observés.**

Type	Morphologie	Éléments	Tentative de détermination
A	automorphes ou enrobage (?) de grains automorphes d'oxydes de fer	Y >> Nd > Gd > La	xénotime
B	éventails de cristaux aciculaires	Nd >> La > Gd (pas de Y)	rhabdophane-Nd ou monazite-Nd
C	éventails de cristaux aciculaires	Nd >> La, Y ≥ Pr, Gd	rhabdophane-Nd ou monazite-Nd
D	grains isolés au sein des éventails jointifs de cristaux aciculaires	Ce >> Nd (P,Y?)	monazite-Ce ou cérianite

#### *Discussion autour des minéraux de cérium*

Les phosphates de Terres Rares combinés aux oxydes de Mn présentent parfois une remarquable anomalie positive en Ce. Cette anomalie est bien connue dans les nodules polymétalliques Fe-Mn océaniques (Piper, 1974; McLennan, 1989), mais l'est également en contexte d'altération supergène. En effet, Koppi *et al.* (1996) décrivent une remarquable anomalie positive en Ce sur les courbes de distribution des Terres Rares d'oxydes de Mn (en particulier de lithiophorite) provenant du site de Koongarra (Alligator Rivers, Northern Territory, Australia).

Ces auteurs ont plus précisément étudié une minéralisation secondaire d'uranium dans une formation de schistes à chlorite d'âge protérozoïque inférieur (les "schistes du Cahill"). La percolation de fluides météoriques *per descensum* le long d'un accident géologique est à l'origine de l'altération du gisement. Des enduits noirs ont été systématiquement observés dans les veines fines, les pores et les fissures des altérites. Ces enduits noirs, riches en oxydes de manganèse (lithiophorite) ont également concentré le cérium et l'uranium, à l'exclusion d'autres éléments en traces. Le cérium et l'uranium y forment des globules micrométriques (1-2 mm) microcristallins. Les paramètres du réseau cristallin de cette substance sont proches de ceux de la cérianite [(Ce,U)O<sub>2</sub>]. A Beez, l'anomalie positive en Ce des échantillon riches en manganèse indique la présence de minéraux, dont il n'a pas été possible de déterminer s'il s'agissait de phosphates ou d'oxydes (*cf.* paragraphe 6.5.2).

Bien que les teneurs en TR des échantillons riches en manganèse soient plus élevées à Beez (environ d'un facteur 50), les enduits à Mn, Ce et U d'Alligator Rivers ont des courbes de distribution des Terres Rares assez similaires (Figure 75). Les échantillons d'Alligator Rivers présentent cependant un léger appauvrissement en TR moyennes par rapport aux TR lourdes ; tandis que les échantillons de Beez présentent peu de variations concernant les TR moyennes et lourdes.

Comme à Koongarra, l'ensemble des données suggère l'existence, à Beez, d'un épisode oxydant, matérialisé par le passage en phase solide du Mn et du Ce tétravalent qui, à cette occasion, se découple des autres Terres Rares. Le Mn forme alors des oxydes de manganèse (lithiophorite et cryptomélane lorsque du potassium est disponible) et le Ce vraisemblablement de la cérianite [CeO<sub>2</sub>].



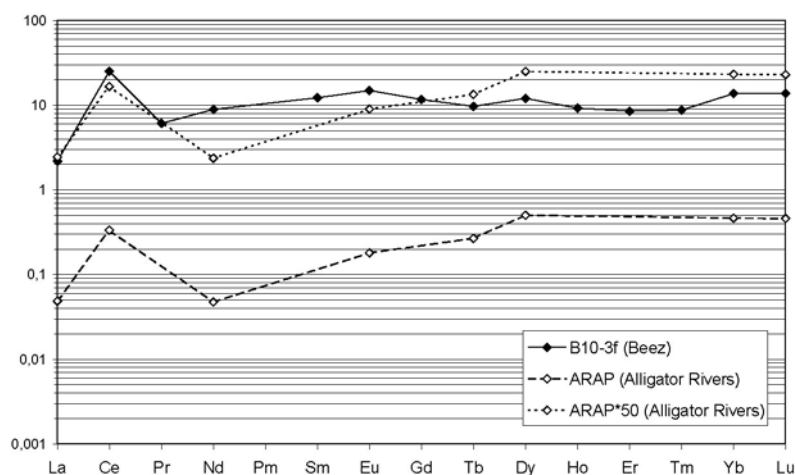
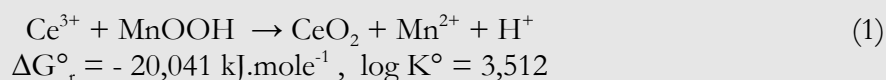


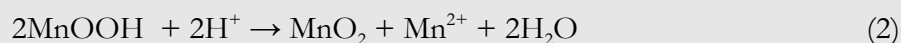
Figure 75 – Comparaison des courbes de distribution des Terres Rares normalisées aux shales PAAS des zones riches en manganèse à Beez et à Koongarra (Australie) (données extraites du *Alligator Rivers Analogue Project* dans Edis *et al.*, 1992).

Ces deux cas analogues posent la question de l'affinité des oxydes de cérium pour le manganèse. Koppi *et al.* (1996) suggèrent l'existence d'un couple redox Ce/Mn et proposent la réaction suivante :

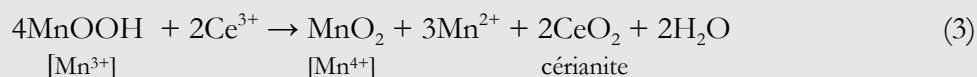


La réduction de MnOOH facilite l'oxydation de  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{CeO}_2$ . Selon ces mêmes auteurs, cela explique le fait que la lithiophorite contienne rarement du Ce. En effet, le manganèse de la lithiophorite est principalement sous forme  $\text{Mn}^{2+}$ . Or, la mise en solution de  $\text{Mn}^{2+}$  s'accompagne de la précipitation de cérianite (1). Ces considérations géochimiques reposent sur une formule chimique simplifiée de la lithiophorite  $[\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{O}_9, \text{H}_2\text{O}]$  contenant seulement du  $\text{Mn}^{2+}$ . Or la formule complète  $[\text{Al}_{14}\text{Li}_6(\text{OH})_{42}\text{Mn}^{2+}_3\text{Mn}^{4+}_{18}\text{O}_{42}(\text{OH})_{42}]$  (Antony *et al.*, 1997) contient à la fois  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . La coexistence de ces différents états d'oxydation implique le couplage d'une réaction de disproportionation aux processus redox des espèces du manganèse.

La disproportionation des oxy-hydroxydes de manganèse en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{MnO}_2$  (état  $\text{Mn}^{4+}$ ) résulte d'une baisse substantielle de la solubilité du manganèse (Hem, 1978) en accord avec la réaction (2) :



Le bilan des équations (1) et (2) en milieu oxydant peut s'écrire selon la réaction (3) et confirme la formation d'oxyde de cérium lors de la production des "espèces ioniques" du manganèse nécessaire à la formation de la lithiophorite. Ainsi la lithiophorite contient rarement du Ce dans son réseau, mais est souvent accompagnée de cristaux de cérianite.



## 6.6 Attaques sélectives

Des analyses complémentaires ont été effectuées sur les échantillons d'halloysite afin de vérifier la présence de gel et d'en déterminer la composition chimique. Il s'agit d'une attaque sélective réalisée avec le réactif de Tamm (Schwertmann, 1964 ; protocole au paragraphe 6.3 du Chapitre I). Ce réactif dissout les silico-aluminates amorphes de type allophane ainsi que l'ensemble des forme complexées et amorphes du fer et de l'aluminium en respectant les oxydes cristallisés et les silico-aluminates bien organisés tels que l'halloysite.

Trois échantillons d'argilite à halloysite ont été attaqués puis analysés, ainsi qu'un échantillon d'argilite à halloysite de référence (Weillen ; Perruchot *et al.*, 1997). La composition chimique des roches totales est présentée dans le Tableau 14 et les résultats des attaques sélectives sont reportés dans le Tableau 15. Les quantités de silice et d'alumine extraites témoignent de la présence de gels silico-alumineux. L'échantillon B15-14 paraît être le plus riche en ces composés. Les proportions d'alumine et de silice extraites atteignent respectivement 4,85% et 2,70%. Les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des extraits, dont on peut penser qu'ils traduisent bien la composition chimique des gels présents, sont tous compris entre 0,45 et 0,95. Ces valeurs sont inférieures à celles, comprises entre 1 et 2, qui caractérisent les allophanes (Wada, 1982, 1979).

L'attaque de l'échantillon B8-4, composé d'halloysite et de globules de manganèse, indique qu'environ 5% de  $\text{MnO}$  ainsi qu'une petite quantité de fer (<1%) sont extraits et sont donc vraisemblablement présents sous forme de composés amorphes. L'extraction d'une partie du Co et du Ni (respectivement ~6,5% et ~3,5%) confirme, par ailleurs, l'incorporation de métaux de transition, notamment de manganèse, à ces composés amorphes.

En outre, 26 % du zinc de l'un des échantillons d'halloysite en contenant 513 ppm ont été extraits. Le ou les composés de zinc en cause sont vraisemblablement peu ou mal cristallisés.

**Tableau 14 - Composition chimique exprimée en pourcent d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments traces et rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  d'échantillons d'argilite blanche ayant fait l'objet d'une attaque sélective au réactif de Tamm.**

Echantillon	Description	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	CaO (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	MnO (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
B29-1 bleu	halloysite massive bleue	40,68	35,76	traces	0,13	traces	2	262	193	1,93
B15-14	halloysite	38,03	33,68	0,60	0,50	traces	40	1006	513	1,92
B8-4	halloysite + oxydes de Mn	38,48	34,05	0,49	2,88	3,80	6386	3844	1868	1,92
Weillen	halloysite de référence	43,29	37,46	traces	traces	traces	2	134	12	1,96

**Tableau 15 - Quantités d'éléments extraits par le réactif de Tamm exprimées en pourcents en poids des quantités présentes dans les échantillons soumis à l'attaque (cf. Tableau 14) et rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les solutions d'extraction.**

Echantillons	Argilite à :	$\text{SiO}_2$ extrait	$\text{Al}_2\text{O}_3$ extrait	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ extrait	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ départ	CaO extrait	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ extrait	MnO extrait	Co extrait	Ni extrait	Zn extrait
B29-1 bleu	halloysite massive bleue	0,53	1,91	0,47	1,93	-	-	-	-	-	-
B15-14	halloysite	2,70	4,85	0,95	1,92	-	-	-	-	-	26,05
B8-4	halloysite + oxydes de Mn	0,48	1,77	0,46	1,92	-	0,86	4,77	6,42	3,56	-
Weillen	halloysite de référence	0,33	0,97	0,57	1,96	-	-	-	-	-	-

## 7 Séquence de néogène

### 7.1 Placage d'oxydes

Les observations de terrain et l'étude pétrographique permettent d'établir une chronologie relative de la néoformation des différents minéraux. Certaines relations sont claires. La présence de phosphates de Terres Rares dans des moulages de cristaux de gypse et de dolomite cimentés par de la goethite (Figure 60 et Figure 61 A et B) indique, par exemple, les étapes suivantes :

- 1) formation du gypse et héritage de la dolomite (*cf.* paragraphe 5.1.2)
- 2) cimentation par la goethite
- 3) dissolution du gypse et de la dolomite
- 4) précipitation des phosphates de Terres Rares

D'autres arguments géométriques peuvent être avancés, notamment concernant la chronologie relative des oxydes de manganèse. En effet, ceux-ci se développent sous forme de globules dans la porosité des placages d'oxydes (Figure 59), ce qui indique qu'ils sont apparus après la goethite.

On remarque par ailleurs que les phosphates de Terres Rares précipitent en toute fin de séquence de néogène. Ils précipitent en effet, dans la porosité des oxydes de fer, des globules de manganèse et de l'argilite blanche, ce qui établit leur postériorité (Figure 61).

### 7.2 Argilite blanche

En revanche, dater la formation des globules de manganèse par rapport à l'halloysite est délicat. Trois hypothèses s'offrent à nous : les globules peuvent se former AVANT, PENDANT, ou APRES la formation d'halloysite. Cependant, la première hypothèse s'élimine pour des raisons évidentes : les globules ont besoin d'un support pour se former.

D'autre part, des arguments géométriques viennent écarter l'hypothèse d'une formation postérieure à celle de l'halloysite car dans un tel cas les globules se formeraient dans des fractures nettement visibles et dont on suivrait la continuité à travers l'halloysite. Or, si des surfaces disponibles à la nucléation ont été mises en évidence, le prolongement des fractures n'est jamais visible au sein de l'halloysite (*cf.* paragraphe 5.1.1), ce qui tend à démontrer que la fracturation n'a pas eu lieu APRES la cristallisation de l'halloysite. De plus, les globules sont certes alignés, mais l'halloysite épouse parfaitement leurs formes (Figure 50), ce qui plaide en faveur d'une phase de cristallisation postérieure à celle des globules.

Il apparaît donc que les globules de manganèse se forment en même temps que l'halloysite, ou plus précisément en même temps que les gels précurseurs de l'halloysite, dont la présence a été mise en évidence précédemment (*cf.* paragraphe 6.6).

Un argument supplémentaire va aussi dans ce sens. Les globules sont constitués de lamines concentriques dont certaines sont composées uniquement de silice et d'alumine dans des proportions halloysitiques (*cf.* paragraphe 6.5.2). Il reste à déterminer si halloysite et globules de manganèse précipitent à partir de mêmes gels précurseurs de composition Si-Al-Mn, ou bien s'ils se forment dans des gels de composition Si-Al lors d'apports ponctuels en manganèse.

Dans le premier cas, les globules seraient répartis de façon homogène au sein des masses halloysitiques. Or, ce n'est pas le cas. Ce qui tend à privilégier la seconde hypothèse de précipitation au sein de gels Si-Al, lors d'apports ponctuels en manganèse ; les alignements de globules (observés en Figure 48 et Figure 50 A) soulignent alors les trajectoires de circulation des fluides riches en Mn.

L'halloysite a été observée en association intime avec la gibbsite dans l'argilite blanche pulvérulente. Là encore, il est difficile de déterminer la chronologie relative, bien que l'on suppose un développement syngénétique de ces deux espèces minérales.

Outre les arguments géométriques, il est des arguments géochimiques. En effet, l'étude de cryptokarsts à paragenèses semblables indique que des fluides acides sont responsables de l'altération cryptokarstique (Ertus, 1990 ; Brouard, 1992 ; De Putter *et al.*, 1997 ; Nicaise, 1998 ; De Putter *et al.*, 2000). La neutralisation de ces fluides, le plus souvent au contact de la roche carbonatée encaissante, conduit à la néoformation de phases minérales. Les oxydes de fer précipitent précocement dans la séquence de neutralisation des fluides (Brouard, 1992). Ils se forment communément avant l'halloysite et la gibbsite. On peut supposer qu'il en est de même à Beez.

### 7.3 Néogénèses de la brèche de dissolution

Afin que la séquence de néogénèse soit complète, il ne faut pas oublier d'y ajouter la delvauxite et la jarosite présentes au sein de la brèche. Si la jarosite semble néoformée, la delvauxite connaît un précurseur au sein des niveaux du Viséen supérieur (V3c) : les nodules de diadochite. La transformation minérale de la delvauxite en diadochite est mentionnée par Cesàro en 1897.

L'absence de données concernant les relations géométriques avec les autres phases néoformées au contact de l'encaissant ne permet cependant pas de dater leur apparition. Cependant, on peut supposer que la néoformation de la jarosite et la transformation de la diadochite sont contemporaines de la dissolution partielle des niveaux du Viséen supérieur à l'origine de la brèche.

### 7.4 Séquence de néogénèse

L'ensemble de ces observations soutient l'établissement d'un schéma de la chronologie relative de l'évolution des phases minérales néoformées (Figure 76).

L'épisode de dissolution du gypse et de la dolomite et de précipitation des minéraux de Terres Rares est tardive par rapport au reste de la séquence de néogénèse et peut intervenir postérieurement comme, par exemple, lors de la réactivation quaternaire des karsts.

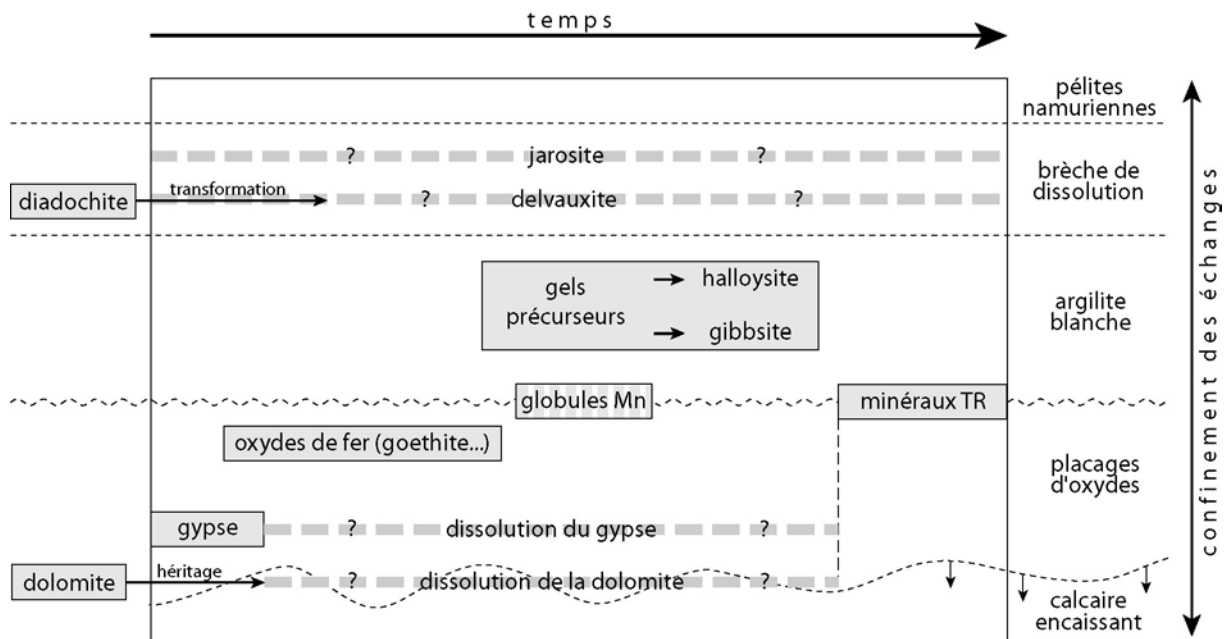


Figure 76 - Essai de reconstitution de la séquence de néogenèse primaire dans les cryptokarsts de Beez.

### 7.5 Néogenèses tardives

Les observations précédentes concernent le fonctionnement primaire des cryptokarsts de Beez. Les observations de terrain ont cependant mis en évidence une réactivation quaternaire impliquant limons et graviers alluviaux de la Meuse en bordure des poches (cf. paragraphe 2.6).

Des minéraux de néogenèse associés à cette phase d'altération ont été mis en évidence. Il s'agit des "cocardes" échantillonnées au sein des limons. La géométrie de la poche karstique (Figure 24) suggère que ces "cocardes" résultent du remaniement du niveau d'argilite primaire néoformé à l'interface karst/encaissant.

Cependant, Swineford *et al.* (1953) ont décrit des nodules comparables dans les Blue Hill shales du Kansas ; au détail près que la phase alumineuse était sulfatée (alunite  $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$  au lieu de gibbsite  $[Al(OH)_3]$  dans le cas de Beez). L'observation de nodules à cœur d'alunite et pourtour d'halloysite ont conduit les auteurs à considérer que l'halloysite se formait au dépens des shales encaissant à l'interface alunite/shales et était un produit de la réaction entre l'alunite et les constituants des shales.

Les limons de Beez sont principalement composés de smectites, riches en silice. Il est donc possible que le processus soit le même :

- 1) le cœur de "cocarde" composé d'un mélange pulvérulent d'halloysite/gibbsite serait hérité du niveau d'argilite primaire
- 2) l'halloysite bleue pure composant leur périphérie résulterait de la réaction entre le cœur gibbsitique et la silice des limons encaissants.

## 8 Processus et modélisation de l'altération

Dans cette partie, on s'attachera à comprendre les mécanismes de l'altération primaire et à proposer un modèle géochimique. La minéralisation secondaire liée au fonctionnement quaternaire des karsts ("cocardes") ne sera pas abordée.

### 8.1 Sources d'acidité des fluides

A Beez, l'altération conduit à la formation de cryptokarsts sous une couverture composée de pélites viséo-namuriennes et de sables oligocènes.

Comme dans tous les systèmes fossiles, les fluides d'altération ne peuvent être collectés. La nature et l'origine des fluides acides peuvent être variées et les indices géochimiques ne peuvent être approchés que par la modélisation. Ainsi, l'hallowite, principale phase néoformée à Beez, se forme en milieu oxydant et modérément acide,  $\text{pH} \sim 5,5$  (Murray, 1988). La jarosite est, par ailleurs, un bon indicateur de conditions très acides ( $\text{pH} < \sim 2$ ) dans les profils d'altération (Nordstrom, 1982 ; Van Breemen, 1982 ; Baron & Palmer, 1996 ; Herbert, 1997).

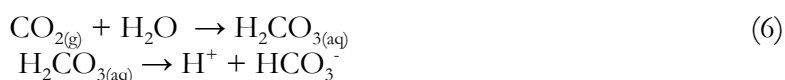
Les pélites du Namurien A contiennent de la pyrite (Van Leckwyck *et al.*, 1952 ; Boukaert *et al.*, 1971) comme beaucoup de pélites d'une manière générale (Clarke, 1924). Les fluides météoriques percolant dans les pélites oxydent la pyrite et constituent ainsi une source d'acide sulfurique. En effet, la dissolution de la pyrite fournit de l'acide sulfurique selon la réaction (4) (Garrels & Thompson, 1960 ; Lawson, 1982). De plus, en environnement supergène, le fer ainsi libéré est immédiatement oxydé selon la réaction (5) ; ce qui augmente encore l'acidité du milieu.



Bien que présente en faible quantité, la néoformation de phases phosphatées, telles que la delvauxite et les phosphates de Terres Rares (xénotime), suppose la participation d'acide phosphorique dans le processus d'altération à Beez. Les niveaux viséens supérieurs, précurseurs de la brèche, constituent une source potentielle. Ils contiennent, en effet, des niveaux de nodules phosphatés composés de diadochite  $[\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (paragraphe 4.3).

Ces nodules contiennent  $\sim 15\%$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $12\%$  de  $\text{SO}_3$  (Tableau 8). Leur lessivage produirait ainsi à la fois de l'acide phosphorique, dont une partie serait immédiatement consommée par la formation *in situ* de delvauxite, et de l'acide sulfurique.

D'autres acides se sont probablement ajoutés à ce mélange d'acides sulfurique et phosphorique : acide carbonique (formé par incorporation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique à l'eau selon la réaction (6)) et les acides organiques libérés par les végétaux en décomposition, acides fulviques et humiques. La contribution de la matière organique de certains niveaux viséens supérieurs (MO et débris de végétaux supérieurs) ainsi que celle du calcaire viséen V2b ne peut être exclue.





En outre, des lambeaux de transgressions méso-cénozoïques mis été en évidence à l'échelle locale (paragraphe 2.2). Les bases de transgressions sont réputées riches en matière organique, pyrite, phosphates, qui sont autant de sources d'acidité potentielles.

Parmi ces divers acides, le plus fort, celui qui abaisse le pH, est l'acide sulfurique. Les autres acides, moins fort et/ou moins bien connus dans les environnements géologiques, seront ignorés dans la suite du raisonnement.

## 8.2 Modélisation géochimique

### 8.2.1 Proposition d'un scénario

À Beez, les fluides météoriques ont accès à tous les niveaux stratigraphiques en raison du pendage et de l'érosion méso-cénozoïque (Figure 26). Le scénario d'altération le plus probable est globalement le suivant (Figure 77 ; Bruyère *et al.*, 2003) :

- 1) La pyrite des pélites namuriennes (et probablement des bases de transgressions méso-cénozoïques) est oxydée par des fluides météoriques percolant *per descensum*, produisant des solutions d'acide sulfurique à bas pH. Pour la modélisation, la chimie de ces fluides météoriques est assimilée à celle de la moyenne des eaux météoriques mondiales actuelles.
- 2) Ces fluides réagissent ensuite avec les nodules phosphatés des niveaux viséens supérieurs précurseurs de la brèche de dissolution et produisent de l'acide phosphorique. Ces nodules contenant également des sulfates, il en résulte une nouvelle acidification des fluides.
- 3) Enfin, les fluides acides entrent en contact avec le calcaire viséen sous-jacent. Le calcaire est dissous et les acides sont neutralisés selon la réaction (7). Dès lors, l'acidité totale des fluides diminue et, à la faveur de cette remontée du pH, différentes phases minérales précipitent.

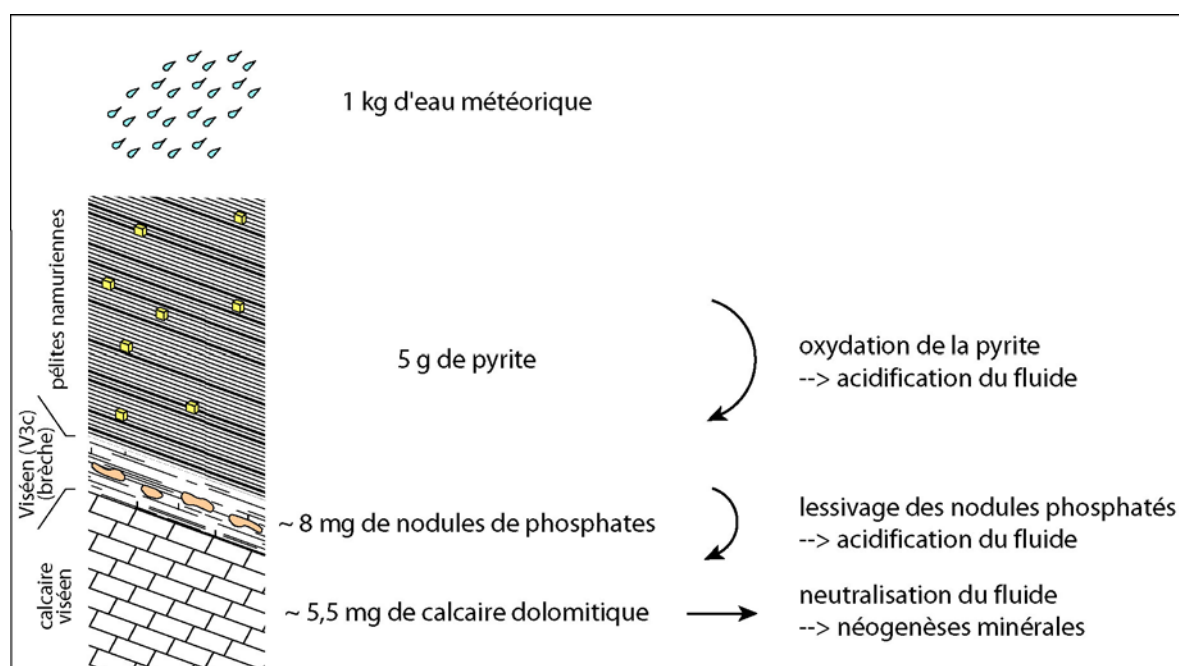
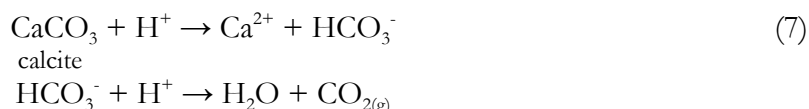
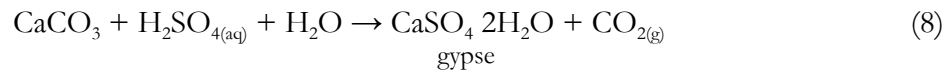


Figure 77 - Proposition d'un scénario d'altération à Beez. Les quantités indiquées sont celles utilisées dans le modèle GWB®.

## 8.2.2 Modélisation géochimique

La modélisation a été réalisée en trois étapes à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench® (les scripts de modélisation sont reportés en annexe 1). Les résultats de cette modélisation sont présentés dans le diagramme en Figure 78. Le modèle fait apparaître deux étapes de néogenèse lors de la neutralisation des fluides :

- 1) Tout d'abord, oxydes de fer, delvauxite et gypse précipitent à partir de pH~1,5. Les oxydes de fer, présents essentiellement sous forme de goéthite [FeOOH] dans le gisement, sont représentés dans le modèle par l'hématite [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] car les données thermodynamiques pour la goéthite ne sont pas disponibles dans la base de donnée. De la même façon, la strengite [Fe<sup>3+</sup>PO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O] formée par le modèle peut être assimilée à la delvauxite trouvée sur le terrain qui est également un phosphate de Fe<sup>3+</sup>. En effet, les données thermodynamiques pour la delvauxite ne sont pas connues. En outre, le calcium libéré par la dissolution du calcaire, réaction (7), se recombine avec les ions sulfates pour former du gypse [CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O] selon la réaction (8) (Andrews *et al.*, 1996). Le modèle prévoit également la formation de silice, sous forme de quartz.



- 2) Le second épisode correspond à la formation d'halloysite [Al<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O] et de gibbsite [Al(OH)<sub>3</sub>] à pH plus modéré (à partir de pH~4,8). La kaolinite formée par le modèle doit être assimilée à l'halloysite observée sur le terrain puisque les données thermodynamiques pour l'halloysite ne sont pas connues. L'halloysite, tout comme la gibbsite, se forme lorsque l'activité de l'eau est forte ; tandis que la kaolinite précipite pour une faible activité d'eau (Trolard *et al.*, 1990 ; Churchman, 2003).

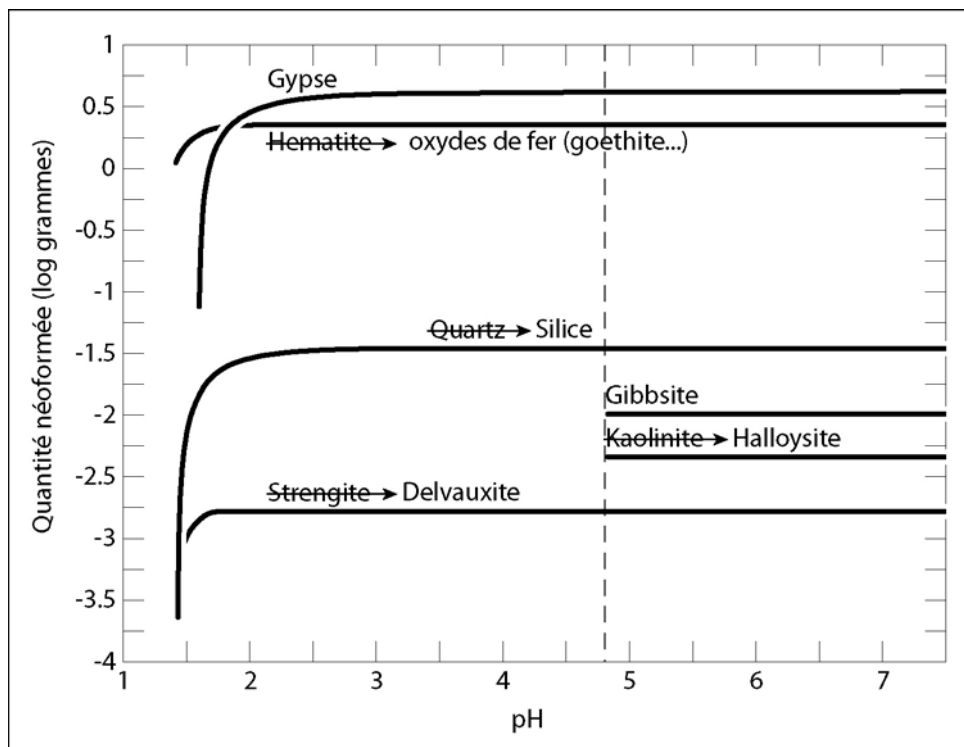
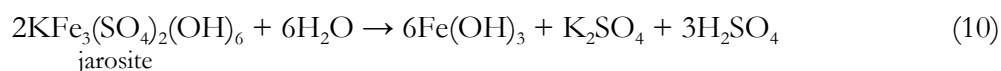
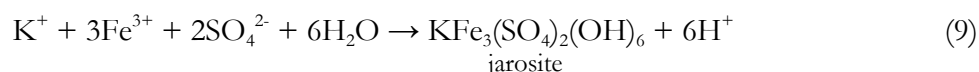


Figure 78 - Résultats interprétés de la modélisation géochimique à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench®. Les quantités de minéraux néoformées sont tracées en fonction du pH, *ie* en fonction du temps puisqu'il s'agit d'un processus de neutralisation des fluides acides.

### 8.2.3 Validité du modèle

Les propositions du modèle confirment les grandes lignes du scénario envisagé et en affinent certains détails. Ainsi, les résultats sont en accord avec la séquence de néogenèse établie à partir des observations de terrain et de l'étude pétrographique. En effet, ils confirment la formation de gypse et d'oxydes de fer dans un premier temps. La modélisation apporte cependant un élément nouveau, car elle cale l'apparition de la delvauxite durant cette première étape. La jarosite, n'est pas formée par le modèle. On sait néanmoins qu'elle précipite de manière générale à pH inférieur à 2 (Nordstrom, 1982 ; Van Breemen, 1982) selon la réaction (9) (Baron & Palmer, 1996). On peut en déduire qu'elle se forme durant la première étape de néogenèse lorsque le pH est inférieur à 2. La faible abondance de jarosite sur le terrain peut s'expliquer par une faible disponibilité du potassium en solution et/ou par une compétition privilégiant la formation de gypse au détriment de la jarosite, ou encore par une hydrolyse ultérieure selon la réaction (10) (Carson *et al.*, 1982).



Le modèle propose la formation de silice. Cependant, aucune trace évidente de silice néogénétique n'a été observée sur le terrain. Les parois des karsts ne sont pas silicifiées comme cela a pu être observé dans d'autres sites similaires d'altération karstique en Entre-Sambre-et-Meuse (Ertus, 1990 ; Nicaise, 1998). Cependant, la silice nécessitée par le modèle peut correspondre à :

- ✓ la silice désorganisée mise en évidence par spectroscopie IR dans l'argilite blanche. En tout état de cause, cette silice ne représente qu'une faible quantité.
- ✓ aux minéraux smectitiques de la matrice de la brèche de dissolution qui mobilisent d'importantes quantités de silice.

La deuxième étape de la séquence de néogenèse, correspondant à la formation d'hallowite, de gibbsite et d'oxydes de manganèse (lithiophorite et cryptomélane), est en partie confirmée par le modèle, qui en précise la gamme de pH de formation ( $\sim 4,8 < \text{pH} < 7$ ). En partie seulement, car le modèle ne tient pas compte des espèces ioniques du manganèse, absentes de sa base de données.

La formation de phosphates (et d'oxydes ?) de Terres Rares en fin de séquence de néogenèse n'est pas retranscrite par le modèle car celui-ci ne prend pas non plus en compte les espèces ioniques des TR. De plus, il est probable que la dissolution du gypse et de la dolomite et la précipitation des minéraux de Terres Rares soient tardives par rapport au reste de la séquence de néogenèse et puissent intervenir postérieurement comme, par exemple, lors de la réactivation des karsts au quaternaire. Ce seraient alors d'autres fluides qui seraient responsables de ces phénomènes.

### 8.2.4 Discussion et perspectives

Malgré le manque de données thermodynamiques, le modèle géochimique donne des résultats qui convergent avec les observations. Il valide tout d'abord le scénario d'altération à Beez. Il confirme, ensuite, la séquence de néogenèse déduite des observations de terrain et de l'étude pétrographique et y ajoute une échelle de pH.

Comme beaucoup de modèles, GWB® est limité par ses lacunes concernant les données thermodynamiques, notamment des espèces minérales du manganèse et des Terres Rares. L'intégration de données existantes à la base de données est cependant aisément réalisable et pourra faire l'objet d'une étude complémentaire.

## 9 Discussion

### 9.1 Processus de formation de l'halloysite

Divers auteurs envisagent l'existence de gels précurseurs de l'halloysite (Brouard, 1992 ; Perruchot *et al.*, 2001 ; Nicaise, 1998). Brouard (1992) précise que le gel se transforme lentement en halloysite par déshydratation et organisation progressive des groupes atomiques, à la suite de phases successives de dessiccation et d'humectation des profils karstiques. Les travaux de Brindley *et al.* (1948), Gastuche *et al.* (1961), Siffert (1962), Velde (1977) et Tazaki (1981) montrent que la déshydratation et la polymérisation de molécules d'oxy-hydroxydes de Si et d'Al aboutit à la formation de feuillets de type TO (tétraèdres/octaèdres) correspondant à la structure élémentaire de la kaolinite. La structure de l'halloysite ne diffère que par la présence de molécules d'eau interfoliaires.

L'observation et l'analyse de l'halloysite de Beez confirme ce schéma. En effet, les analyses sélectives ont révélé la présence de gels résiduels. De plus, l'ensemble des microfaciès d'halloysite présente une microporosité importante (Figure 47). Des fentes de retrait ont par ailleurs été observées (Figure 47 D) témoignant d'un phénomène de déshydratation. La déshydratation des gels précurseurs aurait été ainsi fossilisée lors de l'évolution cristalline des gels vers une halloysite bien cristallisée.

Il existe ainsi plusieurs critères convergeant vers l'existence de gels précurseurs de l'halloysite, cependant il ne reste actuellement que très peu de gel. La composition chimique des gels initiaux reste inconnue. Mais on peut supposer que les valeurs des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  déterminées par l'analyse globale des échantillons d'halloysite se rapprochent de celles des gels initiaux. Ces valeurs ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  départ dans le Tableau 14) sont comprises entre 1 et 2 comme celles des allophanes de la littérature (Wada, 1982, 1979).

Ces observations sont proches de celles d'autres auteurs. Pour Guendon (1981) et Perruchot *et al.* (2001), les allophanes, respectivement des cryptokarsts de Provence et des cryptokarsts de Normandie (Dieppe), évoluent vers des minéraux bien cristallisés : gibbsite et halloysite. Les allophanes libèrent de la silice et de l'alumine ; une partie de l'alumine forme la gibbsite, la silice et l'alumine restante se combinant pour former l'halloysite.

En outre, on observe, à Beez, des alignements de globules d'oxydes de manganèse au sein des masses halloysitiques. Les relations géométriques de ces deux phases minérales ont conduit à considérer que ces globules de manganèse se forment au sein des gels Si-Al, lors d'apports momentanés et localisés en manganèse ; les alignements de globules (Figure 48 et Figure 50 A) souligneraient alors les chemins de circulation des fluides riches en Mn. Ces conclusions confirment que les gels précurseurs réagissent et échangent avec les fluides tant qu'ils ne sont pas totalement cristallisés/organisés. En outre, les surfaces de nucléation observées (Figure 50 et paragraphes 5.1.1 et 7.2) témoignent de la fracturation des masses de gels. Les traces de cette fracturation disparaissent lors de la cristallisation des gels.

Divers auteurs relient le faciès de l'halloysite aux conditions de formation. L'halloysite présente un faciès tubulaire lorsqu'elle se développe à la surface de feldspaths (Parham, 1969a et 1969b) ou dans des cavités (Diamond & Bloor, 1970) ; tandis que le faciès sphéroïdal prédomine lorsqu'elle apparaît au sein même de matériaux crypto ou nano-cristallins, verres volcaniques ou gels (Perruchot *et al.*, 2001). En un sens, les observations des échantillons de Beez confirment ces observations. Tout comme à Dieppe, on observe des cristaux d'halloysite tubulaire développés perpendiculairement aux parois de fissures affectant des masses de gel (Figure 35) ; ceci correspondant à la notion de "cavité" précitée. En revanche, le microfaciès prédominant à Beez est l'halloysite tubulaire, et non sphéroïdale comme lors d'une cristallisation au sein même des gels. Cela peut s'expliquer par une extrême fracturation des masses de gels, créant

proportionnellement plus de fissures que de masses homogènes. Cette hypothèse est renforcée par l'importante porosité observée dans les échantillons d'halloysite (Figure 47) et par la circulation de fluides riches en manganèse, responsables de la formation des globules noirs, au sein des masses de gels, entretenant et créant ainsi des fissures. Le moteur principal de la fracturation reste le soutirage karstique, responsable de mouvements différentiels à l'interface encaissant/remplissage.

## 9.2 Migration des éléments traces

Les systèmes cryptokarstiques opposent une barrière carbonatée à la migration de fluides acides. Ils constituent ainsi des structures privilégiées pour l'étude et la compréhension de la migration et de la fixation des éléments chimiques dans le domaine supergène. Outre la migration des éléments majeurs mise en évidence précédemment, le décryptage de la migration de certains éléments traces peut apporter des informations complémentaires.

### 9.2.1 Mobilité des Terres Rares

Les placages d'oxydes néoformés à l'interface entre encaissant et remplissage cryptokarstique renferment fortes teneurs en Terres Rares, jusqu'à ~2,2 % de la roche totale. Rappelons que l'halloysite pure ne concentre pas les TR ; seules les veinules d'oxydes de manganèse parfois présentes dans l'argilite blanche concentrent les TR (Tableau 10).

La formation de minéraux de Terres Rares n'est pas rare dans les contextes d'altération (crypto)karstique. Un contexte similaire de concentration de phosphates de Terres Rares est connu en Slovaquie. Il s'agit du "Karst Slovaque" connecté aux "Grottes d'Aggtelek" (en Hongrie), le plus grand réseau karstique en Europe composé de 712 grottes. Čílek *et al.* (1998) et Melka & Čílek (2000) y ont étudié la Grotte d'Aragonite de Ochtiná. C'est un endokarst creusé à l'Holocène par les fluides météoriques, vraisemblablement acidifiés par l'oxydation de pyrite, dans le calcaire cristallin du Paléozoïque supérieur. Les paragenèses minérales résultant de cette altération sont semblables à celles des cryptokarsts de Beez. On retrouve des oxydes de fer et de manganèse (goethite, goëthite-birnessite<sup>1</sup>, asbolane) ainsi que de l'halloysite et de l'allophane (Tableau 16). Les Terres Rares se fixent de deux façons. Les auteurs observent d'une part de l'asbolane localement enrichie en Terres Rares, et d'autre part des grains microscopiques et irréguliers de phosphates de La et Nd.

Aucune comparaison minéralogique ne peut être faite avec les minéraux de Terres Rares de Beez à cause du manque de données à Ochtiná, notamment concernant les teneurs en yttrium. Cependant, l'analogie est intéressante et montre qu'il n'est pas rare d'observer des phosphates de Terres Rares en association avec des oxydes de fer et de manganèse en contexte d'altération karstique.

Un autre cas similaire est connu en Belgique, dans le site de la Malogne. Cette carrière souterraine donne accès à des cryptodolines installées dans la craie phosphatée uranifère de Ciply et dont le remplissage karstique est composé de sables glauconieux thanétiens (De Putter, 1997 ; De Putter *et al.*, 1999). Les auteurs y décrivent une altération modérée. L'uranium (IV) et les Terres Rares mobilisés sont concentrés dans des phosphates d'yttrium et de Terres Rares riches en uranium (xénotime<sup>2</sup> / rhabdophane<sup>3</sup> / churchite<sup>4</sup>) enrobant des grains d'oxy-hydroxydes de Fe-Mn-Co

---

<sup>1</sup> birnessite [Na<sub>4</sub>Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub> 9H<sub>2</sub>O]

<sup>2</sup> xénotime [(ETR)PO<sub>4</sub>]

<sup>3</sup> rhabdophane [(ETR)PO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O]

<sup>4</sup> churchite [(ETR)PO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O]

(Tableau 16). Comme à Beez avec la lithiophorite, les phosphates de Terres Rares sont associés à des minéraux à haute surface spécifique. Les auteurs suggèrent que le principal mécanisme de fixation secondaire d'uranium et de Terres Rares est la formation de petits cristaux sur des minéraux à haute surface spécifique plutôt qu'une adsorption élémentaire directe (comme précédemment suggéré par Nicaise *et al.*, 1996 ; Koppi *et al.*, 1996). Dans la Malogne, la source de l'uranium et des TR est la craie phosphatée encaissante (et les sables glauconieux thanétiens transgressifs ?).

**Tableau 16 - Systèmes analogues d'altération karstique présentant des concentrations de Terres Rares comparables à Beez. MO : matière organique.**

	<b>Beez (Belgique)</b> présente étude	<b>Malogne (Belgique)</b> De Putter (1997) De Putter <i>et al.</i> (1999)	<b>Ochtiná (Slovaquie)</b> Čilek <i>et al.</i> (1998) Melka & Čilek (2000)
type d'environnement	cryptokarst	cryptodoline	endokarst
encaissant	calcaire dolomitique viséen	craie phosphatée maastrichtienne	calcaire cristallin du Paléozoïque supérieur
remplissage	brèche, pélites namuriennes et sables oligocènes	sables thanétiens à pyrite (?) et glauconite et MO	aucun
pH minimal	~2 (formation de jarosite)	~5 (dissolution d'apatite uranifère)	non communiqué, mais probablement ~2
source d'acidité	oxydation de pyrite et lessivage de nodules phosphatés (diadochite)	oxydation de pyrite?	fluides météoriques oxydation de pyrite
minéraux néoformés	goethite lithiophorite halloysite gibbsite gypsum delvauxite jarosite smectites xénotime	Fe-Co-Mn oxy-hydroxydes xénotime	goethite-birnessite asbolane halloysite alophane asbolane riche en TR La,Nd-phosphate
source(s) des TR	calcaire encaissant ? pélites sus-jacentes ? nodules phosphatés ? bases de transgressions ?	craie phosphatée	inconnue
âge	post-Oligocène	Quaternaire	Holocène

Selon le scénario d'altération défini à Beez (*cf.* paragraphe 8), différentes sources de Terres Rares sont envisageables, la solution pouvant être une combinaison de tout ou partie de ces sources potentielles :

- ✓ le calcaire encaissant, dont les TR peuvent être concentrées lors de sa dissolution. Le processus de concentration des insolubles du calcaire, et notamment des Terres Rares, a déjà été mentionné par Brouard (1992) dans les cryptokarsts du Périgord.
- ✓ les niveaux du Viséen supérieur (précurseurs de la brèche) et les pélites namuriennes sus-jacentes, puisque les fluides percolent *per descensum* et transforment profondément ces niveaux particuliers, riches en pyrite, phosphates, matière organique et traces.
- ✓ la couverture sableuse sus-jacente dont les bases transgressives sont également susceptibles de contenir de la pyrite, des phosphates, de la matière organique et des éléments traces.

Le Tableau 17 rappelle les teneurs en Terres Rares de ces sources potentielles par comparaison avec la concentration observée dans les placages d'oxydes.



Tableau 17 - Rappel des teneurs en Terres Rares des sources potentielles.

	$\Sigma$ TR (ppm)
Placages d'oxydes	< 21 737
Calcaire viséen	< 8
Pélites viséo-namuriennes	65 à 235
Nodules phosphatés du V3c	< 55
Glaucinitite campanienne représentative (?) des bases de transgressions méso-cénozoïques	350

Cependant, la concentration d'une ou plusieurs de ces sources ne suffit pas à expliquer la distribution des TR dans les placages de néogènes. En effet, les spectres des sources sont assez plats, sans fractionnement significatif ; tandis que les placages d'oxydes présentent trois types de fractionnement avec différentes anomalies en cérium (Figure 79) :

- oxydes 1 : spectre concave avec appauvrissement relatif en TR lourdes (et anomalie négative en cérium),
- oxydes 2 : spectre avec appauvrissement relatif en TR légères (et anomalie négative en cérium),
- oxydes 3 : spectre sans fractionnement significatif (avec anomalie positive en cérium).

Ces distributions très diverses des TR ont été mesurées à quelques millimètres d'intervalle sur les échantillons de placages d'oxydes grossièrement laminés (Figure 41). Le profil "oxydes 3" résulte d'une simple concentration d'une ou plusieurs sources précitées, à l'anomalie en cérium près. Cette anomalie positive a été discutée au paragraphe 6.5.2.

Les différences des profils "oxydes 1, 2 et 3" sont dues soit à un piégeage différentiel par différents minéraux, soit elles correspondent à de brutales variations des apports, *ie* de la chimie des fluides percolants.

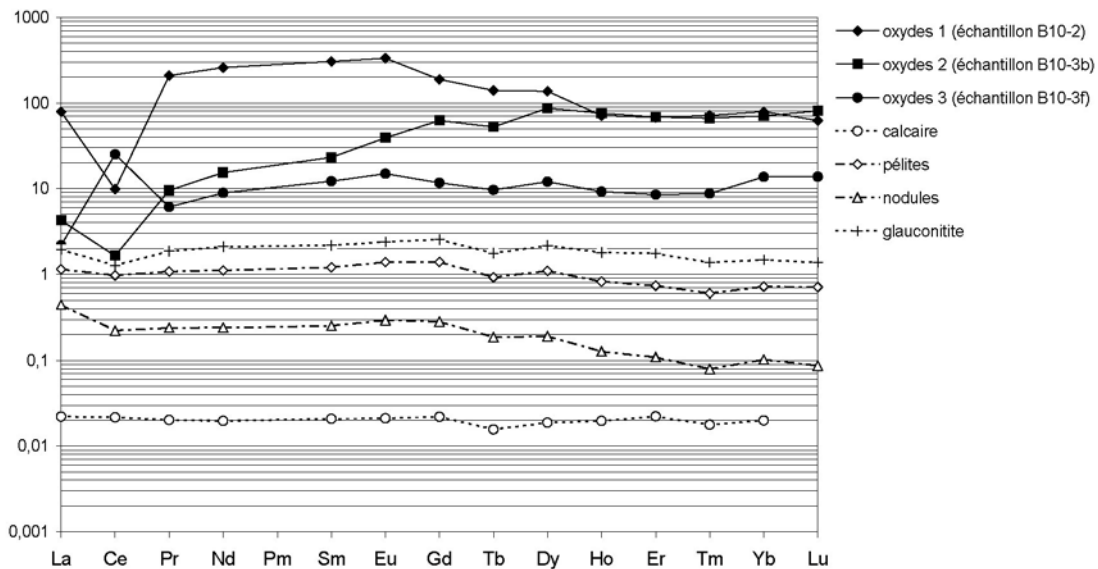


Figure 79 – Comparaison des courbes de distribution des Terres Rares des différentes sources potentielles (en pointillés ; Figure 69) avec les trois types de spectres des placages d'oxydes (en traits pleins ; Figure 68).

Alors que l'affinité des Terres Rares lourdes pour les fluides riches en acide carbonique (Wood, 1990b) ou en acide phosphorique (Liu *et al.*, 1997) est assez bien documentée, les interactions roches-fluides sulfuriques ne semblent donner lieu à aucun fractionnement (Wood, 1990a). Or, les acides responsables de l'altération à Beez sont majoritairement sulfuriques.

Pour résumer, si les sources potentielles de Terres Rares sont identifiées, les mécanismes de fractionnement restent obscurs, sauf à faire intervenir localement ou à certains moments d'autres fluides.

### 9.2.2 Mobilité du thorium et de l'uranium

Les pélites namuriennes de Beez ont un rapport Th/U (Tableau 9) relativement élevé (compris entre 2,3 et 3,9), plus élevé que celui des pélites de référence du Viséen supérieur de Bioul ( $0,25 < \text{Th}/\text{U} < 0,75$ ), pouvant indiquer une perte significative d'uranium par rapport au thorium ou bien un enrichissement significatif en thorium par rapport à l'uranium durant le processus d'altération.

À Beez, les fluides altérants sont très acides ( $\text{pH} \sim 2$ ). Cette forte acidité résulte de l'oxydation de pyrite, du lessivage de nodules phosphatés et probablement du lessivage des bases transgressives méso-cénozoïques (*cf.* paragraphe 8). À ces valeurs de pH, la solubilité du Th est faible et principalement contrôlée par la formation de complexes. À l'exception des complexes organiques, pour lesquels il n'existe pas de données pertinentes, les complexes se formant à ces valeurs de pH sont  $\text{ThH}_2\text{PO}_4^{3+}$ ,  $\text{ThF}_2^{2+}$  et  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$  (Langmuir & Herman, 1980).

En outre, à ce pH et en conditions oxydantes,  $\text{UO}_2^{2+}$  est très probablement l'espèce dominante et les complexes uranyl, tels que  $\text{UO}_2\text{F}^+$  et  $\text{UO}_2\text{SO}_4^0$ , augmentent la mobilité de l'uranium dans la phase fluide. Les complexes carbonatés dominent à pH plus élevé (à partir de  $\text{pH} > 4$ ) (Langmuir, 1978). Dans cette étude où la chimie des fluides n'est pas connue, il paraît hasardeux de déterminer les complexes qui se forment.

Des rapports Th/U très bas (compris entre 0,0005 et 0,24 ; Tableau 9) ont été mesurés dans les phosphates de Terres Rares, en particulier dans les minéraux de cérium. Ceci est surprenant car ces phosphates sont réputés plutôt thorifères.

Cependant, l'échelle de pH correspondant à la stabilité des complexes phosphatés de Th et d'U sont différentes :  $\text{ThH}_2\text{PO}_4^{3+}$  et  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$  sont stables à des pH respectivement inférieurs à  $\sim 3$  et  $\sim 4$  ; tandis que  $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$  est stable à  $\text{pH} > 4$  (Langmuir, 1978; Langmuir & Herman, 1980). Les phosphates de Terres Rares se formant en fin de séquence de néogène, apparaissent après l'halloysite et la gibbsite, dont le pH de précipitation déterminé par modélisation géochimique est de l'ordre de  $\sim 4,8$  à 7. Les teneurs inhabituellement élevées en U de ces phosphates de Terres Rares peuvent ainsi s'expliquer par leur pH de formation (au moins supérieur à  $\sim 4,8$ ).

On peut ainsi envisager le piégeage d'une phase thorifère lorsque le pH est encore très acide, *ie* dans les pélites namuriennes où les fluides acquièrent leur acidité ( $\text{pH} \sim 1,5$ ), et la formation de phases uranifères à pH plus élevé, *ie* lorsque les fluides ont été neutralisés au contact du calcaire viséen. Les forts rapports Th/U des pélites namuriennes de Beez étayent cette hypothèse (Th/U  $\sim 3,1$  contre  $\sim 0,5$  pour les pélites de référence de Bioul). Un cas similaire de rapports Th/U faibles avec piégeage préférentiel de l'uranium dans des monazites a été décrit par De Putter *et al.* (2002) dans des cryptokarsts de Belgique méridionale. Les auteurs ont mis en évidence le piégeage préalable d'une phase thorifère, par adsorption de Th sur des plaquettes de kaolinite, avant précipitation des monazites.

Une seconde hypothèse consiste en un apport préférentiel en U lié à la dissolution de phosphates biogéniques continentaux, dont on sait qu'ils sont préférentiellement enrichis en U (Altschuler *et al.*, 1958 ; McKelvey, 1956), mais non en Th. De tel phosphates pourraient être présents dans les bases de transgression méso-cénozoïques lessivées par les fluides altérants. Les minéraux de Tettes Rares néoformés dans la zone à oxydes auraient alors piégé cet uranium, mobilisé et disponible dans les fluides minéralisés oxydants à l'origine de sa cristallisation.

## Conclusion et perspectives

Les altérites karstiques de Beez résultent de la percolation d'eaux météoriques. C'est plus précisément l'oxydation de pyrite des pélites viséo-namuriennes (et des bases transgressives méso-cénozoïques ?) et le lessivage des nodules phosphatés du Viséen supérieur (V3c) qui confèrent aux fluides leur forte acidité (pH~1,5). La neutralisation de ces fluides au contact des calcaires viséens entraîne la précipitation de nombreuses phases minérales principalement situées à cette interface ; tandis que l'espace créé par la dissolution des calcaires entraîne l'effondrement des formations sus-jacentes et entretient une porosité disponible pour la formation de néogénèses. Lors de la remontée du pH au contact des carbonates sains, trois phases de néogénèse se succèdent : tout d'abord, la précipitation de jarosite, delvauxite, gypse, et oxydes de fer à pH acide ; puis, à partir de pH~4,8, halloysite et gibbsite se forment, ainsi que des oxydes de manganèse (lithiophorite et lithiophorite/cryptomélane) et les oxydes de cérium associés à ces derniers. Survient alors une phase de dissolution du gypse et de la dolomite, puis de précipitation de phosphates de Terres Rares. Cette dernière phase peut avoir immédiatement suivie les précédentes ou bien avoir eu lieu beaucoup plus tardivement.

À ce scénario simplifié se superpose l'évolution propre de gels précurseurs de l'halloysite et de la gibbsite dont les évidences sont plurielles. Le vieillissement de ces gels a été modifié par la circulation de fluides riches en manganèse, responsables de la formation de globules de lithiophorite au sein des masses de gels précurseurs. Le microfaciès tubulaire de l'halloysite, correspondant à une croissance fissurale, prédomine par rapport au faciès sphéroïdal se développant communément au sein des masses de gel ; ce qui suggère une fracturation répétée des masses de gels précurseurs.

Cette première phase d'altération est post-oligocène. En outre, l'implication de limons et de graviers alluviaux de la Meuse dans certains remplissages karstiques témoignent de la réactivation de ces karsts au Quaternaire. La circulation de fluides s'est faite selon les zones de plus grande hétérogénéité, *ie* à l'interface karst/encaissant. Il en résulte, outre la dissolution du calcaire encaissant et l'affaissement des sédiments quaternaires, un remaniement des néogénèses primaires, mais également une néoformation secondaire d'halloysite. Cette néoformation tardive résulte vraisemblablement de la réaction entre l'argilite blanche primaire remaniée, riche en gibbsite, avec la silice des limons argileux quaternaires.

En perspective, quelques datations radiométriques viendraient utilement compléter la compréhension des mécanismes d'altération en y ajoutant des repères temporels. Elles pourraient notamment préciser l'âge et la durée de l'altération première du site, ainsi que son caractère monophasé ou polyphasé.

Parmi les minéraux néogénétiques, il existe plusieurs candidats aux datations radiométriques, mais les conditions de validité des géochronomètres sont nombreuses et l'application de telles méthodes à la datation de sites d'altération est délicate.

Deux phases minérales contiennent du potassium et sont donc datables par méthode K-Ar ou  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ . Il s'agit de la jarosite  $[\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  et du cryptomélane  $[\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}]$ . Concernant la jarosite, les échantillons étudiés se sont toujours révélés mélangés à l'illite  $[\text{K}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ , un contaminant potassique. Des recherches futures consisteraient à la recherche de ce minéral suffisamment pur pour la datation.

En outre, les datations K-Ar et  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  d'oxydes de manganèse riches en potassium (cryptomélane, hollandite) sont désormais couramment mises en oeuvre (Vasconcelos *et al.*, 1992, 1994 et 1999), même si la validité des résultats fait parfois l'objet de débats (Watchman & Twindale, 2002). La présence, à Beez, de lithiophorite/cryptomélane, dont la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$

(~1,1%) est suffisante pour la datation (Yans, communication personnelle), implique de considérer la question. Le cryptomélane, s'il n'est pas mélangé à des contaminants potassiques lorsqu'il est associé à l'halloysite, n'est cependant pas massif mais poudreux et de faible granularité dispersé au sein de l'halloysite ; tandis que les échantillons habituellement datés par radiochronologie sont indurés et massifs à aspect métallique (Vasconcelos, 1999). Il conviendrait cependant d'effectuer des tests sur les échantillons de Beez.

Delvauxite et halloysite sont quant à elles candidates à la datation par méthode U-Pb. Les échantillons de delvauxite présentent de fortes variations en U, de 30 à 180 ppm, de bon augure pour l'obtention d'une isochrone.

Quelques échantillons d'halloysite extrêmement purs, aux rayons X, en spectroscopie IR et au MET (notamment B29-1 bleu et B29-1 blanc), contiennent jusqu'à 60 ppm d'uranium et pourraient faire l'objet de datations radiométriques. Il convient auparavant de s'interroger sur la position de l'uranium dans l'halloysite. L'halloysite incorpore-t-elle l'uranium dans son réseau ou bien est-il mobilisé par des minéraux accessoires ? Encore une fois, il est nécessaire de réaliser quelques tests.

Ainsi, les datations radiométriques doivent constituer une priorité forte à l'avenir.

## Références bibliographiques

- Altschuler Z.S., Clarke Jr.R.S. & Young E.J., 1958. Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. *U.S. Geologic Survey Professional Paper*, **314-D**, 66-67.
- Andrews J.E., Brimblecombe P., Jickells T.D. & Liss P.S., 1996. An introduction to environmental chemistry. *Blackwell, Oxford*, 209 p.
- Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M., 1997. Handbook of Mineralogy, volume 3, Halides, Hydroxides, Oxides. *Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona*, 628p.
- Bartholomé P., Bintz J., Dejonghe L., Dimanche F., De Magnée I., Doyen L., Gérard E., Graulich J.M., Harsveldt H.M., Robaszynski F. and Verkaeren J., 1984. Métallogénie de la Belgique, des Pays-Bas et du Luxembourg. *In* Mémoire explicatif de la Carte Métallogénique de l'Europe et des Pays limitrophes, UNESCO.
- Baron D. & Palmer C.D., 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**, 185-195.
- Berthier P., 1826. Analyse de l'halloysite. *Annales de Chimie et de Physique*, **32**, 332-334.
- Bonnot-Courtois C., 1981. Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay, France*, 285 p.
- Bonte A. & Debrabant P., 1973. Étude géochimique de l'argile résiduelle de la craie. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **XCIII**, 2, 95-115.
- Bonte A., 1971. Poches de dissolution et argile résiduelle. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **XCI**, 1, 39-46.
- Boukaert J., Conil R., Delmer A., Groessens E., Mortelmans G., Pirlet H., Streel M. & Thorez J., 1971. Aperçu géologique des formations du Carbonifère belge. *Service Géologique de Belgique, Professional Paper n°2*, 85p.
- Brindley G.W., Robinson K. & Goodyear J., 1948. Effects of temperature and pressure on the transition from halloysite to metahalloysite. *Mineralogical Society*, volume **28**, n°203, 423-428.
- Brouard E., 1992. Étude des cryptokarsts tertiaires de la Forêt de Bessède (Périgord, France) et de l'Entre Sambre et Meuse (Belgique) : lithologie, géochimie, néogène et évolution des systèmes karstiques. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 270 p.
- Bruyère D., De Putter Th., Perruchot A. & Dupuis C., 2003. Neogenesis of halloysite in cryptokarstic environments (Beez, Belgium): chemical modeling. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p.48.
- Bruyère D., Dupuis C., Perruchot A. & De Putter Th., 2002. Les remplissages des poches karstiques de Beez (Namur, Belgique), *19<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, 9-12 avril 2002, Nantes (France)*, résumé p. 77.
- Calembert L. & Van Leckwijck W., 1941. Sur les phénomènes de dissolution au contact des terrains viséens et namuriens dans la région de Samson. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **65**, B41-B46.
- Carson C.D., Fanning D.S & Dixon J.B., 1982. Alfisols and ultisols with acid sulfate weathering features in Texas. *In*: Kittrick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (eds), Acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin*, Special Publication **10**, 127-146.
- Cassignol, C. & Gillot, P-Y., 1982. Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. *In* : Odin G.S. (Editor), Numerical Dating in Stratigraphy volume 1. *John Willey and Sons, New-York*, 159-179.
- Cesàro G., 1897. Description des minéraux phosphatés, carbonatés et sulfatés du sol belge. *Mémoires de l'Académie Royale de Belgique*, in 4°, **53**, 136 p.
- Charlet J.-M., Ndziba M. & Quinif Y., 1985. Les anomalies radiométriques du V3c supérieur du bassin de Dinant. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **108**, 387-399.

- Churchman G.J., 2003. Water: a necessary and sufficient condition for the formation of halloysite rather than kaolinite. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 66-67.
- Cílek, V., Bosá, P., Melka, K., Žák, K., Langrová, A. & Osborne, A., 1998. Mineralogické výzkumy v ochtinské aragonitové jeskyni. Aragonit 3 - Journal of the management of Slovak caves, 7-12.
- Clarke F.W., 1924. The data of geochemistry. *United States Geological Survey, Bulletin 770, Washington Government Printing Office*, p. 551.
- Cornu F., 1909. Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, **4**, 89.
- De Magnée, I., 1967. Contribution à l'étude génétique des gisements belges de plomb, zinc, et barytine. In : Brown J.S. (ed). Genesis of stratiform Lead-Zinc-Barite-Fluorite deposits. *Economic Geology Monograph* **3**, 255-266.
- De Putter T., Decrée S. & Yans J., (soumis). Uraninite stability within alkaline clay porewater (Belgian project), and natural analogue of uraninite preservation in argillaceous media. *Journal of Geochemical Exploration*.
- De Putter T., André L., Bernard A., Dupuis C., Jedwab J., Nicaise D. & Perruchot A., 2002. Trace element (Th, U, Pb, REE) behaviour in a cryptokarstic halloysite and kaolinite deposit from Southern Belgium: importance of "accessory" mineral formation for radioactive pollutant trapping. *Applied Geochemistry*, **17**, 1313-1328.
- De Putter T., Bernard A., Perruchot A., Nicaise D. & Dupuis C., 2000. Low-temperature acid weathering in Newhaven, Sussex, United Kingdom, and its implication to theoretical modeling in radioactive waste-disposal sites. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 2, 238-246.
- De Putter T., Charlet J.M. & Quinif Y., 1999. REE, Y and U concentration at the fluid-iron oxide interface at late Cenozoic cryptodolines from Southern Belgium. *Chemical Geology*, **153**, 139-150.
- De Putter T., André L., Bernard A., Charlet J.-M., Dupuis C., Jedwab J., Nicaise D., Perruchot A. & Quinif Y., 1997. Géologie et altération de surface, analogies naturelles et archéologiques. *Organisme National des Déchets Radioactifs et des Matières Fissiles Enrichies (ONDRAF), Bruxelles*, 141p.
- De Putter T., 1995. Etude sédimentologique de la Grande brèche viséenne ("V3a") du bassin de Namur-Dinant. *Mémoire pour servir à l'Explication des Cartes Géologiques et Ministères de la Belgique*, **40**, 272p.
- Dejonghe, L., 1998. Zinc-lead deposits of Belgium. *Ore Geology Review*, **12**, 329-354.
- Delmer A., 1913. La question du minerai de fer en Belgique. *Annales des Mines de Belgique*, tome XVIII, 1ère livraison, 325-448.
- Demoulin A., 1987. Les sables oligocènes du plateau des Hautes Fagnes : une synthèse. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, tome 96, **1**, 81-90.
- Diamond S. & Bloor J.W., 1970. Globular cluster microstructure of endellite (hydrated halloysite) from Bedford, Indiana. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 309-312.
- Dumont A., 1838. Notice sur une nouvelle espèce de phosphate ferrique. *Bulletin de l'Académie Royale de Bruxelles*, **5**, 296.
- Edis R., Cao L., Cashion J., Klessa D.A., Koppi J.A., Murakami T., Nightingale T., Payne T., Snelling A., Yanase N., 1992. Chemistry and mineralogy of rocks and soil. *Alligator Rivers Analogue Project*, **8**, 255p.
- Ertus R., 1990. Les néoformations d'halloysite dans les cryptokarsts oligo-miocènes de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Belgique). Approche sédimentologique, pétrographique et minéralogique. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 177 p.
- Fleischer M., Cabri L.J., Chao G.Y. & Pabst A., 1980. New minerals names. *American Mineralogist*, **65**, 808-814.
- Fransolet A-M., 1979. Occurrences de lithiophorite, nsutite et cryptomélane dans le massif de Stavelot, Belgique. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **102**, 303-312.



- Garrels R.M. & Thompson M.E., 1960. Oxidation of pyrite in iron sulfate solutions. *American Journal of Science*, Bradley volume, volume **258A**, 57-67.
- Gastuche M.C., Fripiat J.J. & De Kimpe C., 1961. La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. I – Aspect colloïdal. Genèse et synthèse des argiles. *Colloque CNRS*, n°**105**, 57-65.
- Guendon J.L., 1981. Le paléokarst du Coulon. Sédimentation et altération d'une série détritique siliceuse sur substratum carbonaté, karstification sous couverture, accumulation de gibbsite. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université d'Aix-Marseille, France*, 190 p.
- Gulinck M., 1966. Sur le caractère marin de certains sables des poches karstiques du Condroz. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, tome **75**, 348-349.
- Hance L., 1979. Description de deux nouvelles coupes dans le molinacien (v1-v2) des environs de Namur. *Service Géologique de Belgique, Professional Paper*, **165**, 20p.
- Haskin L.A., Frey F.A., Schmitt R.A. & Smith R.H., 1966. Meteoric, solar and terrestrial RE distribution. *Physics and chemistry of the Earth*, **7**, Pergamon Press, 167-321.
- Hatert F., Deliëns M., Fransolet A.M. & Van Der Meersche E., 2002. Les minéraux de Belgique, 2<sup>ème</sup> édition. *Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Bruxelles*, 304 p.
- Hem J.D., 1978. Redox processes at surface of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chemical Geology*, **21**, 199-218.
- Herbert R.B., 1997. Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 261-273.
- Higgs K., Clayton G. & Keegan J.B., 1988. Stratigraphic and systematic palynology of the Tournaisian rocks of Ireland. *Geological Survey of Ireland, Special Paper*, **7**, p. 93.
- Jorissen A., 1879. Sur la présence de l'arsenic et du vanadium dans la delvauxite de la carrière Horion à Visé. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **6**, 39
- Koppi J.A., Edis R., Field J.D., Geering H.R., Klessa D.A. & Cockane D.J.H., 1996. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongara, Northern Territory, Australia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**, **10**, 1695-1707.
- Lacroix A., 1910. Minéralogie de la France et de ses colonies : description physique et chimique des minéraux, étude des conditions géologiques. *Librairie Polytechnique, Paris*, tome **IV**, 923p.
- Langmuir D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42**, 547-569.
- Langmuir D. & Herman J.S., 1980. The mobility of thorium in natural waters at low temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **44**, 1753-1766.
- Leriche M., 1925. Les terrains wealdiens et les terrains tertiaires de l'Ardenne française. L'Ardenne pendant l'ère tertiaire. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, tome **XXXV**, 68-81.
- Liu X., Byrne R.H. & Schijf J., 1997. Comparative coprecipitation of phosphate and arsenate with yttrium and the rare earth: the influence of solution complexation. *Journal of Solution Chemistry*, **26**, 1187-1198.
- Lowson R.T., 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, **82**, **5**, 461-493.
- McKelvey V.E., 1956. Uranium in phosphate rock. *U.S. Geologic Survey Professional Paper*, **300**, p. 480.
- McLennan S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In : Lipin B. R. and McKay G. A. (éditeurs), *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, **21**, 169-200.

- Melka, A. & Čílek, V., 2000. Recent allophane coatings from the karst and pseudokarst caves. *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk*, Volume **28-29**, 19-26.
- Mouele F., Henocque O., Feraud G., Grandin G. & Colin F., 2001. Petrological evolution of the cryptomelane rich deposit at Serra do Navio, Brazil. *EUG XI, april 8-12 2001*, Abstract p.596.
- Munsell Color Chart, 1994. Munsell Soil Color Charts, Kollmorgen Instruments Corporation, New York.
- Murray H.H., 1988. Kaolin minerals: their genesis and occurrences. In: Bailey S.W. (Ed.), *Hydrous phyllosilicates. Mineralogical Society of America*, 67-90.
- Nagasawa K. & Miyazaki S., 1975. Mineralogical properties of halloysite as related to its genesis. *Proceedings of the International Clay Conference, Applied Publishing Ltd, Wilmette, Illinois, USA*, 257-265.
- Nance W.B. & Taylor S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution : I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **40**, 1539-1551.
- Ndziba M., 1980. Étude géologique et radiométrique de la région de Bioul (Province de Namur) Belgique. *Mémoire de DEA de l'Université des Sciences et Techniques de Lille*, 54 p.
- Nicaise D., 1998. L'halloysite des cryptokarsts de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Belgique) : synthèse géologique, minéralogique et géochimique. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 162 p.
- Nicaise D., De Putter T., André L., Jedwab J. & Dupuis C., 1996. Néof ormation de phosphates nanométriques de terres rares en altération acide de basse température : implications pour le piégeage des terres rares, de l'uranium et du thorium. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, **323**, 113-120.
- Nordstrom D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kitterick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (eds), *Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, Special Publication 10*, 37-55.
- Odin G.S., 1994. Geological time scale. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, 318, 59-71.
- Odin G.S. & Matter A., 1981. *De glauconarium origine*. *Sedimentology*, **28**, 611-641.
- Pagel M., 1990. Le Permien et la métallogénie de l'uranium. *Chronique de la Recherche Minière*, **499**, 57-68.
- Pantone Inc., 1991. Pantone process color system guide. Euroscale Edition, 351p.
- Parham W.E., 1969a. Formation of halloysite from feldspar. Low temperature, artificial weathering versus natural weathering. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 13-22.
- Parham W.E., 1969b. Halloysite-rich tropical weathering product of Hong-Kong. In *Proceedings of International Clay Conference of Tokyo*, volume **1**, 393-402.
- Parker T.W., 1969. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **8**, 135-141.
- Perruchot A., Dupuis C., De Putter t., Nicaise D. & Arbey F., 2001. Paragenèses silico-alumineuses précoces d'âge Quaternaire en contexte cryptokarstique (Haute-Normandie, France) ; implications pour l'argilogenèse. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, **332**, 315-322.
- Perruchot A., Dupuis C., Brouard E., Nicaise D. & Ertus R., 1997. L'halloysite karstique : comparaison des gisements types de Wallonie (Belgique) et du Périgord (France). *Clay Minerals*, **32**, 271-287.
- Perseil E.-A., 1972. Quelques précisions sur la "lithiophorite" et "l'asbolite". *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série D*, **275**, 1019-1021.
- Piper D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chemical Geology*, **14**, 285-304.

- Pirlet H., 1964. La sédimentation rythmique de la partie inférieure du V3a dans le bassin de Namur ; les relations entre le Dinantien et le Namurien de Namèche à Moha. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **86**, b461-b468.
- Playford G., 1963. Lower Carboniferous microfloras of Spitsbergen. Part two. *Palaeontology*, **5**, pp. 619–678.
- Quantin C., Becquer T. & Berthelin J., 2001. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia ferrasols. *Comptes-Rendus de Geoscience*, **334**, 273-278.
- Quinif Y. & Charlet J.M., 1985. Un événement géochimique du Viséen supérieur dans le bassin d'Anhée et ses anomalies radioactives. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **108**, 377-385.
- Raoult J.F. & Meilliez F., 1986. Commentaires sur la coupe structurale de l'Ardenne selon le méridien de Dinant. *Annales de la Société Géologique du Nord*, 97-109.
- Robaszynski & Dupuis C., 1983. Belgique. *Guides Géologiques Régionaux*. Masson, Paris, New York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo, 204 p.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitung Pflanzenernährung, Düngung Bodenkunde*, **105**, 194–202.
- Siffert B., 1962. Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. *Memoire du Service de la Carte Géologique d'Alsace-Lorraine*, **21**, 86 p.
- Smith A.H.V. & Butterworth, M.A., 1967. Miospores in coal seams of the carboniferous of Great Britain. *Special papers in palaeontology*, n° **1**, The Palaeontological Association, London, 324 pp.
- Somers Y., 1972. Révision du genre *Lycospora* Schopf (Wilson & Bental). In: Alpern B. & Neves R. (Editeurs). Les Spores - Microfossiles Organiques Paléozoïques. *Commission Internationale de Microflore du Paléozoïque*, Paris, **5**, 1-110.
- Soyer J., 1978. Les sables tertiaires de l'Entre-Sambre-et-Meuse condruzien. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, tome **101**, 93-100.
- Soyer J., 1972. Sédimentologie des sables tertiaires de l'Entre-Sambre-et-Meuse condruzien. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Catholique de Louvain, Belgique*, 3 volumes, 254 p.
- Stainier M.X., 1901. Carte Géologique de Namur-Champion 144. *Commission Géologique de Belgique, Institut Cartographique Militaire*.
- Swineford A., McNeal J.D. & Crumpton C.F., 1953. Hydrated halloysite in Blue Hill shale. In : Swineford A. & Plummer N. (ed), Proceedings of the second national conference on clays and clay minerals, Columbia Missouri, *Clays and Clay Minerals*, 158-170.
- Tazaki K., 1981. Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes. Morphology and composition of halloysite. *Proceedings of the International Clay Conference, Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, **35**, 573-584.
- Taylor S.R. & McLennan S.M., 1985. The continental crust : its composition and evolution. *Blackwell, Oxford*, 312p.
- Trolard F., Bilong P., Guillet B. & Herbillon A.J., 1990. Halloysite – Kaolinite – Gibbsite – Boehmite : a thermodynamical modelisation of equilibria as function of water and dissolved silica activities. *Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation, 2<sup>nd</sup> International Symposium, July, 2-8, 1990, Aix en Provence, France*, 294-297.
- Van Breemen N., 1982. Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains. In: Kittrick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (eds), Acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, Special Publication* **10**, 95-108.
- Van Den Broeck E. & Rutot A., 1888. De l'extension des sédiments tongriens sur les plateaux du Condroz et de l'Ardenne et du rôle géologique des vallées d'effondrement dans les régions à zones calcaires de la Haute-Belgique. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, **2**, 9-25.

- Van Leckwijck W., Stockmans F. & Willière Y., 1955. Sur l'âge, la flore et la faune des formations namuriennes affaissées dans les poches de dissolution du viséen de la région de Samson (Meuse namuroise). *Publication de l'Association pour l'Étude de la Paléontologie et la Stratigraphie Houillères, Bruxelles*, n°21 hors-série, p266-284.
- Van Leckwyck W., Demanet F., Willière Y. & Chaudoir H., 1952. Etude géologique du gisement houiller d'Andenne-Huy, le Namurien dans le bassin d'Andenne. *Association pour l'Étude de la Paléontologie et la Stratigraphie Houillères, Bruxelles*, Publication n°11, 107p.
- Van Tassel R., 1959a. Autunite, apatite, delvauxite, évansite et fluellite de la région de Visé. *Bulletin de la Société Belge de Géologie de Paléontologie et d'Hydrologie*, tome **LXVIII**, fascicule 2, 226-251.
- Van Tassel R., 1959b. Allophane-évansite de Blaton. *Bulletin de la Société Belge de Géologie de Paléontologie et d'Hydrologie*, tome **LXIII**, fascicule 1, 47-49.
- Vasconcelos P.M., 1999. K-AR and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology of weathering processes. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **27**, 183-229.
- Vasconcelos P.M., Renne P.R., Brimhall G.H. & Becker T.A., 1994. Direct dating of weathering phenomena by  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. *Geodinamica Cosmochimica Acta*, **58**, 6, 1635-1665.
- Vasconcelos P.M., Becker T.A., Renne P.R. & Brimhall G.H., 1992. Age and duration of weathering by  $^{40}\text{K}$ - $^{40}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  analysis of potassium-manganese oxides. *Science*, **258**, 451-455.
- Velde B., 1977. Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. *Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **21**, 218 p.
- Wada K., 1982. Amorphous clay minerals: chemical composition, crystalline state, synthesis and surface properties. In : Van Olphen H., Veniale F. (Editeurs), *Proceedings of the International Clay Conference (Bologna), Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **35**, 385-398.
- Wada K., 1979. Structural formulas of allophanes. In : Mortland M.M., Farmer V.C. (Editeurs), *Proceedings of the International Clay Conference (Oxford), Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **27**, 537-545.
- Watchman A.L. & Twindale C.R., 2002. Relative and "absolute" dating of land surfaces. *Earth-Science Review*, **58**, 1-49.
- Wood S.A., 1990a. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and Yttrium. 2. Theoretical predictions of speciations in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, **88**, 99-125.
- Wood S.A., 1990b. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and Yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, **82**, 159-186.
- Yans J., 2003. Chronologie des sédiments kaoliniques à faciès wealdien (Barrémien moyen à Albien supérieur ; Bassin de Mons) et de la saprolite polyphasée (Crétacé inférieur et Miocène inférieur) de la Haute-Lesse (Belgique). Implications géodynamiques et paléoclimatiques. *Thèse de Doctorat en Sciences de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique) et de l'Université Paris Sud-Orsay (France)*, 2 volumes, 316 p + 177 figures.

### Chapitre III

#### Étude du site de Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie)





## 1 Contexte géologique

### 1.1 Cadre régional

Il est utile, avant d'aborder l'étude de l'altération karstique à Aïn Khamouda, de présenter quelques notions générales d'ordre paléogéographique et tectonique. La Tunisie est composée, au nord, de reliefs jeunes modelés au cours du Tertiaire par les mouvements alpins, et au sud par la plate-forme saharienne, constituée du socle précambrien recouvert de sédiments phanérozoïques transgressifs. La Tunisie alpine est formée de trois ensembles structuro-sédimentaires suivants, du nord au sud (Figure 80) :

- ✓ La zone des massifs cristallins, constituée de roches éruptives tertiaires, s'étend de l'île de la Galite à la Sicile.
- ✓ La zone des Nappes, caractérisée par le flysch numidien (Rouvier, 1977), est constituée des monts de Khroumirie et de Nefza.
- ✓ L'Atlas tunisien est une chaîne de montagnes d'origine alpine. Il est né d'un sillon subsident, en prolongement du sillon algérien, comblé par une série sédimentaire mésozoïque. Au Tertiaire, une phase tectonique compressive réactive les structures extensives antérieures aboutissant à la formation de cette chaîne montagneuse. Il se divise en trois unités : l'Atlas Septentrional, l'Atlas Central et l'Atlas Méridional.
  - L'Atlas Septentrional est composé de nombreuses écaillés de calcaire éocène et d'alignements diapiriques allant du Kef à Bizerte (Zone des Diapirs).
  - L'Atlas Central est caractérisé par des anticlinaux crétacés séparés par de vastes synclinaux éocènes. Le site de Aïn Khamouda, qui fait l'objet de cette étude, se situe dans la moitié Est de l'Atlas Central.
  - L'Atlas Méridional présente des plis d'orientation E-W en prolongement de l'Atlas saharien algérien.

La formation des chaînes alpines méditerranéennes, y compris le tronçon tunisien, est liée à la convergence de l'Afrique et de l'Eurasie. Les stades initiaux de cette convergence, décelés dès le Jurassique inférieur, ne se sont manifestés qu'à partir du Jurassique supérieur. La chaîne alpine tunisienne, située en bordure nord du bloc méridional, résulte de la collision entre l'Afrique et l'Europe. Bien que les mouvements de dérive de l'Afrique par rapport à l'Europe ne soient considérés comme nets qu'à partir du Malm, l'initialisation des phénomènes date du Lias (180 Ma). Ils sont associés à l'ouverture de l'Atlantique Nord.

Les domaines sus-mentionnés se sont structurés lors des phases tectoniques suivantes :

- 1) l'orogénèse calédonienne et hercynienne au Dévonien-Silurien et au Permien,
- 2) le *rifting* téthysien au Trias-Jurassique et au Crétacé inférieur,
- 3) l'orogénèse aptienne de la phase autrichienne,
- 4) l'orogénèse pyrénéenne précoce au Crétacé terminal,
- 5) l'orogénèse pyrénéenne tardive au Paléocène-Éocène,
- 6) le *rifting* du Miocène moyen au Langhien,
- 7) l'orogénèse alpine et atlasique du Miocène supérieur et du Quaternaire.



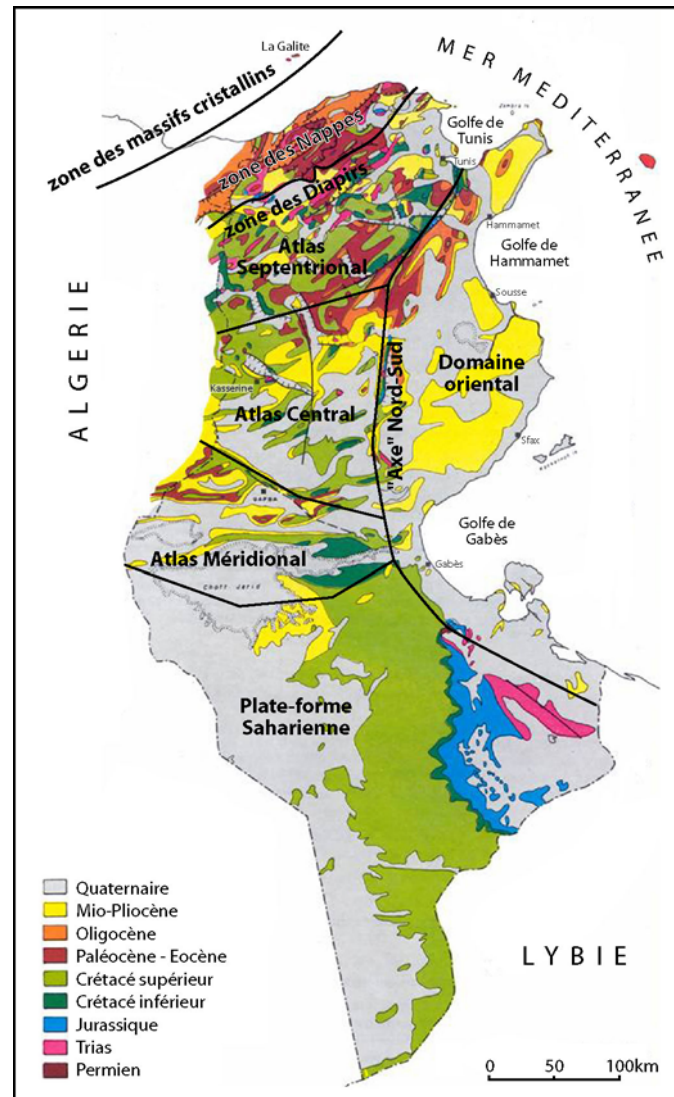


Figure 80 - Carte géologique simplifiée de la Tunisie (Ben Ferjani *et al.* (1990) modifiée).

## 1.2 Cadre local

Le site étudié est situé en Tunisie Centrale dans l'Atlas tunisien et plus précisément dans la zone de l'Atlas Central (*cf.* cadre régional). Les terrains affleurant dans la région de Kasserine sont en nombre limité (Figure 81). Il s'agit essentiellement de calcaires crétacés et de sables tertiaires. Des diapirs de Trias évaporitique affleurent également au Jebel Chambi et au Jebel Ajred.

La paléogéographie de la Tunisie Centrale est assez particulière par rapport au reste du pays. Il semble qu'au Trias elle ait constitué un milieu de sédimentation lagunaire à dépôts gypseux avec intercalations à caractère continental (Burolet, 1956). La sédimentation jurassique est calcaréodolomitique parfois marneuse avec une faible subsidence. Le Jurassique supérieur est une période d'émersion partielle de la Tunisie Centrale. Cette émersion est vraisemblablement la cause des apports gréseux au Berriasien, à l'Aptien et à l'Albien. Des émersion locales ont également lieu à l'Aptien supérieur (Jebel Hamra, Jebel Ajred et Jebel Semmama), dont les indices de karstification sont les meilleures preuves. L'Albien supérieur repose en discordance sur l'Aptien supérieur. La sédimentation détritique de cette période s'amenuise puis s'interrompt, laissant place à la transgression cénomaniennne.

La sédimentation devient (marno)calcaire, parfois dolomitique. Des phénomènes épirogéniques ont alors lieu en Tunisie Centrale. Ils ont pour effet le bombement de la région de Kasserine sous forme de hauts-fonds. Deux zones subsidentes existent de part et d'autre de ces hauts-fonds (au nord et au sud), dans lesquelles se déposent de puissantes séries sédimentaires.

"L'île de Kasserine" commence à s'individualiser au Sénonien inférieur, à la suite d'une émergence progressive depuis le SE jusqu'au NW. La partie centrale de l'île reste émergée et n'est recouverte en partie qu'au Mio-Pliocène ; tandis que ses bordures sont le siège de déplacements de la ligne de rivage. C'est pourquoi Campanien, Maastrichtien et Paléocène ne sont représentés que sur ces bordures. À l'Oligocène, l'île reste émergée et une sédimentation détritique se met en place sur les bordures.

Au Miocène, une incursion marine provoque une réduction de la surface de l'île et des bras de mer la traversent. La sédimentation reste détritique sur les parties émergées ; tandis qu'elle est argileuse dans les bras de mer.

À la fin du Tortonien, on assiste à un soulèvement général. La phase de plissement la plus importante est villafranchienne ; elle est accompagnée de mouvements d'effondrement.

La région étudiée présente aujourd'hui une structure d'anticlinaux crétacés étroits d'orientation NE-SW, séparés par de larges synclinaux comblés par les dépôts mio-pliocènes (Figure 81). Les fossés d'effondrement de Foussana et de Kasserine recoupent ces plis et sont comblés par des dépôts quaternaires. Le fossé de Foussana est un fossé d'effondrement (NW-SE) à composante verticale limité par deux failles normales. En revanche, le fossé de Kasserine est également un fossé d'effondrement (E-W), mais à composante principale décrochante. Le décrochement se fait le long de la faille de socle dextre de Kasserine (Chihi, 1984).

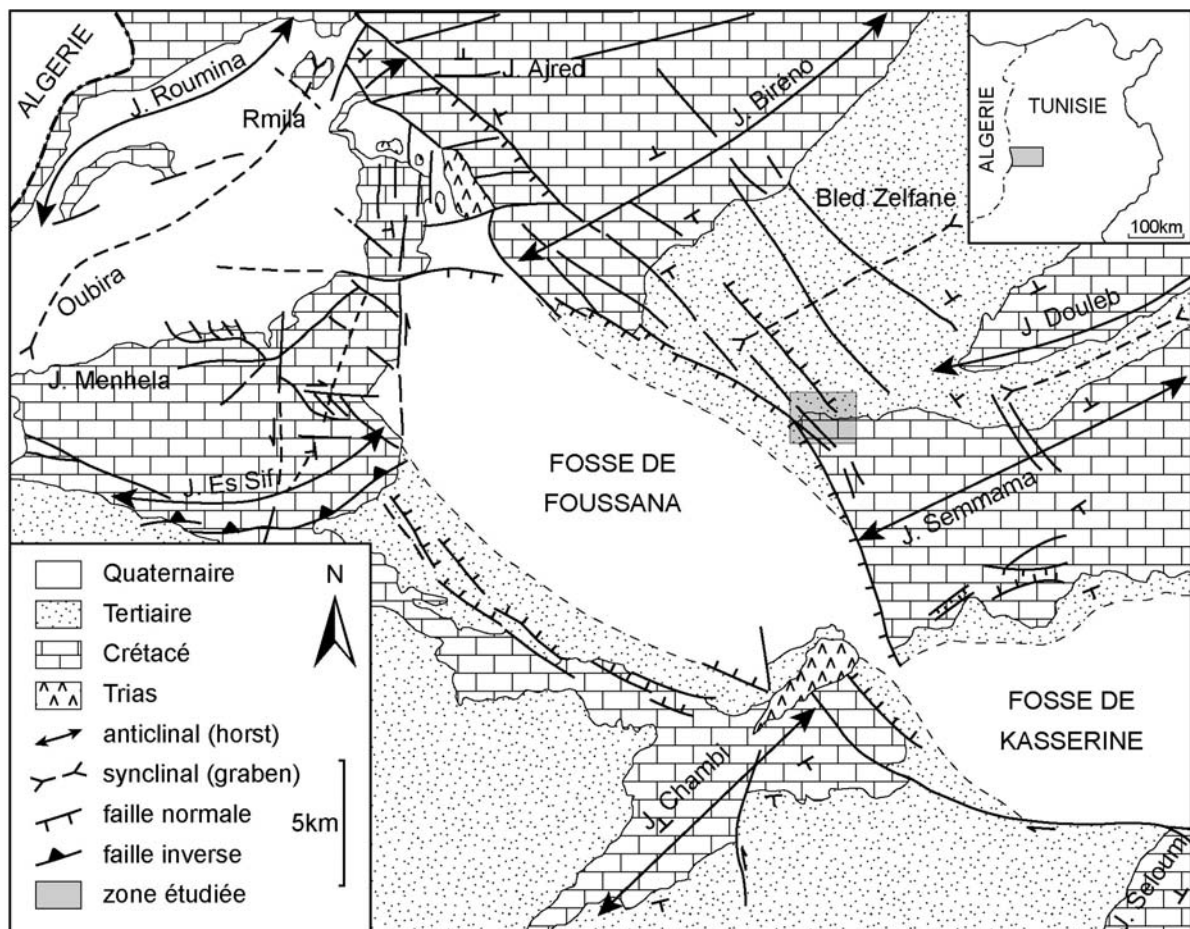


Figure 81 - Carte géologique simplifiée de la région de Kasserine (d'après Dupuis *et al.*, 2003).

## 2 Présentation du site de Aïn Khamouda

Le site de Aïn Khamouda, de coordonnées UTM 3910725 N et 474569 E, est situé en Tunisie Centrale à environ 15 km au nord de la ville de Kasserine, le long de la route P17 Kasserine-Le Kef. Il est situé à l'intersection de la bordure NE du fossé de Foussana et de la limite nord du Jebel Semmama au contact des formations crétacée et mio-pliocène (Figure 81).

Sur le flanc nord du Jebel Semmama affleurent les calcaires d'âge Turonien supérieur à Coniacien inférieur, nommés Formation Douleb en Tunisie Centrale (Fournié, 1978 ; Dupuis *et al.*, 2003). Une faille normale ( $F_1$ ) de direction NW-SE (Figure 83, Figure 84 et Figure 85 C) les sépare des calcaires de même âge surmontés d'une formation gréseuse érodée, dont il ne reste aujourd'hui que des lambeaux (Figure 83 et Figure 85 B). Certains lambeaux forment des plaquages sur la faille  $F_1$  (Figure 84). Il s'agit de l'unité des grès de la Formation Béglia d'âge Tortonien (Biely *et al.*, 1972 ; Fournié, 1978).

### 2.1 Situation et géométrie des poches karstiques

Les calcaires de la Formation Douleb du Jebel Semmama se subdivisent en quatre termes (Figure 82). Le premier terme, un banc calcaire marqué dans le paysage, est composé de biomicrite et biosparite à débris d'organismes attestant d'un milieu peu profond et fortement agité. Viennent ensuite des alternances marneuses typiques d'un milieu infratidal. Ces marnes sont surmontées d'un second banc massif de calcaire marquant nettement le paysage puis d'une épaisse série d'alternances marno-calcaires.

La Formation Douleb du Jebel Semmama accueille des cryptokarsts à remplissage sableux. Ces poches karstiques affectent un même niveau stratigraphique visible dans le paysage : le premier terme de la Formation Douleb (Figure 84 et Figure 85 A). Le troisième terme et les termes 2 et 4 plus marneux, ne sont pas ou peu affectés par la karstification.

Les poches karstiques ont été numérotées de 0 à 10 sur la carte du site (Figure 83).

Les cryptokarsts ont une morphologie "en doigt de gant". Ils se développent à partir de plans de faille normale séparant le Jebel Semmama de l'oued Aïn Khamouda, et plongent vers le SW en suivant la stratification. Le pendage moyen du calcaire au Jebel Semmama est de  $15^\circ$  vers le sud-ouest. Les karsts se développent non pas à la verticale, mais sub-parallèlement à la stratification.

L'observation de la géométrie des poches karstiques a été facilitée par l'existence de galeries résultant de l'exploitation de leur remplissage au début du XX<sup>ème</sup> siècle (*cf.* haldes en Figure 85 B) ; cette exploitation concernait des minerais de zinc et de plomb (Amouri (1977) :

*"Dans les haldes, [...] des morceaux de galène ont été trouvés. Leur structure concrétionnée est typique des karsts. [...] Interrogés sur la provenance de cette galène, les habitants de la région, et parmi eux les anciens mineurs, ont affirmé que celle-ci a été extraite de la mine<sup>1</sup> et en particulier d'un puits creusé à l'intérieur d'une grotte actuellement effondrée."*

Les poches ayant fait l'objet d'une exploitation ont été vidées de leur remplissage et forment actuellement des galeries. Le diamètre des karsts est le plus souvent métrique à plurimétrique. L'exploration des galeries a été réalisée dans la limite d'un équipement léger (lampe torche) et le

<sup>1</sup> La zone appelée "la mine" correspond à une partie de la poche 0, dont l'exploitation souterraine a été la plus étendue.

fond n'a pu être observé. Si la longueur maximale des karsts reste ainsi inconnue, certaines galeries ont été parcourues sur plusieurs dizaines de mètres.

Une partie de la poche 0, la plus activement exploitée, a acquis l'appellation "mine". Plusieurs galeries de cette mine sont en connexion et forment un véritable réseau en 3D anastomosé dans le plan de la stratification.

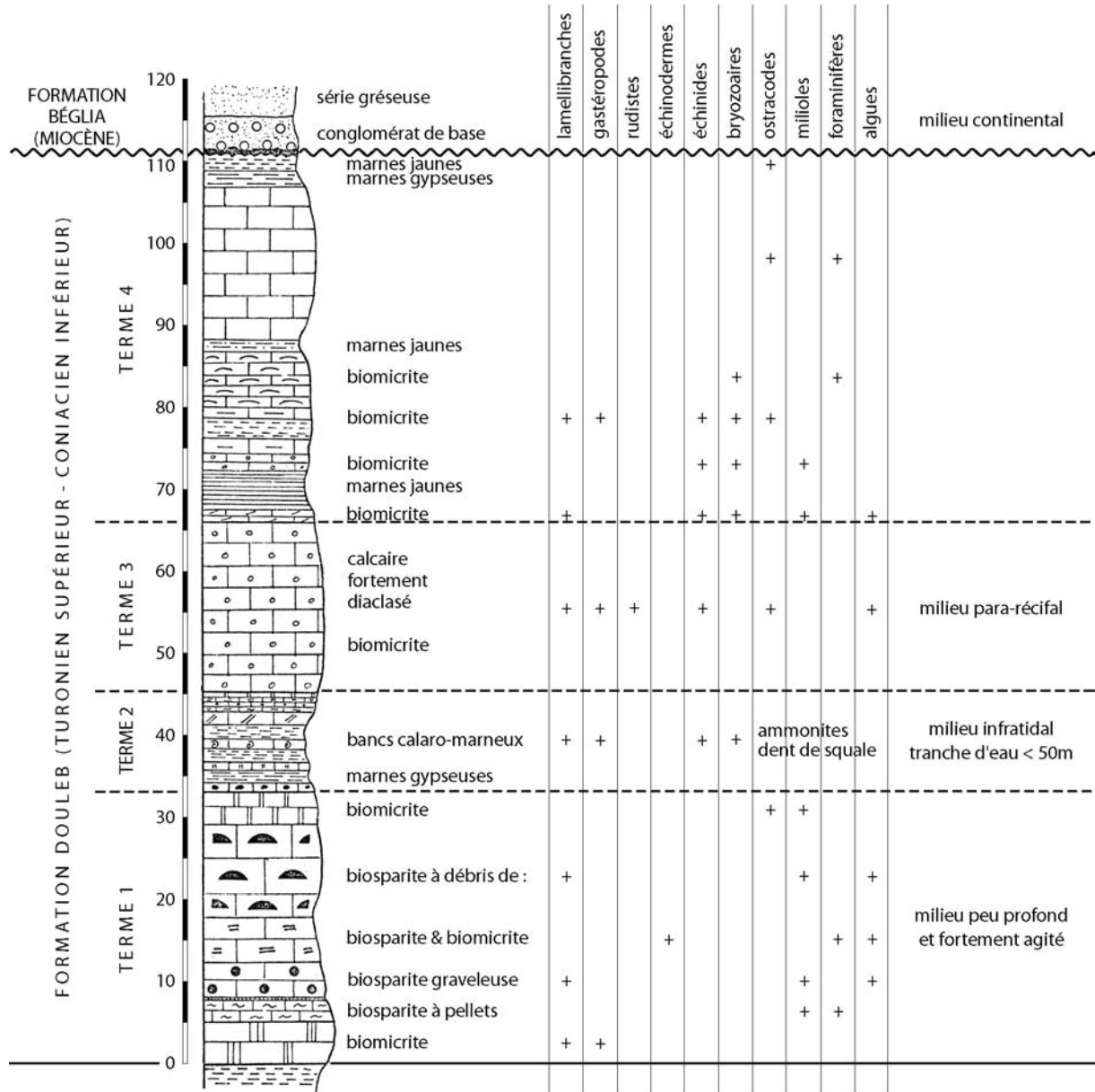


Figure 82 - Log sédimentologique de la Formation Douleb dans la zone de Aïn Khamouda (d'après Amouri, 1977).

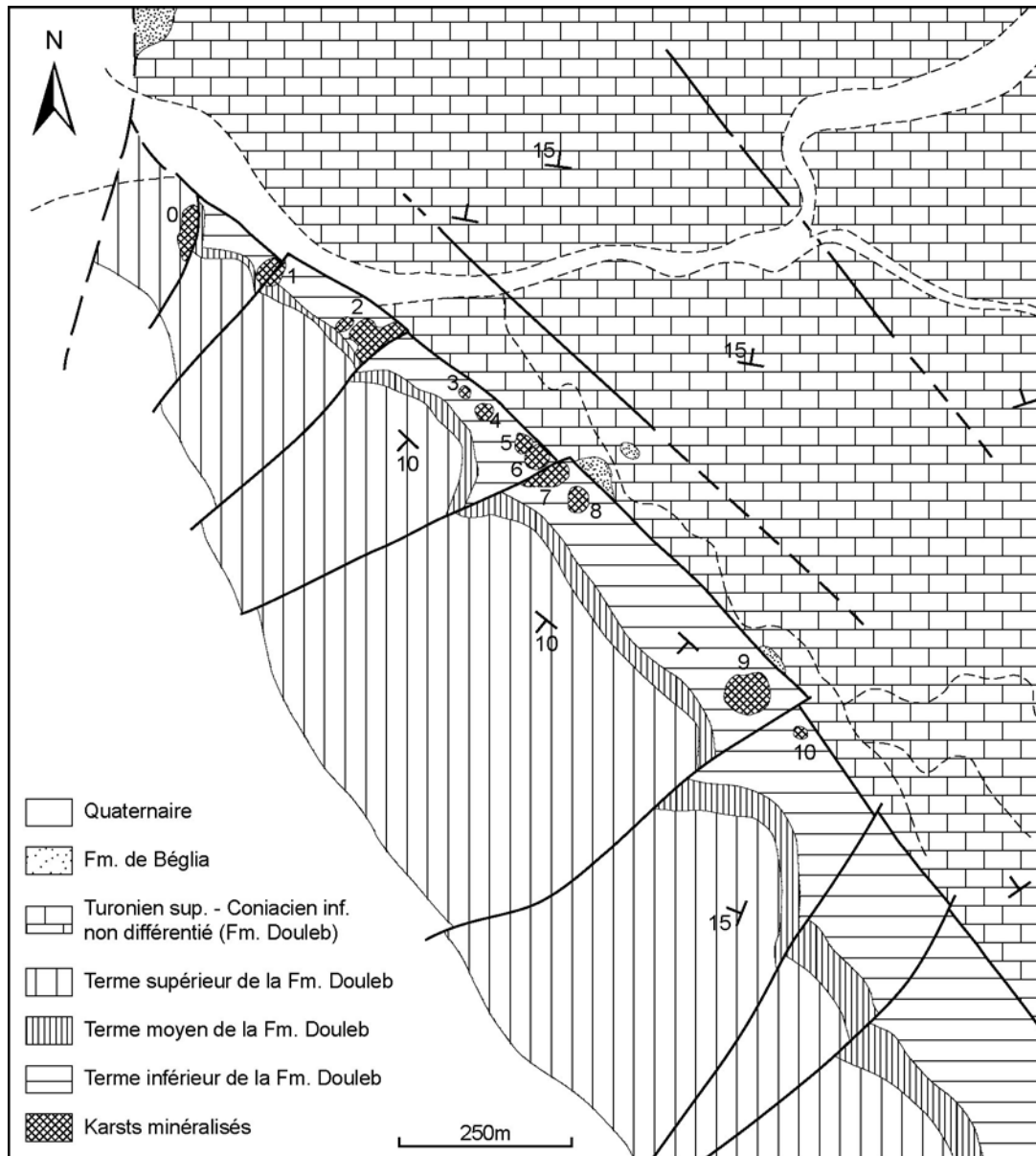


Figure 83 - Carte géologique du site de Aïn Khamouda (Figure 81) d'après Dupuis *et al.* (2003).

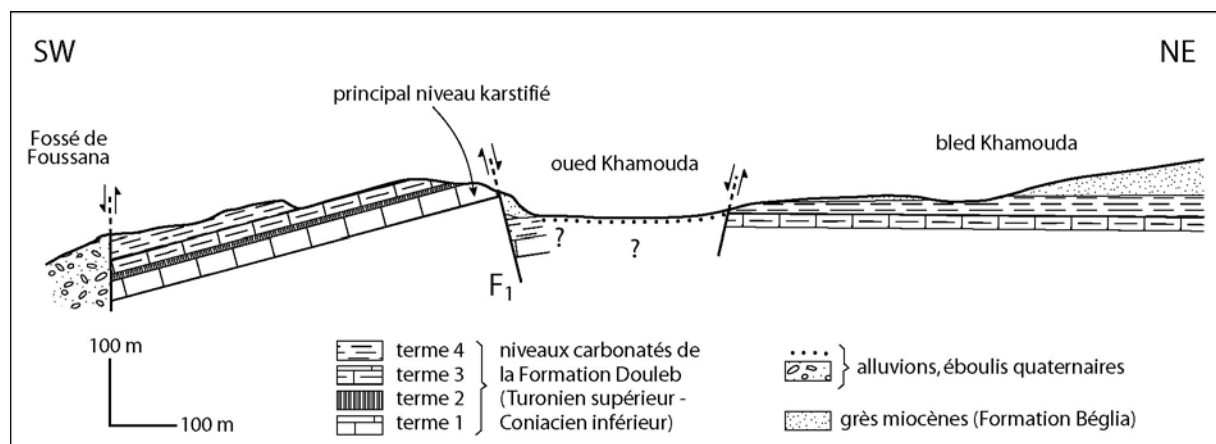


Figure 84 - Coupe synthétique du graben de l'oued Aïn Khamouda (d'après Amouri, 1977).



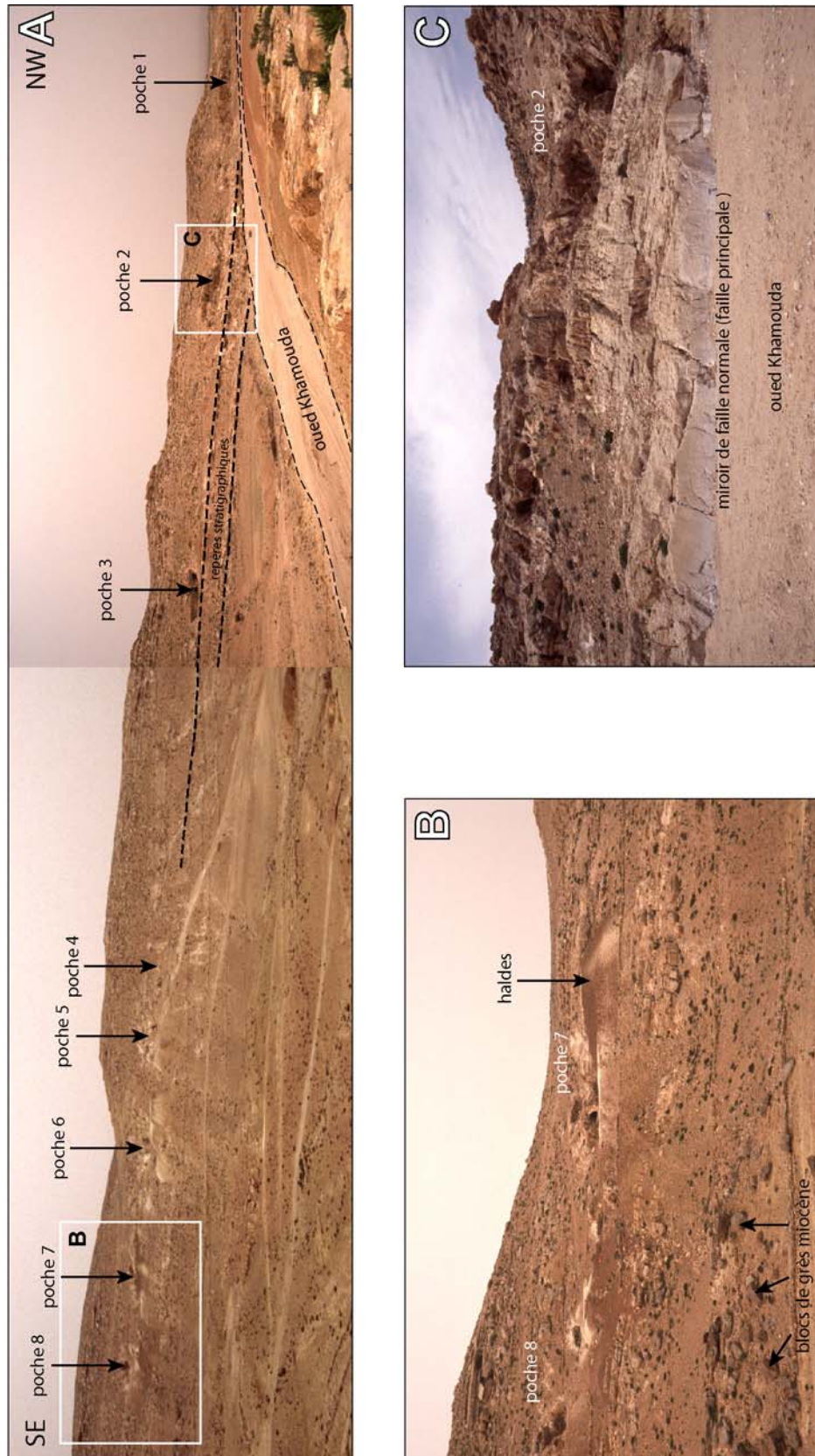


Figure 85 - Vue générale du flanc nord du Jebel Semmama.

A : numérotation des poches localisées sur la carte en Figure 83.

B : blocs de grès miocènes (Formation Béglia) sub-en place épargnés par l'érosion.

C : faille normale limitant le flanc nord du Jebel.

## 2.2 Remplissages karstiques et néogènes

### 2.2.1 Sables des remplissages

Les sables des remplissages ont été identifiés par Amouri (1977) comme étant les sables de la Formation Béglia. Cette Formation continentale est composée d'un conglomérat de base et d'une série grés-sableuse jaune. Les sables observés dans les remplissages karstiques sont plus ou moins blanchis.

### 2.2.2 Géométrie des remplissages

Des minéralisations se développent à l'interface entre calcaire encaissant et remplissage sableux. Ces néogènes sont de deux types : des croûtes ferrugineuses et une argilite blanche. Ces deux types de minéralisations dessinent des géométries plus ou moins complexes (Figure 86), notamment dues à des mouvements gravitaires de glissement et d'effondrement des produits de remplissage (Figure 86 C). Les néogènes de la poche 2 s'organisent localement en boxworks décimétriques d'oxyde de fer remplis d'argilite blanche sur les fractures du calcaire encaissant (Figure 86 D).

La géométrie des remplissages présente cependant de nombreux éléments communs sur l'ensemble des poches. Le calcaire est par exemple souvent en contact avec des croûtes ferrugineuses. Lorsque l'argilite blanche est au contact de l'encaissant, c'est le plus souvent à la faveur de mouvements gravitaires.

En outre, certaines poches comme la poche 5 présentent une géométrie concentrique simple (Figure 87). Les néogènes à l'interface entre calcaire encaissant et remplissage sableux se répartissent sous forme de plusieurs alternances argilite/oxydes (Figure 86 C, Figure 90, Figure 91). La géométrie de la poche 5 se résume elle à (Figure 87) :

- ✓ un niveau de croûtes ferrugineuses au contact de l'encaissant,
- ✓ de l'argilite blanche au contact du sable.

Afin de s'affranchir au maximum des mouvements gravitaires et autres complications, l'étude de la poche 5 sera privilégiée par la suite.

Déterminer les proportions volumiques du remplissage sableux par rapport aux néogènes n'est pas aisé. En effet, la plupart des poches ont été vidées de leur remplissage et d'une partie de leur néogènes lors de l'exploitation. Les quelques poches présentant une vue d'ensemble, notamment la poche 5, laissent à penser que les néogènes sont au moins aussi importantes en volume que le remplissage sableux.

Dans l'ensemble de la région minéralisée le rapport volumique croûtes ferrugineuses/argilite varie latéralement. Les oxydes de fer sont prépondérants au SE du site (poches 9 et 10) ; tandis que la proportion d'argilite blanche augmente lorsque l'on remonte vers le NW (poches 0, 2, 4, 5, 6, 7 et 8).



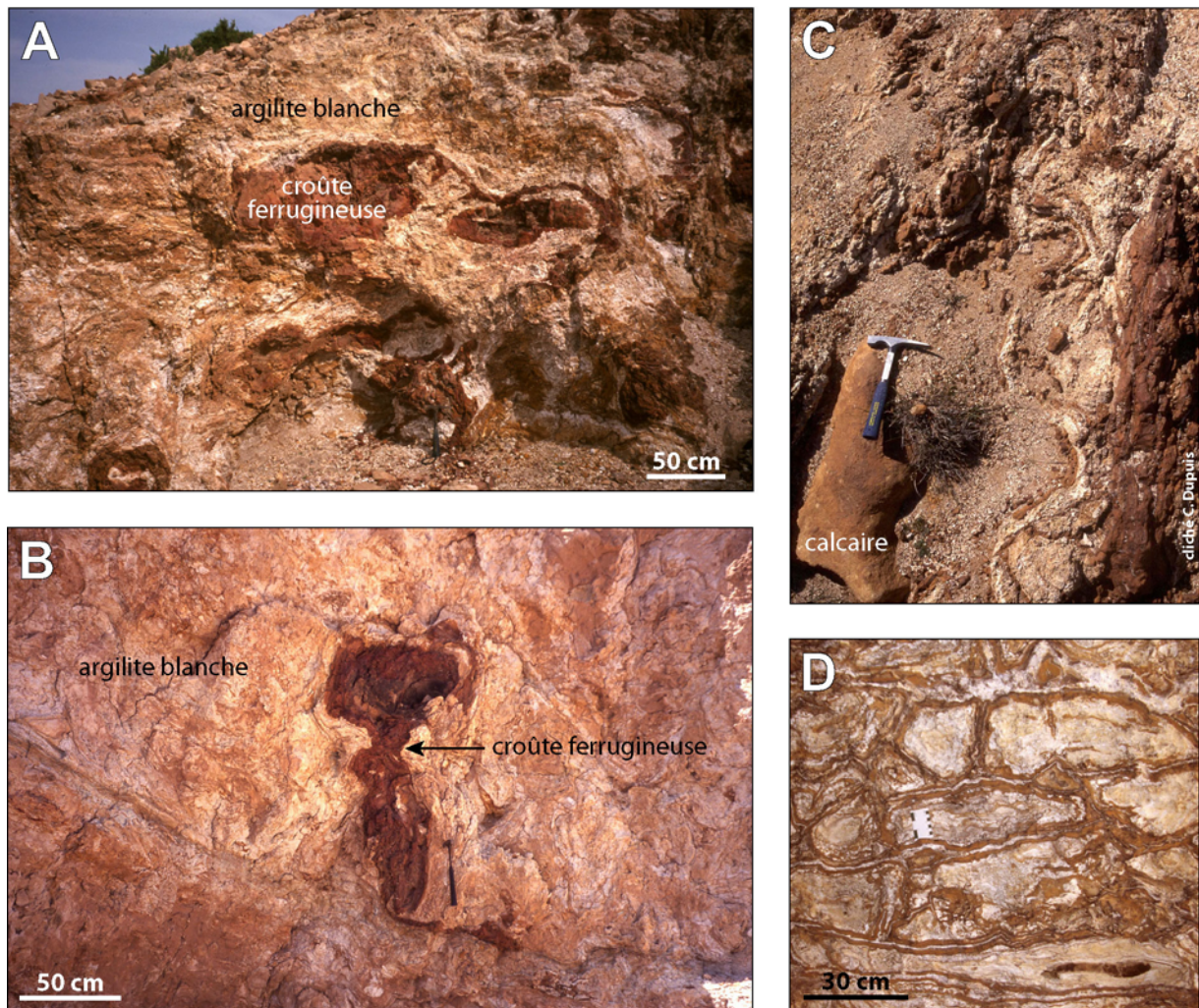


Figure 86 - Géométries plus ou moins complexes des néogènes.

A : croûtes ferrugineuses et argilite blanche (poche 8).

B : idem en poche 6.

C : affaissement gravitaire des néogènes.

D : boxworks d'oxydes de fer remplis d'argilite blanche sur des fractures du calcaire encaissant (poche 2).

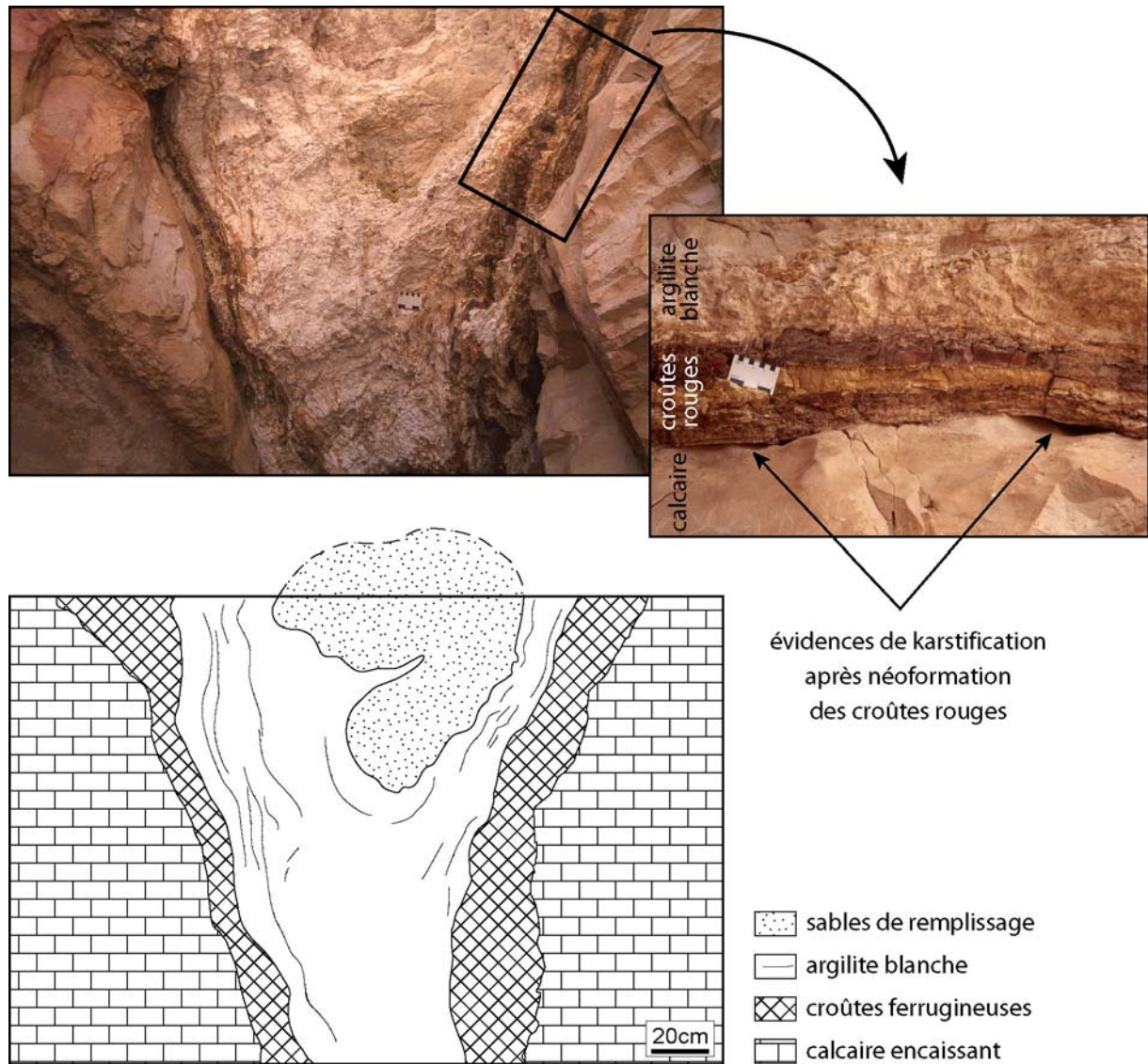


Figure 87 - Géométrie concentrique du remplissage au plafond de la poche 5.

### 2.2.3 Détail du contact entre calcaire encaissant et néogènes

L'érosion a parfois mis à nu les parois des poches karstiques. Le calcaire y présente des formes de dissolution typiques des phénomènes karstiques (Figure 87 et Figure 88).

En outre, comme précisé précédemment, on retrouve le plus souvent des croûtes ferrugineuses au contact de l'encaissant. Le contact prend localement des formes très singulières (Figure 89). La dissolution du calcaire se fait selon des zones de fractures et isole des masses calcaires centimétriques à décimétriques, immédiatement cimentées par des oxydes de fer. Cette observation semble illustrer un épisode précurseur de la formation des boxworks. Ceci est renforcé par le fait que l'observation a été faite dans la poche qui comporte les boxworks présentés Figure 86 D (*ie* poche 2).

Dans la poche 5, le contact croûtes ferrugineuses/encaissant n'est pas continu (Figure 87). De petites cavités situées à l'interface témoignent d'une dissolution de l'encaissant postérieure à la néoformation des croûtes rouges. Cette phase est tardive par rapport à la phase d'altération primaire ayant conduit à la formation des cryptokarsts.





Figure 88 - Paroi calcaire présentant des formes de dissolution typiques des phénomènes karstiques.

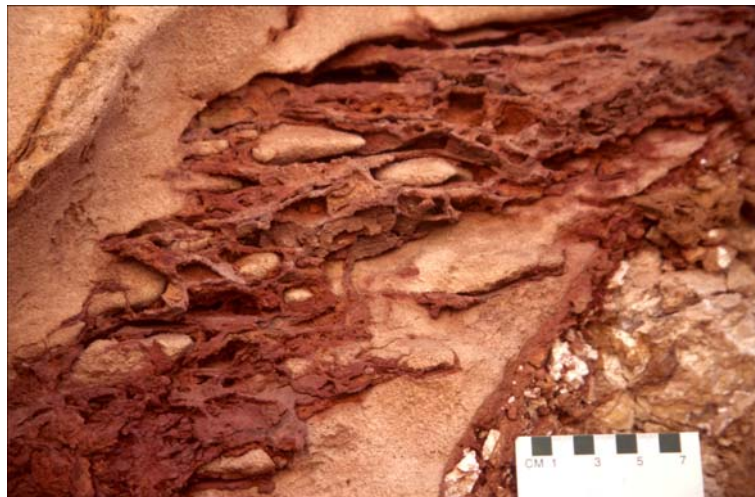


Figure 89 - Détail d'un contact local entre oxydes de fer néogénétiques et calcaire encaissant (poche 2).

### 2.3 Observations complémentaires

Certains bancs calcaires de la Formation Douleb contiennent des lits de rognons de silex. Lorsque ces bancs sont affectés par la karstification, les lits de silex se prolongent dans les remplissages en gardant leur position stratigraphique originelle (Figure 90 et Figure 91). Ceci suppose d'une part que les silex ont été "épargnés" par les fluides responsables de la karstification, et d'autre part que la dissolution du calcaire et la précipitation des néogénèses se sont faites à volume quasi constant.

Le niveau de silex montre tout de même une légère inflexion au passage de la roche encaissante au remplissage karstique témoignant d'un léger affaissement. Autrement dit, les rognons de silex ne sont pas exactement dans leur position stratigraphique originelle. Par conséquent, la dissolution du calcaire et la précipitation des néogénèses ne se sont pas faites exactement à volume constant. Cet affaissement reste modeste et n'excède pas 15 % du diamètre des karsts concernés.

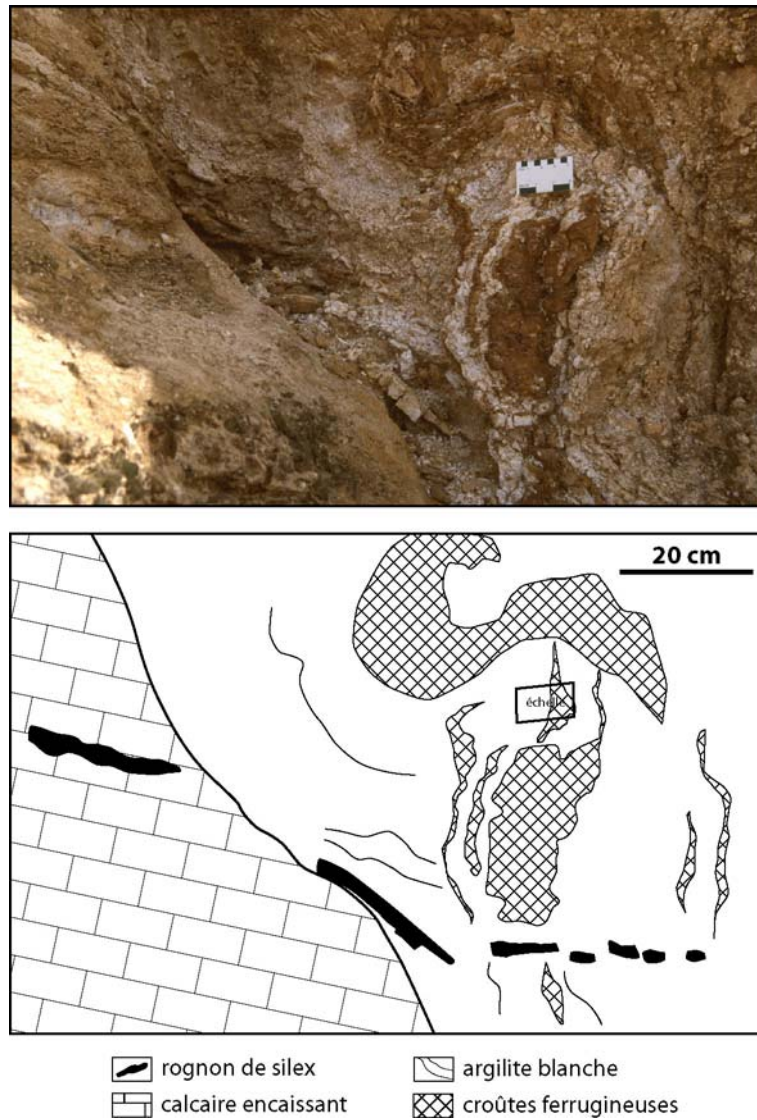


Figure 90 – Lit de rognons de silex visible au sein des néogènes de la poche 7 en position quasi-stratigraphique. Ce lit de silex se suit sur une trentaine de mètres vers la droite à travers les néogènes puis de nouveau dans l'encaissant carbonaté.



Figure 91 - Autre exemple de lit de rognons de silex maintenu en position quasi-stratigraphique au sein des néogènes en bordure de la poche 4 à l'entrée de la galerie sud. Deux échantillons de silex sont localisés sur cette figure pour la suite de l'étude (K4-5 et K4-6).

## 2.4 Synthèse des observations et implications concernant les processus karstiques

Les cryptokarsts de Aïn Khamouda se développent dans les calcaires de la Formation Douleb selon la stratification. On peut parler de karstification sub-horizontale. La dissolution a préférentiellement affecté le terme inférieur de la Formation Douleb, qui apparaît pourtant comme un des bancs les plus massifs de la série (cf. log sédimentologique Figure 82). Plusieurs éléments ont pu jouer dans ce sens :

- ✓ la compétence de ce banc favorise le développement de diaclases ; tandis que les niveaux plus argileux bénéficient d'un effet de "colmatage"
- ✓ la "pureté" du calcaire rend ce banc plus sensible à la dissolution que les niveaux plus marneux ou plus argileux

L'altération karstique a eu lieu après le dépôt des sables miocènes de la Formation Béglia. La géométrie des karsts se développant à partir du miroir de faille  $F_1$  confirme que cette faille normale a mis en contact les sables miocènes et la Formation Douleb (Figure 92 et Figure 93). Des fluides acides percolant le long de cette faille  $F_1$  ont dissous préférentiellement le terme 1 des calcaires de la Formation Douleb et les sables miocènes sont progressivement "descendus" dans les poches ainsi créées ou préexistantes.



Ces incursions sableuses ont alors joué le rôle de drain pour la karstification. Les minéralisations se sont alors formées autour de ces galeries remplies de sable, à l'interface avec l'encaissant carbonaté. La dissolution du calcaire et la précipitation des néogènes se sont effectuées quasiment à volume constant, maintenant ainsi les lits de silex du calcaire en position sub-stratigraphique au sein des néogènes.

Les fluides altérants ont mobilisé du plomb et zinc, dont les sulfures ont fait l'objet d'une exploitation rapidement jugée non rentable.

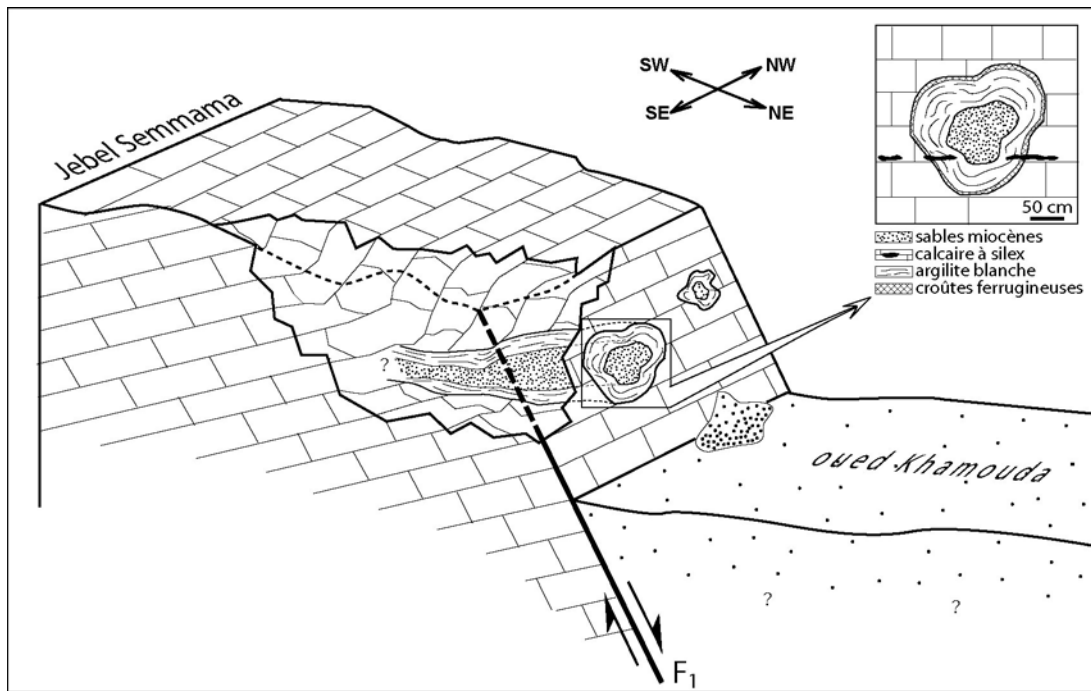


Figure 92 - Écorché synthétisant les différentes observations de terrain.

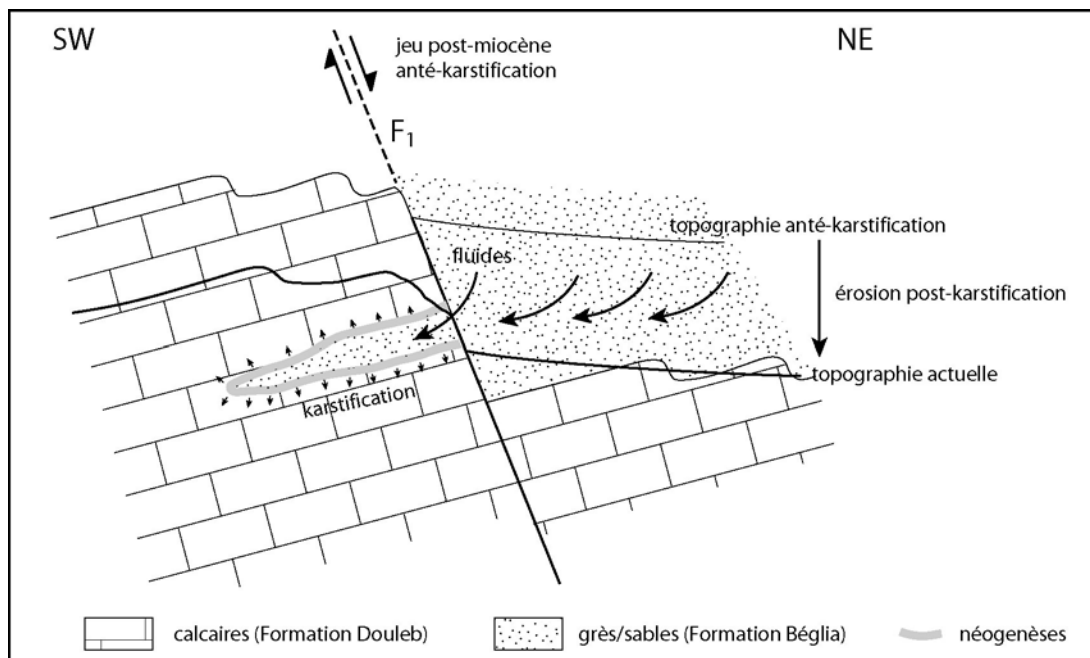


Figure 93 - Schéma conceptuel de l'altération karstique à Aïn Khamouda.

### 3 Étude de la fracturation

L'exploration des galeries creusées par les mineurs a permis de mettre à jour un réseau dans le plan de la stratification. Néanmoins, les structures karstiques semblent s'aligner selon des directions préférentielles, qui rappellent les directions structurales connues. Ceci a motivé l'étude tectonique pour déchiffrer les relations éventuelles entre la minéralisation et la fracturation.

#### 3.1 Analyse structurale

Un levé systématique des structures tectoniques (mésofailles, joints) a été effectué en vue d'une étude statistique de la fracturation de la Formation Douleb dans la région de Aïn Khamouda (direction, pendage, inclinaison des stries, sens de déplacement dans le cas des failles).

Certaines failles présentent des indices de karstification supposant ainsi une relation entre tectonique et karstification. Une attention toute particulière a donc été portée à la direction des joints minéralisés et des galeries exploitées afin de vérifier l'existence d'une telle relation. Les joints minéralisés se présentent sous forme de filonnets millimétriques à métriques d'oxydes de fer ou d'alternance oxydes de fer/argilite blanche à travers le calcaire de la Formation Douleb.

Au total, une centaine de failles ainsi qu'une centaine de joints ont été mesurés sur 4 sites (données en annexe 2). Ces mesures ont été complétées par une vingtaine de mesures du pendage des bancs.

Les mesures relatives aux failles de 4 sites ont été reportées sur la carte Figure 94. Après analyse et interprétation, 3 types de structures ont été mises en évidence (Figure 95) :

- ✓ des failles à composante normale principale induites par une extension NE-SW (A),
- ✓ une deuxième famille de failles à composante normale principale, induite par une extension WNW-ESE à forte dispersion (B),
- ✓ un système décrochant constitué d'une seule famille de failles dextres, dont la direction principale est WNW-ESE (C).

L'analyse de ces données donne quelques éléments de réflexion quant à la chronologie relative de ces épisodes tectoniques. En effet, certaines failles initiées lors du décrochement dextre WNW-ESE ont rejoué lors de l'extension NE-SW (Figure 95 C). Ceci indique que cette phase extensive est postérieure au décrochement dextre.

On trouve également des failles initiées lors de l'extension WNW-ESE rejouant lors de l'extension NE-SW (Figure 95 B). La phase extensive WNW-ESE est donc antérieure à l'extension NE-SW.

Le calcul de tenseurs de contrainte a été réalisée par la méthode d'inversion directe (Angelier, 1990) (Tableau 18).

Les mesures des nombreuses galeries et joints minéralisés ont révélé 3 familles directionnelles : deux principales, N050°-N055° et N020°-N025°, et une secondaire, globalement N130° (Figure 95 D). Les joints secondaires, de direction N130°, se sont formés lors de l'extension NE-SW (A) et les joints principaux N020°-N025° se sont ouverts lors de l'extension WNW-ESE (B). La famille prépondérante de joints (N050°-N055°) pourrait correspondre à une extension NW-SE dont les failles (de direction supposée N140°-N145°) n'ont pas été observées sur le terrain.

En résumé, 4 phases tectoniques sont exprimées : un décrochement dextre N110° et une extension WNW-ESE, dont on sait qu'elles sont antérieures à une extension NE-SW, et une extension NW-SE.



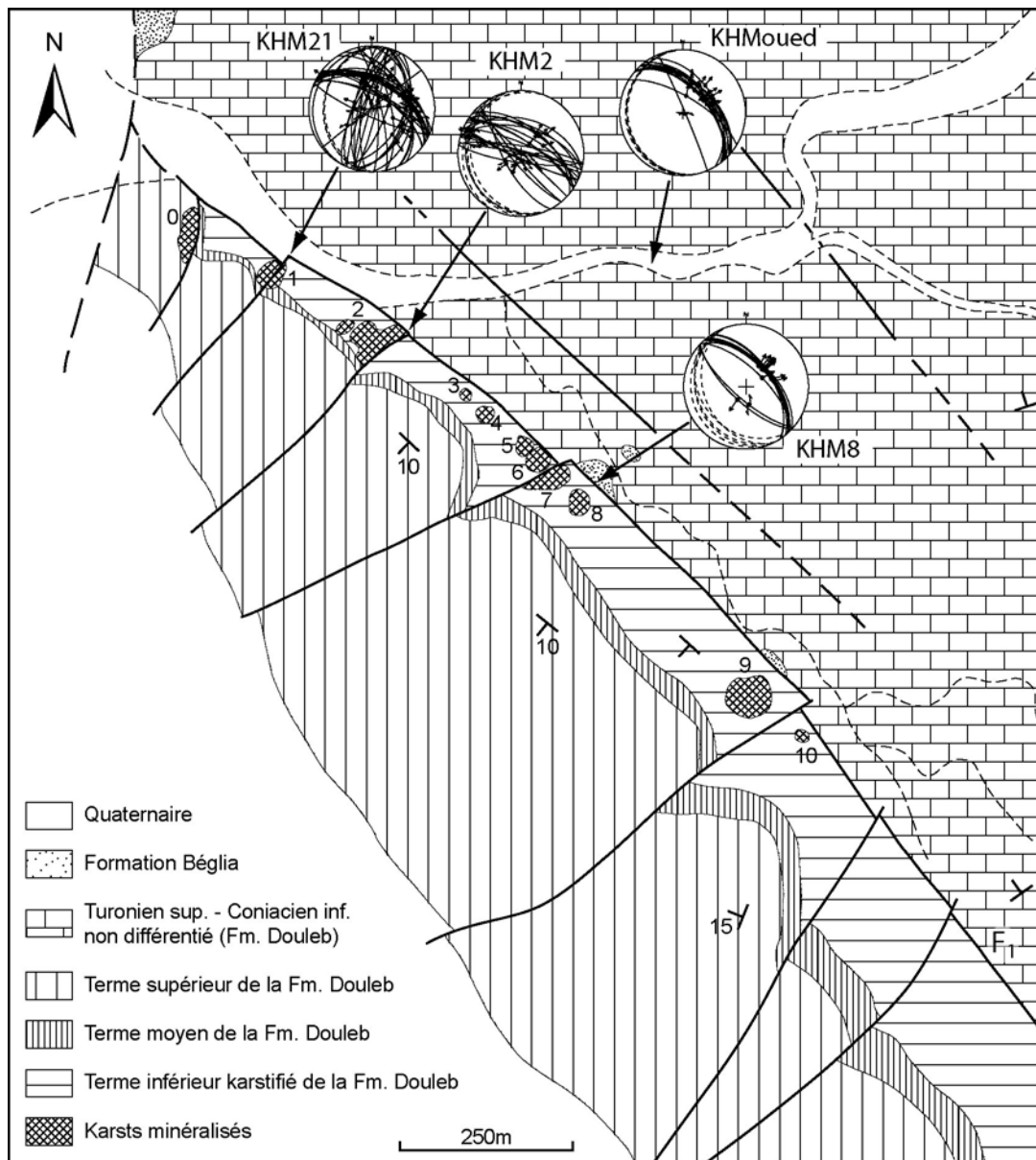


Figure 94 - Présentation des paléotenseurs de contraintes sur la carte géologique simplifiée de Ain Khamouda (carte géologique d'après Dupuis *et al.*, 2003).

Tableau 18- Valeurs des paléotenseurs de contraintes calculés par la méthode INVD (Angelier, 1990) à partir de mesures de jeux de failles dans la région de Ain Khamouda. N est le nombre de failles mesurées.  $\Phi = (\sigma_2 - \sigma_3) / (\sigma_1 - \sigma_3)$ . RUP (ratio "upsilon") et  $\alpha$  sont des coefficients de corrélation : des valeurs moyennes de RUP inférieures à 50% et des valeurs moyennes de  $\alpha$  inférieures à 25° indiquent une bonne corrélation entre les valeurs de contraintes calculées et les données de jeu apparent des failles. E et X indiquent respectivement des régimes tectoniques extensifs et distensifs ; la direction étant donnée par  $\sigma_1$  pour les régimes X, et par  $\sigma_3$  pour les régimes E.

Localité	Lithologie	N	Direction et plongement			RUP (%)	$\Phi$	$\alpha$ (°)	Régime tectonique
			$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$				
Ain Khamouda	Calcaire	9	149/75	032/07	300/13	26	0,1	9	E WNW-ESE
		14	060/71	159/03	250/19	44	0,7	23	X WNW-ESE
		45	097/81	311/07	221/05	31	0,4	11	E NE-SW

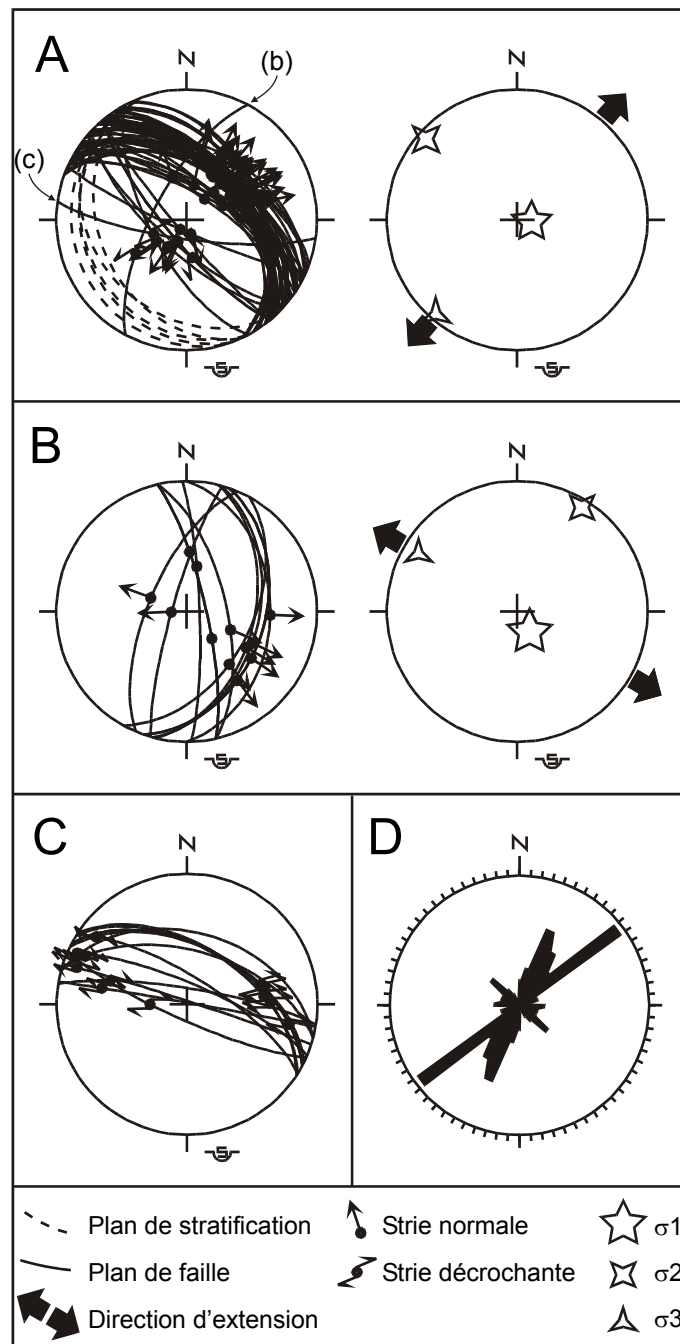


Figure 95 - Analyse microtectonique. A : Failles à composante normale principale, extension NE-SW. B : Failles à composante principale normale, extension WNW-ESE. C : Système unidirectionnel de failles dextres de direction principale N110. D : Joints minéralisés, rosace de direction. Projection stéréographique Schmidt inférieur.

### 3.2 Discussion

Le décrochement dextre N110 observé à Aïn Khamouda peut être rattaché aux deux grands couloirs de cisaillement dextre N90 de Kasserine et N120-130 de Gafsa associés à un système de plis en échelons d'axe globalement NE-SW (Boutib & Zargouni, 1998). Ce cisaillement correspond à l'amortissement de la compression atlasique. D'après Bouaziz *et al.*, (2002) la

compression atlasique se manifeste en Tunisie Centrale au Maastrichtien et au Lutétien et est ensuite relayée par la compression alpine au Tortonien et au Quaternaire (Figure 96).

Philip *et al.* (1986) décrivent de façon plus précise le passage d'un épisode décrochant-distensif (Aquitaniens à Tortonien) à un épisode décrochant-compressif (Tortonien à Quaternaire), le cisaillement dextre de Kasserine jouant durant ces deux épisodes, c'est-à-dire de l'Aquitaniens au Quaternaire.

Ceci est en accord avec les observations de Chihi (1984), qui montrent que la faille E-W de Kasserine, dont les caractéristiques tendent à en faire une faille de socle, se manifeste depuis le début de l'Aptien jusqu'à l'actuel.

En outre, une phase d'extension N045° est active en Tunisie Centrale depuis le Lutétien terminal jusqu'au Pliocène (Bouaziz *et al.*, 2002) ; cette extension ayant lieu au Mio-Pliocène dans le cadre des systèmes de transtension puis transpression décrits ci-dessus. Il est reconnu que la tectonique distensive syn-miocène est responsable de l'ouverture des grabens dans la région de Kasserine (Chihi, 1984).

Par ailleurs, des failles syn-sédimentaires de direction N140 témoignaient déjà d'une tectonique distensive NE-SW au Crétacé moyen (Chihi, 1984 ; Dlala, 2002).

Les failles normales N110°-N140° mesurées à Aïn Khamouda correspondent à la faille principale F<sub>1</sub> de l'hémigraben de Aïn Khamouda, mettant en contact la Formation miocène de Béglia avec les calcaires crétacés (Turonien supérieur à Coniacien inférieur) de la Formation Double (Figure 85 C). Le jeu observé est syn et/ou post-miocène, ces failles ayant pu être initiées dès le Lutétien terminal, voire dès le Crétacé moyen..

En revanche, il n'y a aucune trace dans la littérature de l'extension WNW-ESE (failles N020°-N030°) de la région de Aïn Khamouda. On sait, cependant que cet épisode a lieu avant l'extension N045°, datée mio-pliocène. Cette phase extensive est par conséquent anté-miocène.

Enfin, l'extension NW-SE, supposée par l'existence de joints mais dont aucune faille (de direction supposée N140°-N145°) ou autre indice n'a été observé sur le terrain, peut être interprétée comme une phase tectonique indépendante et postérieure au reste du schéma tectonique local. Le massif calcaire a, en effet, déjà subi 3 phases majeures de tectonique cassante ; ce qui suggère une "fatigue mécanique" du massif, induisant une réponse au champ de contraintes tectoniques sous forme d'ouverture de joints et non d'initiation (ou de rejeu) de failles. Cette ouverture NW-SE peut ainsi être supposée post-pliocène (quaternaire).

Les joints principaux N020°-N025° se sont ouverts lors de l'extension anté-miocène WNW-ESE. L'extension mio-pliocène a ensuite ouvert les joints secondaires, globalement N130°. La famille prépondérante de joints (N050°-N055°) correspond à l'extension NW-SE post-pliocène (quaternaire).

La mise en place de la minéralisation des joints se fait lors de plusieurs épisodes. L'ouverture des joints N050°-N055° au quaternaire témoigne d'un épisode quaternaire de minéralisation. D'autre part, la minéralisation des joints N020°-N025° est possible dès leur ouverture anté-miocène, mais la présence de sable miocène (Formation Béglia) dans ces joints indique une réouverture ultérieure syn- et/ou post-miocène. Cette réouverture se fait vraisemblablement lors de l'extension quaternaire NW-SE (seule phase tectonique ultérieure possible, l'extension NE-SW mio-pliocène ne permettant qu'un jeu décrochant de ces joints et non une ouverture). La minéralisation de ces joints est par conséquent possible depuis une période anté-miocène jusqu'à l'actuel avec une vraisemblable intensification lors de la réouverture quaternaire.

Enfin, l'ouverture mio-pliocène des joints secondaires de direction moyenne N130° indique un épisode de minéralisation mio-pliocène.

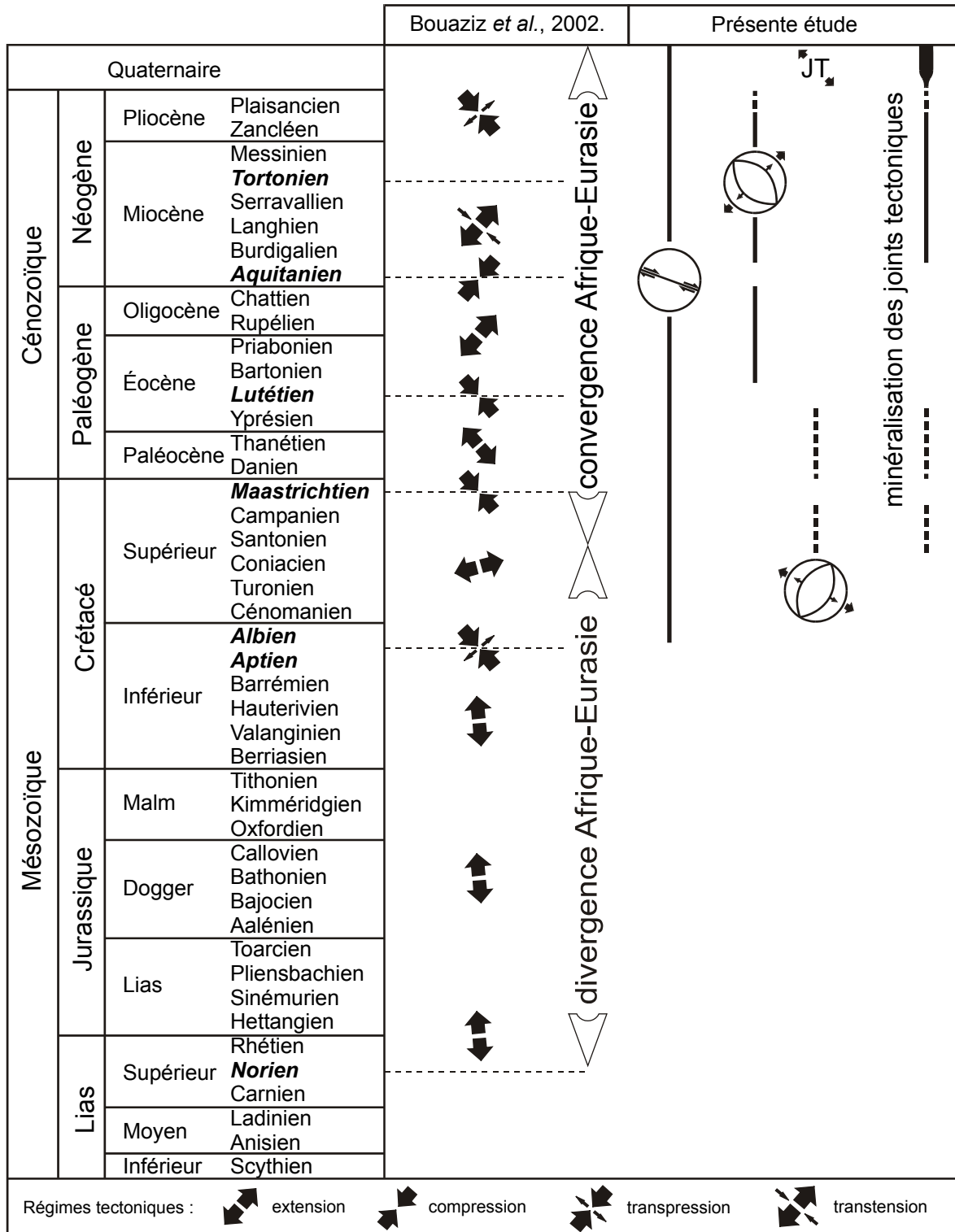


Figure 96 - Evolution des paléotenseurs de contraintes en Tunisie Centrale et dans la zone de Aïn Khamouda et période de minéralisation des joints tectonique à Aïn Khamouda. JT : joints tectoniques.

En conclusion, la minéralisation de la Formation Douleb à Aïn Khamouda est nettement contrôlée par la tectonique locale et régionale. La karstification se développe dans des joints tectoniques ouverts à la faveur de 3 phases extensives :

- ✓ une extension locale WNW-ESE anté-miocène,
- ✓ une extension NE-SW mio-pliocène liée à l'ouverture des grabens de la région de Kasserine,
- ✓ une extension NW-SE post-pliocène (quaternaire ?) sans failles observées mais ouverture de joints tectoniques.

L'analyse structurale situe donc l'époque probable de karstification entre le Mio-Pliocène et une phase post-pliocène (quaternaire ?).

## 4 Pétrologie

### 4.1 Protolites

#### 4.1.1 Calcaire de la Formation Douleb

Le calcaire encaissant, terme inférieur de la Formation Douleb (Turonien supérieur), est un calcaire bioclastique à ciment sparitique (Figure 97). Il contient des foraminifères (milioles, globigérines), des madréporaires, des gastéropodes, des brachiopodes, des bryozoaires, des algues dasycladales, des bioclastes micritisés et des oolites micritisées (à nucléi bioclastiques *pp.*).

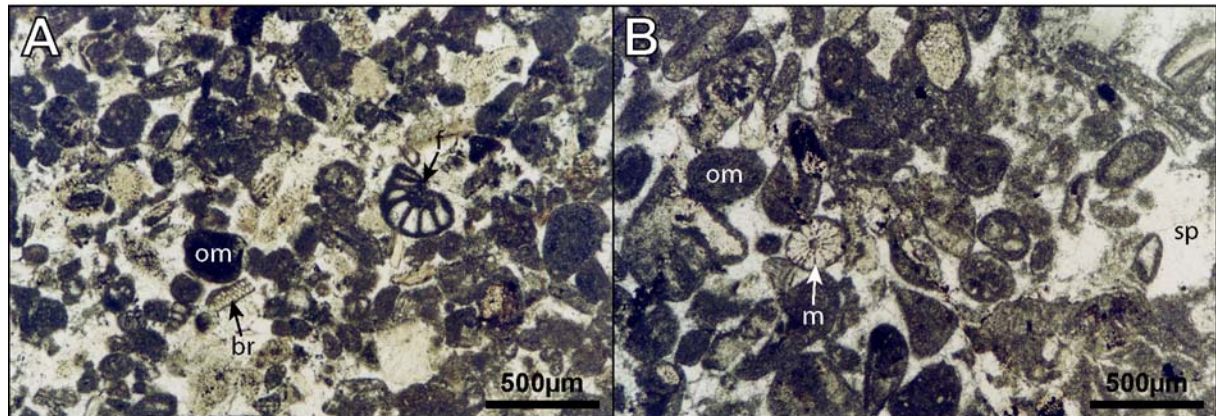


Figure 97 - Images au microscope optique en lumière naturelle du calcaire encaissant (Formation Douleb). br : bryozoaire, f : foraminifère, m : madréporaire, om : oolite micritisée, sp : ciment sparitique.

#### 4.1.2 Grès de la Formation Béglia

Les blocs de grès de la Formation Béglia (Tortonien) situés en contrebas de la poche 8 (Figure 85 B) ont été échantillonnés. Ils présentent une patine rousse, mais la cassure fraîche révèle un grès jaune hétérogène à dragées de quartz. Ces dragées sont de couleur variée, du blanc laiteux au noir en passant par le rosé, et peuvent atteindre une taille centimétrique (Figure 98).

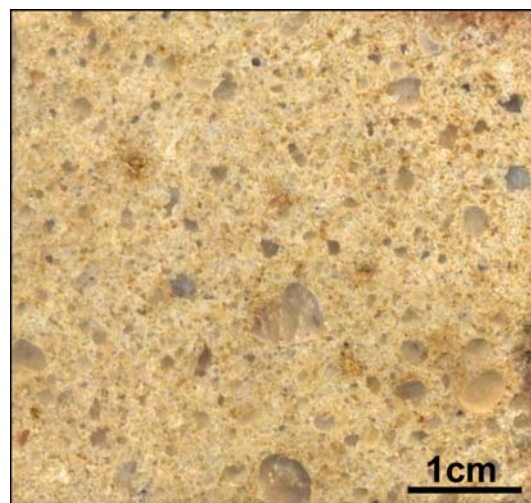


Figure 98 - Image d'une surface polie du grès jaune de la Formation tortonienne Béglia.



## 4.2 Remplissages karstiques

### 4.2.1 Sable

Le sable des remplissages a été identifié par Amouri (1977) comme étant le sable de la Formation Béglia. Il s'agit d'un sable hétérogène à dragées de quartz semblables en couleur et en taille à celles des grès sus-jacents (paragraphe 4.1.2). Ce sable de remplissage est parfois blanchi par rapport à la teinte jaune des grès de Béglia.

### 4.2.2 Croûtes ferrugineuses

Les croûtes indurées, principalement composées d'oxydes de fer (*cf.* paragraphe 5), présentent des teintes rouge, orangé, jaune et rose (Figure 99 A). Certains niveaux comportent des cavités centimétriques correspondant à des moulages de cristaux disparus (Figure 99 B). L'étude géométrique de ces cavités suggère qu'il s'agit de macrocristaux de gypse (Figure 100). La découverte de deux empreintes de macle en fer de lance confirme cette hypothèse (Figure 100 C et D). Des alignements de cavités de cristaux aciculaires sont également visibles perpendiculairement aux épontes (Figure 100 E et F). Ces observations permettent d'ajouter le gypse à la liste des minéraux néoformés.

En outre, des cristaux millimétriques tapissent localement ces empreintes de cristaux de gypse ainsi que des géodes (Figure 101). Ces cristaux sont de trois types :

- 1) des petits tonnelets sombres (Figure 101 B(1)) d'hémimorphite (*cf.* détermination DRX en Figure 106)
- 2) des cristaux globuleux translucides de calcite (Figure 101 B(2))
- 3) des concrétions de petits globules blancs brillants de smithsonite (*cf.* détermination DRX en Figure 107), habituellement réputée pour sa forme botryoïdale.

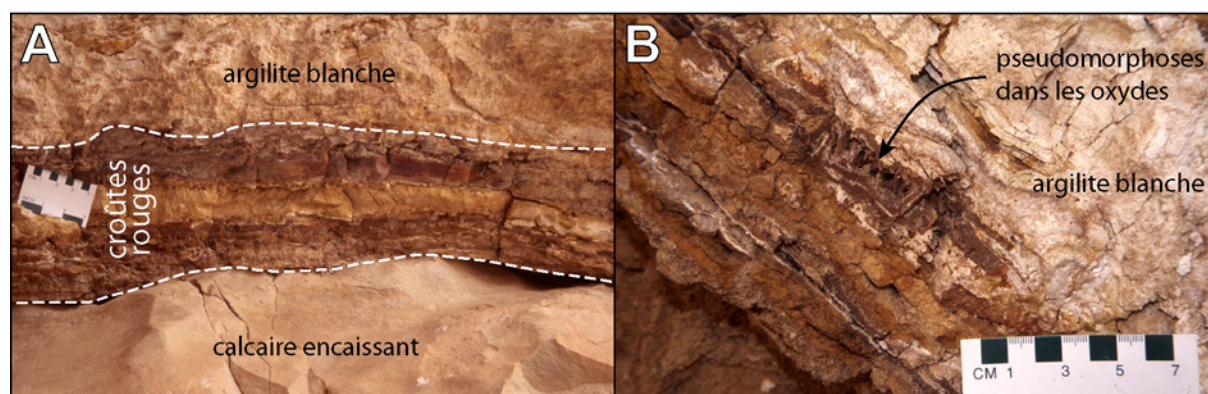


Figure 99 - A : croûtes à oxydes de fer présentant des teintes allant du jaune au rouge (poche 5). B : niveau d'oxydes à empreintes de cristaux de gypse.



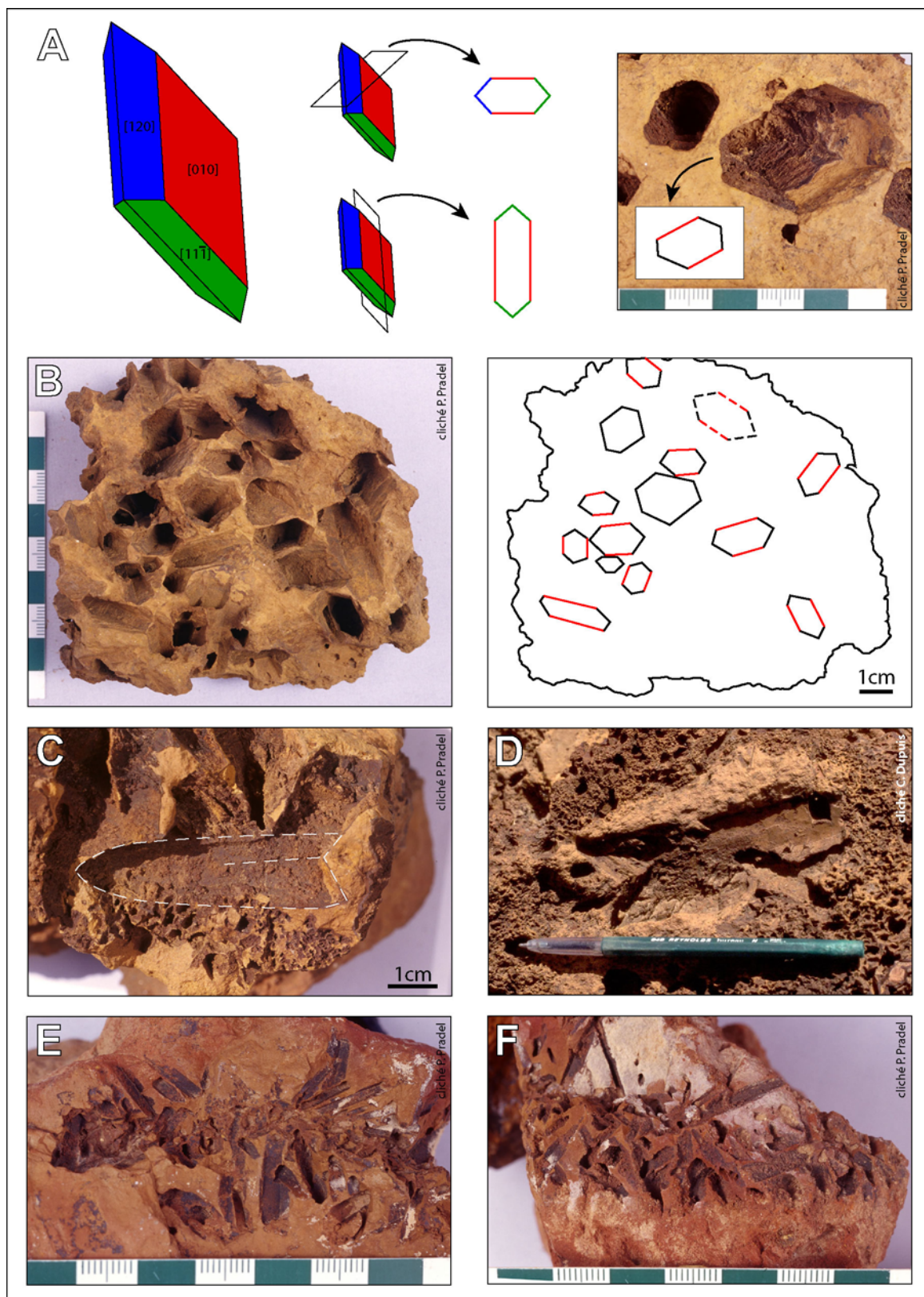


Figure 100 - Echantillons d'oxydes de fer présentant des empreintes de cristaux centimétriques (poche 10).  
 A et B : identification d'empreintes de cristaux de gypse.  
 C et D : moules de macles en fer de lance.  
 E et F : empreintes de cristaux aciculaires de type pinacoïde.



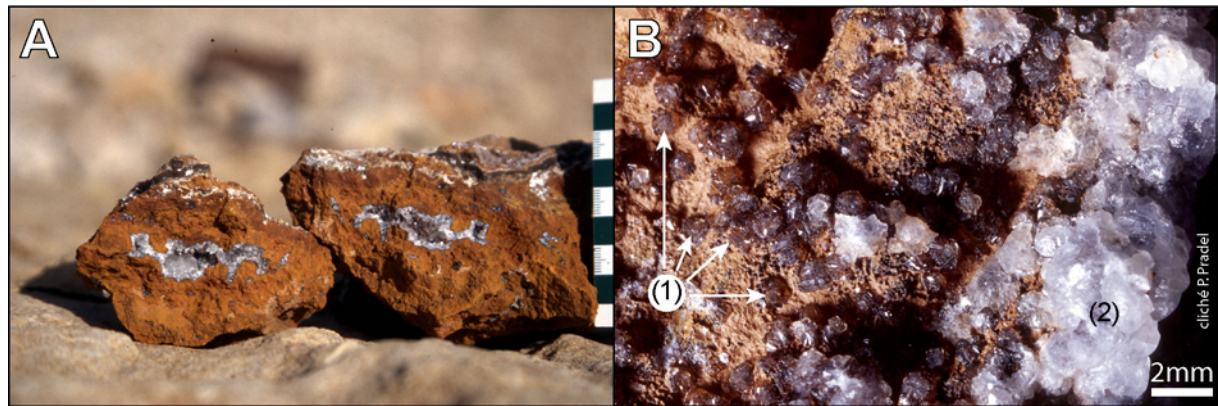


Figure 101 – A : géodes tapissées de cristaux millimétriques. B(1) : "tonnelets" sombres d'hémimorphite (Figure 106) (1). B(2) : cristaux globuleux translucides de calcite.

#### 4.2.3 Argilite blanche

L'argilite de néogène est composée d'un matériel blanc plus ou moins induré et d'un matériel jaunâtre pulvérulent. On y observe parfois un certain rubannement (Figure 102 C). Dupuis *et al.* (2003) indiquent que cette argilite est composée d'halloysite. En outre, l'argilite de la poche 6 comporte des amygdales centimétriques d'un matériel bleuté, dont les caractéristiques macroscopiques sont celles de l'halloysite (Figure 102 A et B).

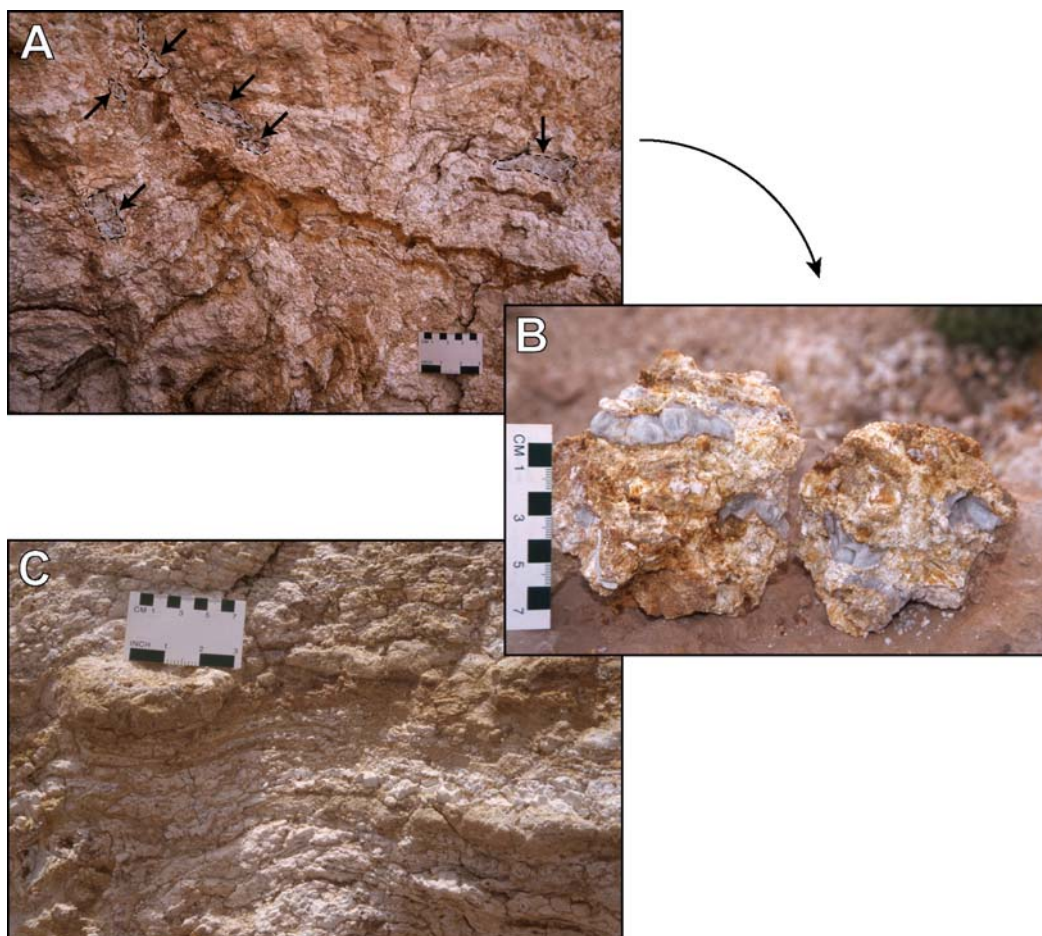


Figure 102 - Poche 6. A : amygdales d'halloysite bleue au sein de l'argilite. B : vue de détail. C : fin rubannement de l'argilite.

## 5 Minéralogie

Comme exposé précédemment au paragraphe 2.2.2, la poche 5 a une géométrie de remplissage plus simple que les autres poches. Un profil type y a été échantillonné (Figure 103) et plus particulièrement étudié. Ce profil est composé, depuis le calcaire encaissant et vers le remplissage sableux :

- ✓ d'un niveau rouge d'environ 7 cm zébré de veinules blanches millimétriques parfois bien individualisées. Le matériel rouge et le matériel blanc ont été triés et constituent les échantillons K5-1r (rouge) et K5-1b (blanc).
- ✓ d'un niveau jaune d'environ 4 cm composé d'un matériel jaune pulvérulent (échantillon K5-2) et de niveaux blancs plurimillimétriques plus cohérents (échantillons K5-4 et K5-5).
- ✓ d'un niveau rouge d'environ 5 cm constitué de différentes lamines millimétriques à centimétrique de teintes allant du rouge à l'orangé (échantillon K5-3)
- ✓ de 30 à 50 cm d'argilite blanche comportant parfois un matériel jaunâtre soulignant le litage parallèle aux parois du karst (échantillons K5-6 et K5-8). Des zones centimétriques apparaissent légèrement bleutées (échantillon K5-9).

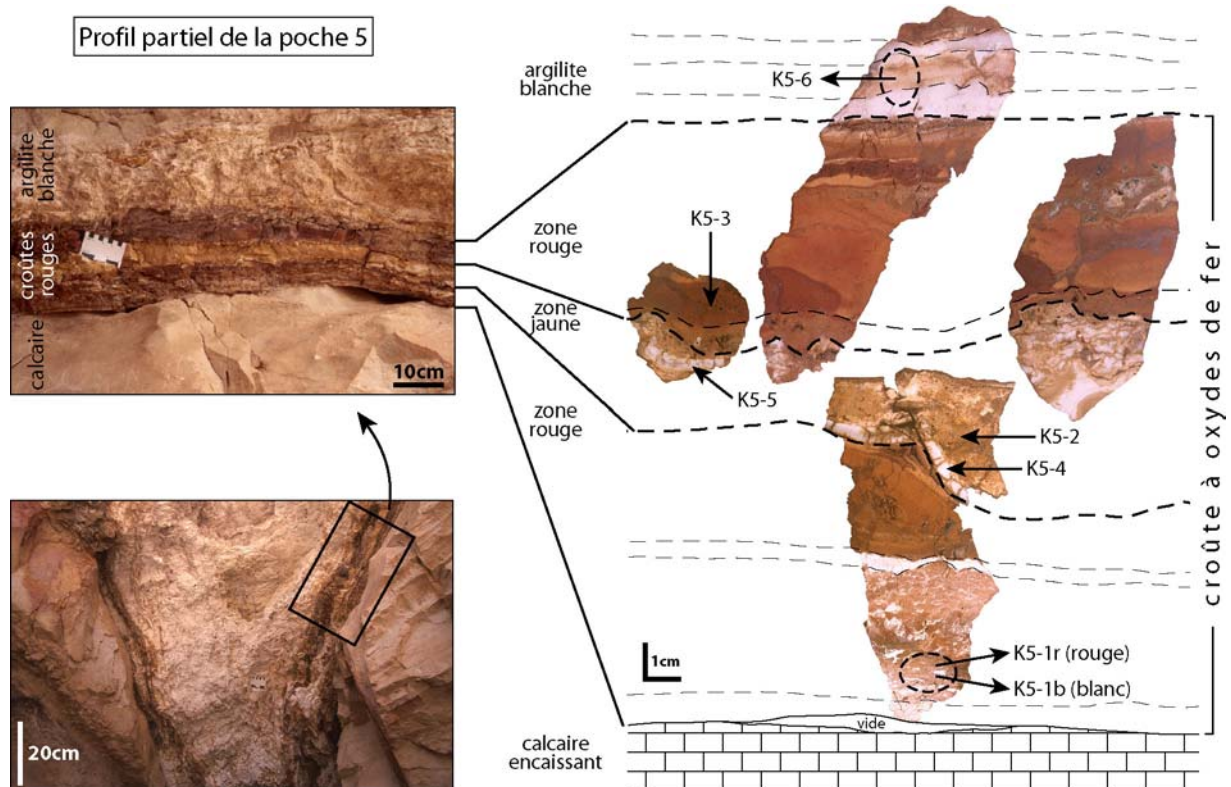


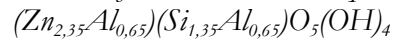
Figure 103 - Échantillonnage de la croûte ferrugineuse du profil type de la poche 5.

Les croûtes ferrugineuses sont principalement composées d'oxy-hydroxydes de fer, goethite et hématite (Figure 104). L'argilite blanche est, elle, composée d'halloysite, tantôt sous forme d'amygdales bleutées (Figure 102 B), tantôt dans la masse, et de norstrandite  $[Al(OH)_3]$  (Figure 104). La DRX de l'argilite blanche (Figure 105) a également mis en évidence la présence d'un phyllosilicate à  $7\text{\AA}$ , dont les analyses chimiques ont montré qu'il était riche en zinc. Il s'agit probablement d'une berthiérine zincifère, telle que la fraipontite.



"Découverte par Cesàro, la fraipontite est un minéral très rare provenant des mines de la Vieille Montagne, dans l'Est de la Belgique.

La morphologie observée au microscope électronique à balayage révèle principalement une structure feuilletée. [...] L'étude thermique et l'analyse par spectroscopie infrarouge montrent la présence d'eau hygroscopique et permettent de déduire une formule cristallochimique :



L'ensemble de ces données renforce la position de la fraipontite en tant qu'espèce, désignant une berthiérine zincifère naturelle."

Fransolet & Bourguignon (1975)

Le niveau jaune intercalaire des croûtes ferrugineuses a la même composition minéralogique que l'argilite blanche, aux proportions près. La teinte jaune de ce niveau est vraisemblablement due à une teneur globale en fer plus élevée que dans l'argilite blanche. Ceci rejoint le schéma général d'alternance, au sein des karsts, des minéralisations rouges et blanches décrites au paragraphe 2.2.2.


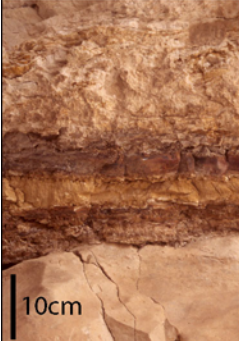
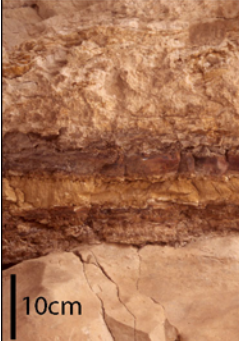
Profil type de la poche 5				calcite	quartz	goethite	hématite	phyllosilicate 7A	halloysite	norstrandite
	K5-7	blanchi	sables du remplissage		+++					
	K5-10	jaune	sables du remplissage		+++					
	K5-8	blanc	argilite blanche							+++
	K5-9	blanc bleuté	argilite blanche					+	+++	+
	K5-6	blanc/ocre	argilite blanche						+++	+++
	K5-3	rouge/bordeau	croûtes rouges et jaunes			+++	++			
	K5-5	dur cassant blanc	croûtes rouges et jaunes					++	+++	+++
	K5-2	jaune	croûtes rouges et jaunes					++	+++	+
	K5-4	blanc dur cassant	croûtes rouges et jaunes		+			+++	+++	+++
	K5-1r	rouge	croûtes rouges et jaunes			+++	++			
	K5-1b	blanc	croûtes rouges et jaunes	+	+	+		+++		++
			calcaire encaissant	+++						

Figure 104 - Composition minéralogique des échantillons du profil type de la poche 5.

+ : présent.

++ : abondant.

+++ : très abondant.

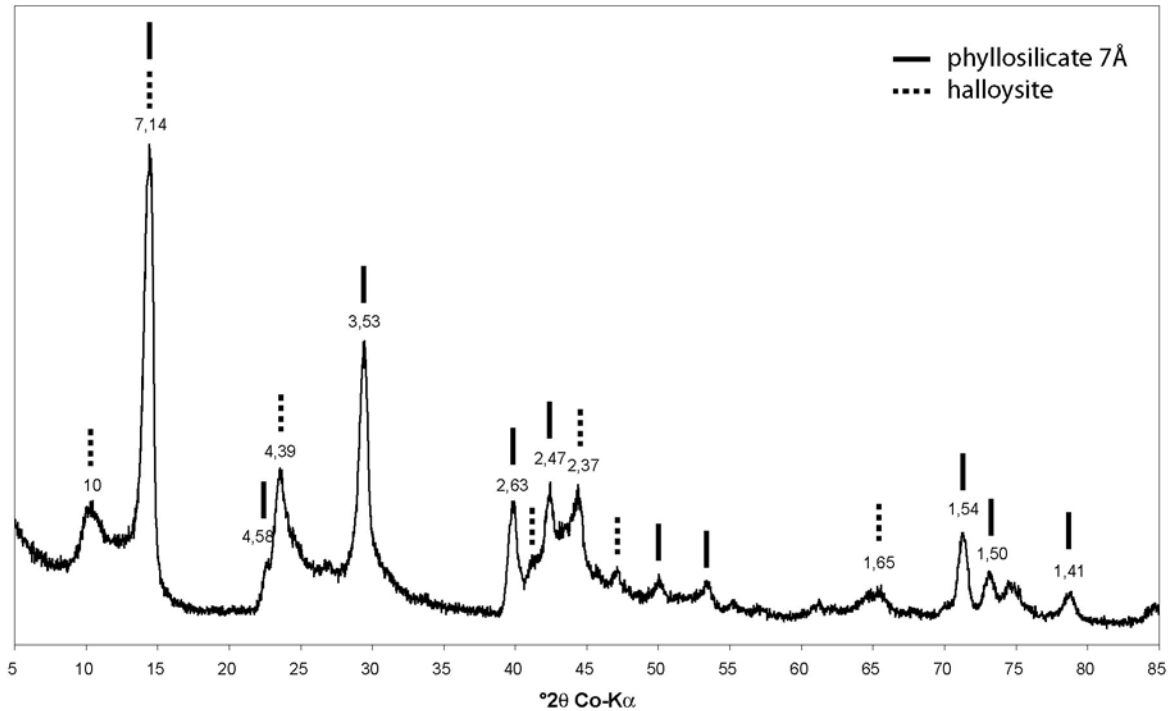


Figure 105 - Diffractogramme sur roche totale d'argilite blanche prélevée dans la "mine" en poche 0 (échantillon KHM7). Les valeurs  $d_{hkl}$  des réflexions caractéristiques sont indiquées en angströms au dessus de la courbe.

En outre, la diffraction des rayons X des minéralisations tapissant les géodes dans les oxydes de fer (Figure 101) indique la présence de minéraux zincifères, tels que l'hémimorphite [ $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ] (Figure 106) et la smithsonite [ $ZnCO_3$ ] (Figure 107). Ceci n'est pas surprenant étant donné l'exploitation du zinc qui a été faite dans ce gisement.

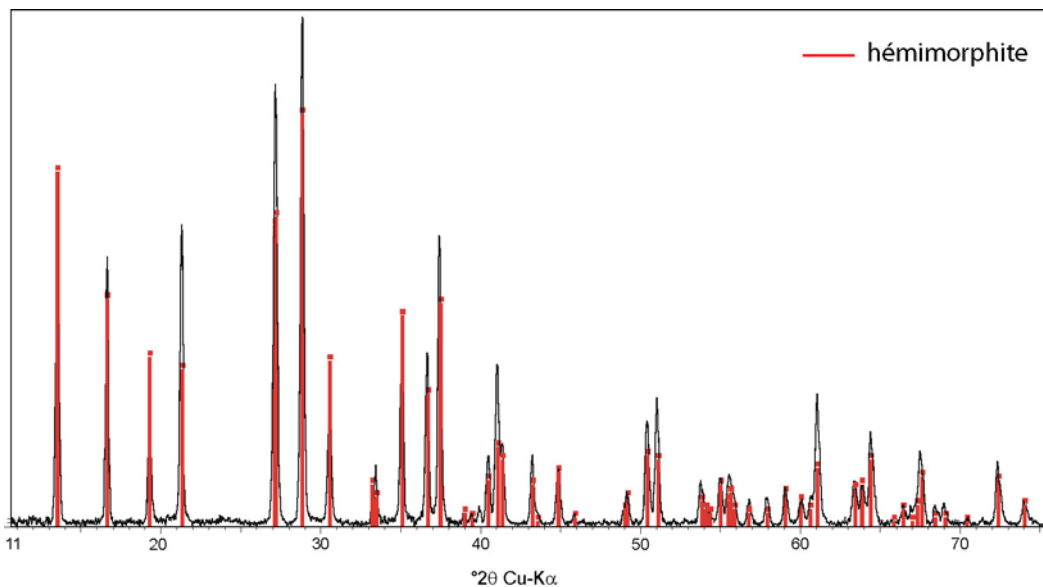


Figure 106 - Diffractogramme des minéralisations tapissant parfois les géodes des croûtes ferrugineuses (échantillon KHM4 prélevé dans la "mine" en poche 0) et raies caractéristiques de l'hémimorphite.

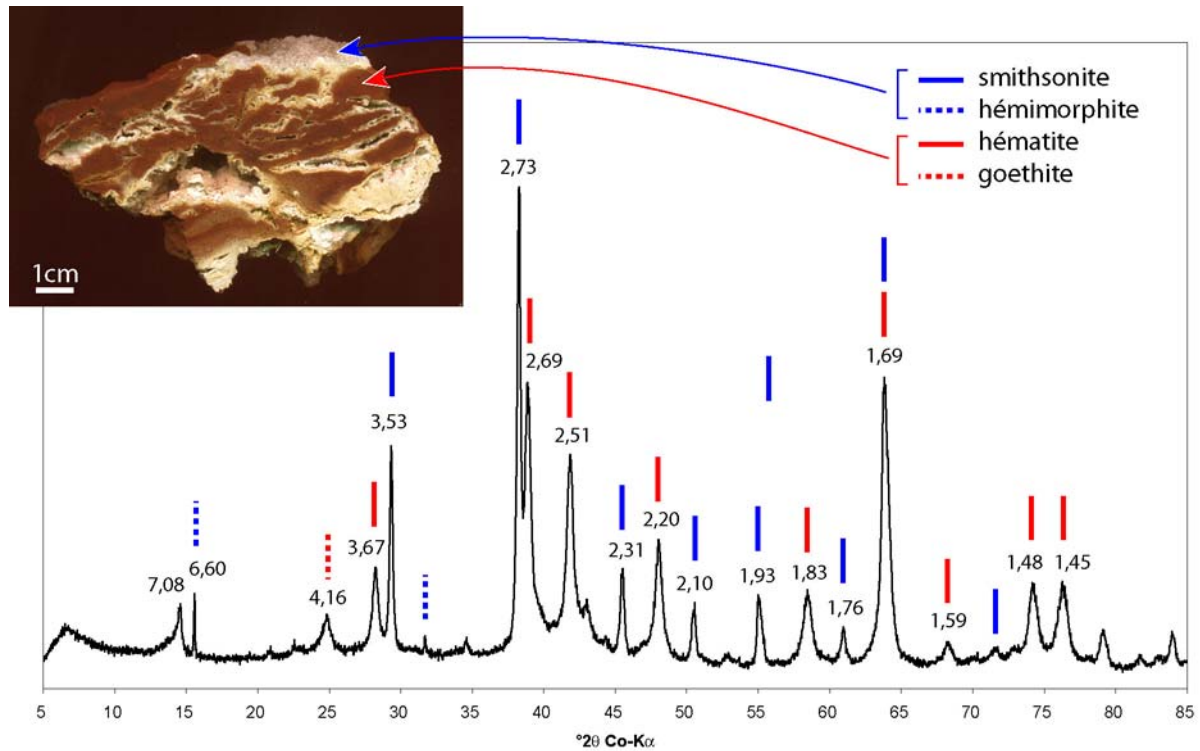


Figure 107 – Diffractogramme des minéraux zincifères tapissant les géodes des croûtes ferrugineuses (échantillon K7-1, poche 7). Les valeurs  $d_{hkl}$  des réflexions caractéristiques sont indiquées en angströms au dessus de la courbe.

### *Cristallinité de l'halloysite*

La spectroscopie IR a été utilisée comme outil pour l'étude de la cristallinité de l'halloysite. Il s'agit d'une mesure empirique de la perfection structurale de l'halloysite. En 1969, Parker définit un indice de cristallinité de l'halloysite à partir du rapport de l'intensité des bandes d'absorption à  $3700\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$  d'un échantillon chauffé à  $110^\circ\text{C}$ . Ces deux bandes correspondent respectivement aux groupements OH externes, plutôt parallèles au feuillet TO d'halloysite, et aux groupements OH internes, plutôt perpendiculaires au feuillet.

$$\text{Indice de Parker} = A(3700\text{cm}^{-1}) / A(3620\text{cm}^{-1})$$

Parker considère des échantillons chauffés à  $110^\circ\text{C}$  car lorsqu'elle est hydratée, l'halloysite présente une large bande d'absorption entre  $3400$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux molécules d'eau interfoliaires, et une moindre absorption à  $3700\text{ cm}^{-1}$  relativement à la forme déshydratée, reflet des liaisons H entre les groupements OH externes et les molécules d'eau interfoliaires.

Plus l'halloysite est bien cristallisée, plus l'indice de Parker est élevé. Les échantillons d'halloysite de Aïn Khamouda ont un indice de Parker compris entre 0,6 et 0,8 (Figure 108).

Nagasawa & Miyazaki (1975) ont étudié 57 échantillons d'halloysite d'âges variés provenant de différents gisements du Japon. Les auteurs mettent en évidence une relation entre l'âge et la cristallinité de l'halloysite. Ils définissent les halloysites "jeunes" comme ayant un indice de Parker compris entre 0,7 et 1,1 et les halloysites "anciennes" compris entre 0,9 et 1,5. Ainsi, la faible

valeur de l'indice de Parker pour les halloysites de Aïn Khamouda traduit une cristallinité au mieux moyenne et plaide en faveur d'un âge "jeune", qui ne peut cependant être précisé.

Ces résultats sont à manier avec précaution car la moindre pollution en kaolinite tend à tirer l'indice de Parker vers un pôle kaolinique situé à environ 1,4 (*cf.* kaolin d'Arvor dans le diagramme Figure 108) et "vieillit" ainsi les échantillons. A l'inverse, une contamination en gibbsite et/ou norstrandite, qui présentent une bande d'absorption vers  $3620\text{ cm}^{-1}$ , abaisse l'indice de Parker et "rajeunit" les échantillons.

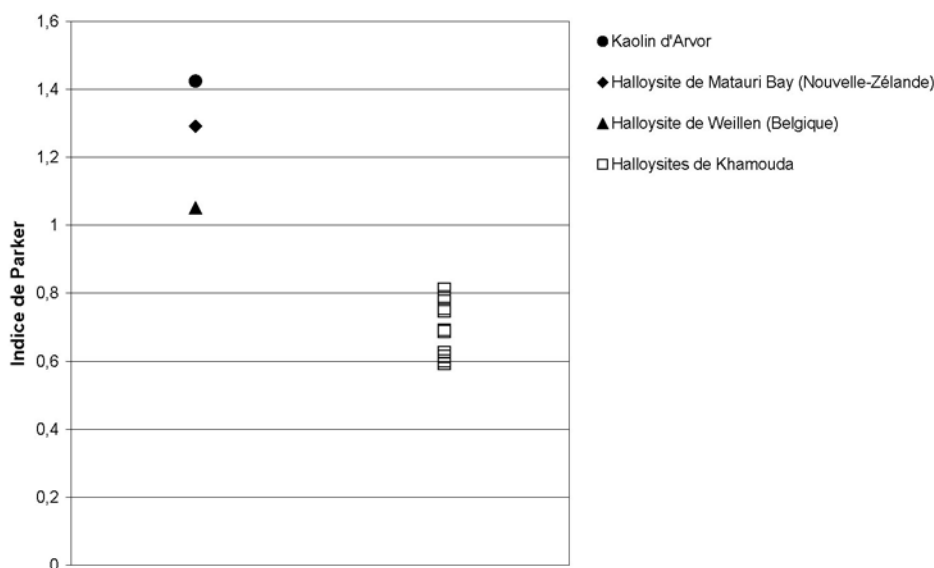


Figure 108 - Indice de Parker d'échantillons d'halloysite de Aïn Khamouda et de quelques halloysites de référence.

## 6 Observations microscopiques

### 6.1 Grès de la Formation Béglia

Des lames minces polies ont été réalisées dans un bloc de grès de la Formation Béglia situé contre la faille, en contrebas de la poche 8 (Figure 85 B). L'observation au MEB en électrons rétrodiffusés indique la présence, outre le quartz, de deux phases minérales:

- ✓ La première est majoritairement présente dans la porosité résiduelle (=post-silicification) et parfois entre les grains de quartz détritiques et leurs auréoles de silicification (Figure 109 A et B). Il s'agit de pyrite (*cf.* analyses chimiques ponctuelles au paragraphe 7.2.1) en plages homogènes sous forme de dodécaèdres et parfois d'aiguilles.
- ✓ La seconde est uniquement présente entre les grains détritiques et leurs auréoles de silicification (Figure 109 C et D) ; elle est constituée de nombreuses paillettes micrométriques de jarosite (*cf.* analyses chimiques ponctuelles au paragraphe 7.2.1).

Ce grès comporte également des minéraux accessoires (Figure 109 E et F), notamment des cristaux de zircon. Les analyses chimiques ponctuelles permettront d'identifier des cristaux d'apatite et des paillettes de sulfure Fe-Zn (*cf.* paragraphe 7.2.1).



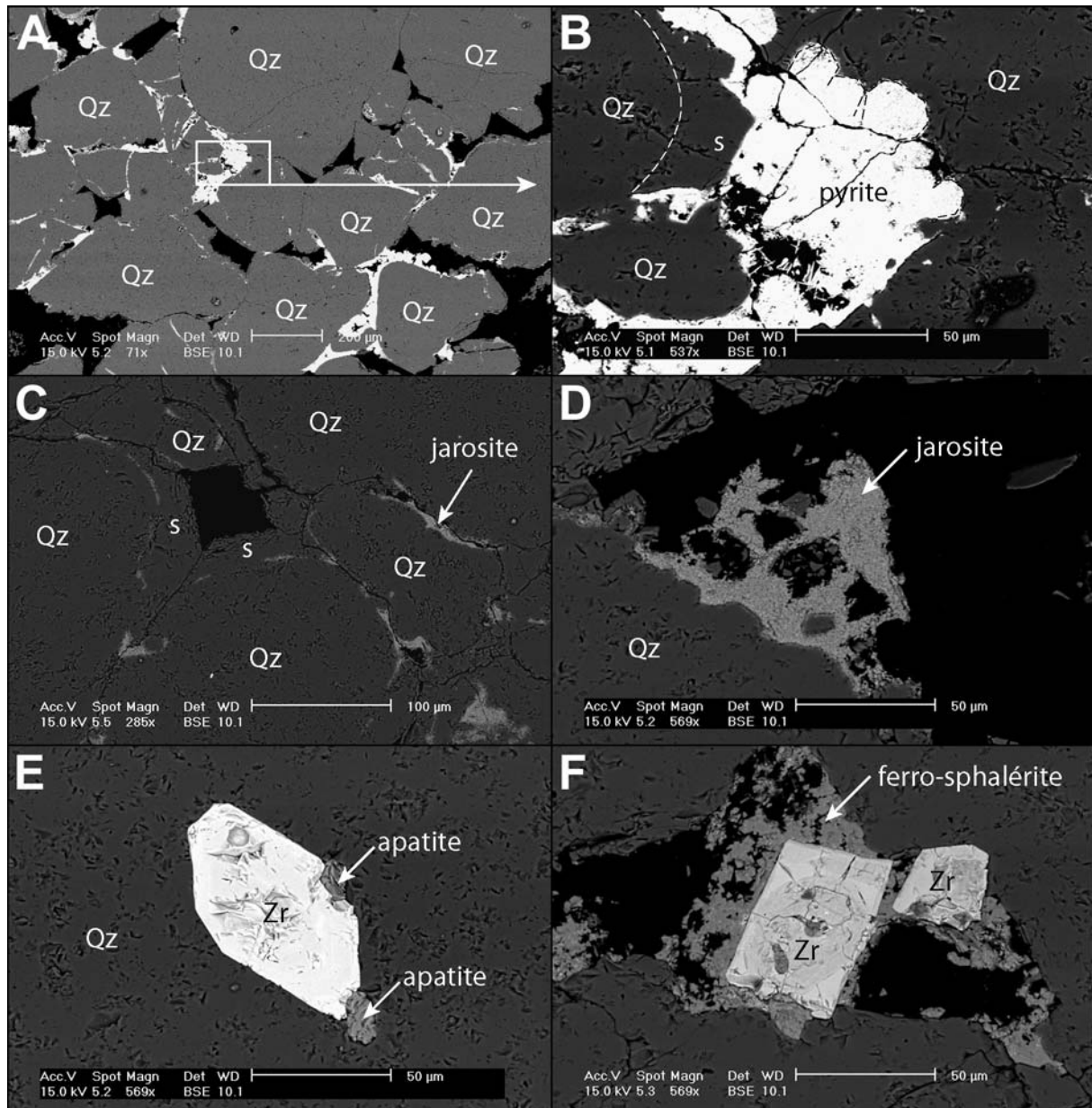


Figure 109 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) réalisées sur une lame mince polie du grès de Béglià échantillonné en contrebas de la poche 8 (Figure 85 B). Qz : grain de quartz détritique. s : auréole de silicification. Zr : zircon.

## 6.2 Croûtes ferrugineuses

Des lames minces polies ont également été réalisées dans les échantillons de croûtes ferrugineuses rouges et jaunes du profil type de la poche 5 (Figure 103) et observées au MEB. Différents microfaciès ont été définis. Les niveaux rouges comportent parfois des zones très poreuses (jusqu'à ~50 % de porosité). Ces zones présentent des golfes de dissolution (Figure 110 C et D). Le matériel résiduel est cerné d'un liseré, plus clair sur les images en électrons rétrodiffusés, témoignant d'une minéralisation postérieure à la dissolution.

Les niveaux blancs/jaunes des croûtes ferrugineuses présentent des nodules zincifères (Figure 111 A1, A2 et B1 partie supérieure). Ces nodules, dont on imagine que le caractère fibroradié résulte de la disposition des plaquettes d'argile (phyllosilicate zincifère à 7Å observé en DRX ?)

autour d'un germe, ont un diamètre variant de 50 à 500  $\mu\text{m}$ . Deux zones s'individualisent clairement : un cœur clair en électrons rétrodiffusés ( $\sim 3/4$  du diamètre) et une périphérie plus sombre ( $\sim 1/4$  du diamètre).

Ces nodules sont parfois si proches les uns des autres, qu'ils forment de grandes plages homogènes de quelques dizaines de  $\text{mm}^2$  (Figure 111 A3). On ne distingue alors plus de cœur et de périphérie. Cette occurrence témoigne vraisemblablement d'une croissance rapide des cristaux autour d'un grand nombre de germes.

Outre les zones à nodules zincifères, on distingue de fines alternances des microfaciès suivants :

- ✓ des niveaux à aspect "floconneux" (Figure 112 A)
- ✓ des horizons de calcite (*cf.* analyses chimiques ponctuelles au paragraphe 7.2.2) à forte porosité ( $\sim 50\%$ ) avec un aspect "lessivé" (Figure 112 B)
- ✓ des plages "homogènes" avec des organisations locales fibroradiées présentant des bords contournés cernés d'un fin liseré beaucoup plus clair en électrons rétrodiffusés (Figure 112 C)
- ✓ des masses formées de petites paillettes (?), parcourues par de fines veines claires dessinant des polygones de taille variable 10-40  $\mu\text{m}$  (Figure 112 D et Figure 110 A et B). Ces formes pourraient correspondre à des fantômes de cristaux.

Un niveau millimétrique de crandallite  $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  a également été observé à l'interface entre une zone d'oxydes rouges et un niveau blanc-jaune (Figure 112 et Figure 113). Elle se développe de part et d'autre d'une fissure sous sa forme typique, en rosettes fibroradiées d'un diamètre de 50 à 200  $\mu\text{m}$ . La crandallite a un aspect spécifique et ne peut être confondue avec les nodules fibroradiés riches en zinc. Un matériel composé de paillettes englobe les rosettes de crandallite (Figure 112). Les épontes de la fissure sont tapissées de sphérules micrométriques parfois jointives, plus sombres en électrons rétrodiffusés.

En outre, les cristaux d'hémimorphite, qui tapissent les géodes et moulages de cristaux de gypse dans les oxydes de fer (Figure 101 et Figure 106), présentent une structure cristalline automorphe (Figure 114).

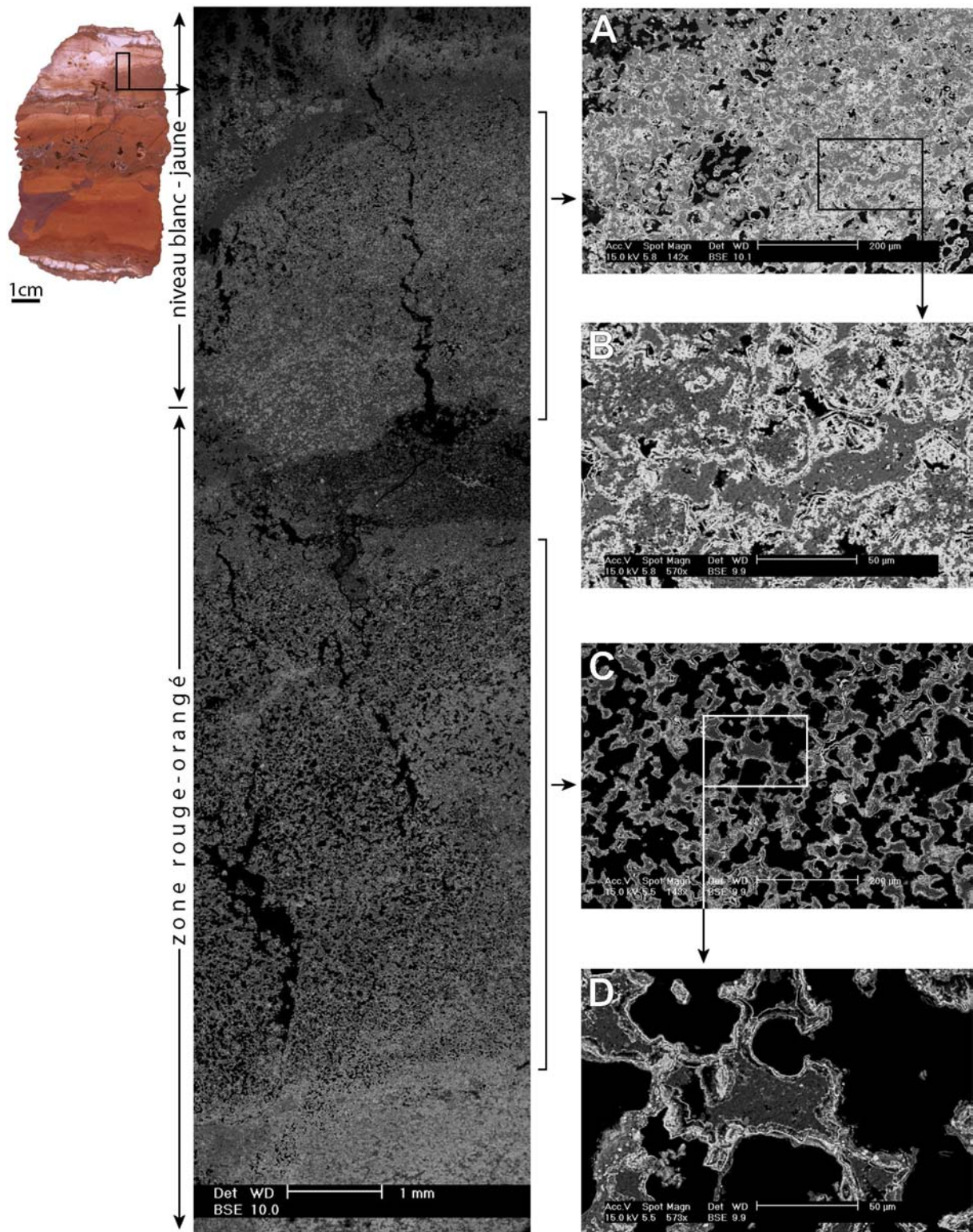


Figure 110 – Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) d'une coupe d'un échantillon de croûte ferrugineuse de la poche 5.

A et B : faciès polygonaux.

C et D : matériel présentant des golfes de dissolution.



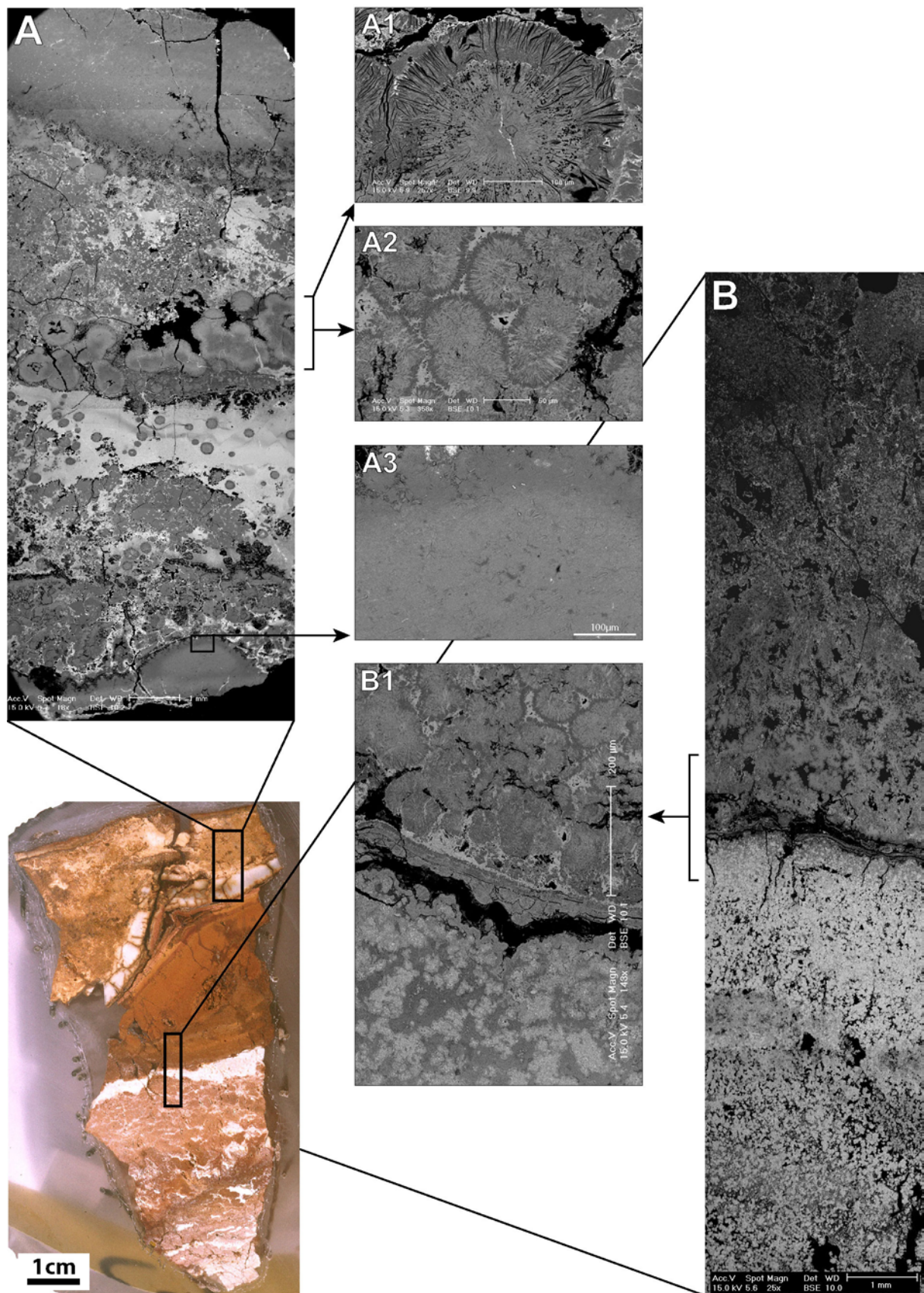


Figure 111 - Vues MEB (électrons rétrodiffusés) de coupes réalisées dans un échantillon de croûte ferrugineuse du profil type de la poche 5 (Figure 103).

A : niveau jaune présentant divers faciès de nodules zincifères (A1 et A2) et plages "homogènes" (A3).

B : niveau rouge présentant des nodules zincifères fibroradiés (B1).



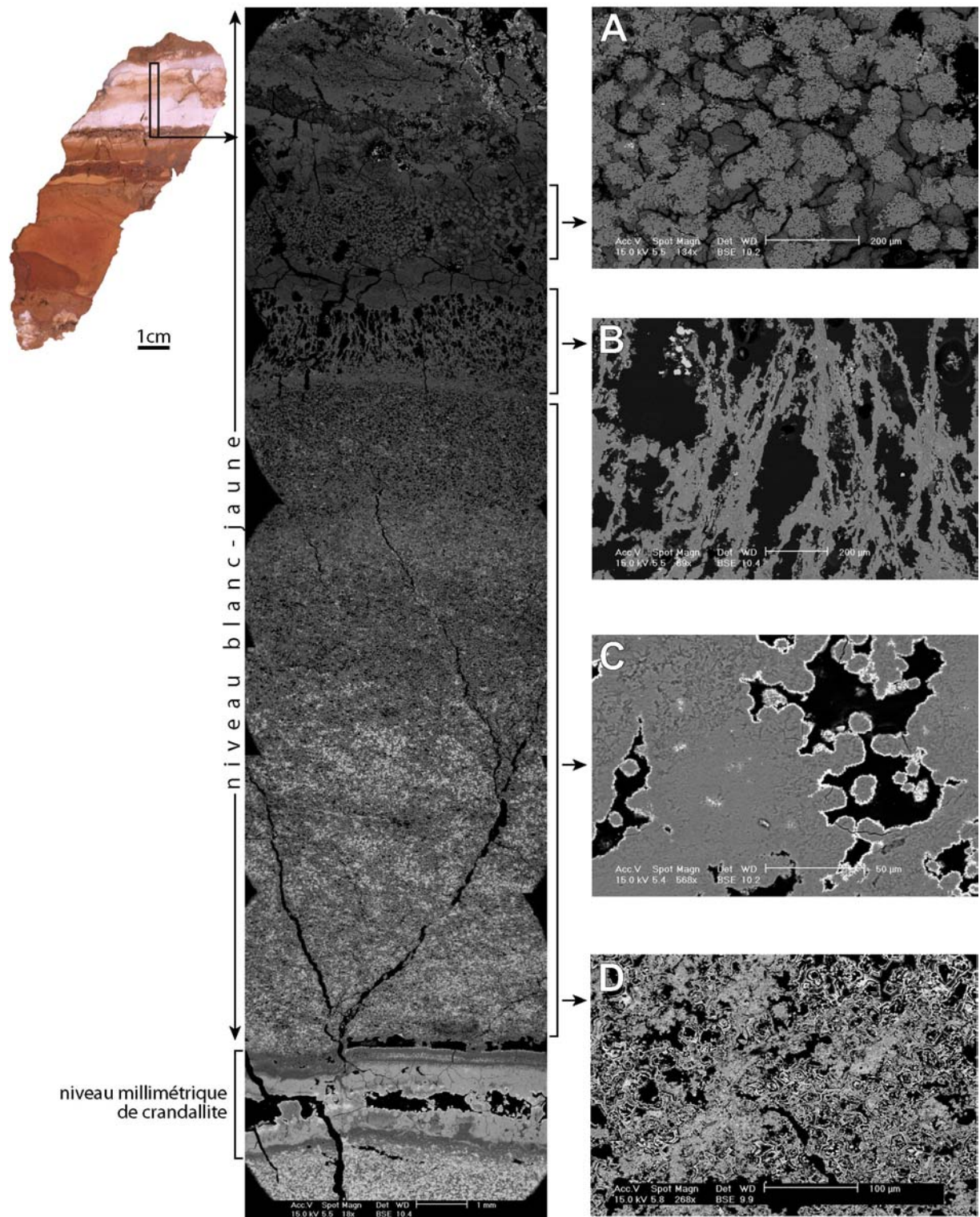


Figure 112 - Vues MEB (électrons rétrodiffusés) de coupes réalisées dans un échantillon de croûte ferrugineuse du profil type de la poche 5 (Figure 103).

A : faciès "floconneux".

B : horizon "lessivé" de calcite.

C : plage de nodules zincifères cernée d'un liseré plus clair.

D : faciès polygonal.

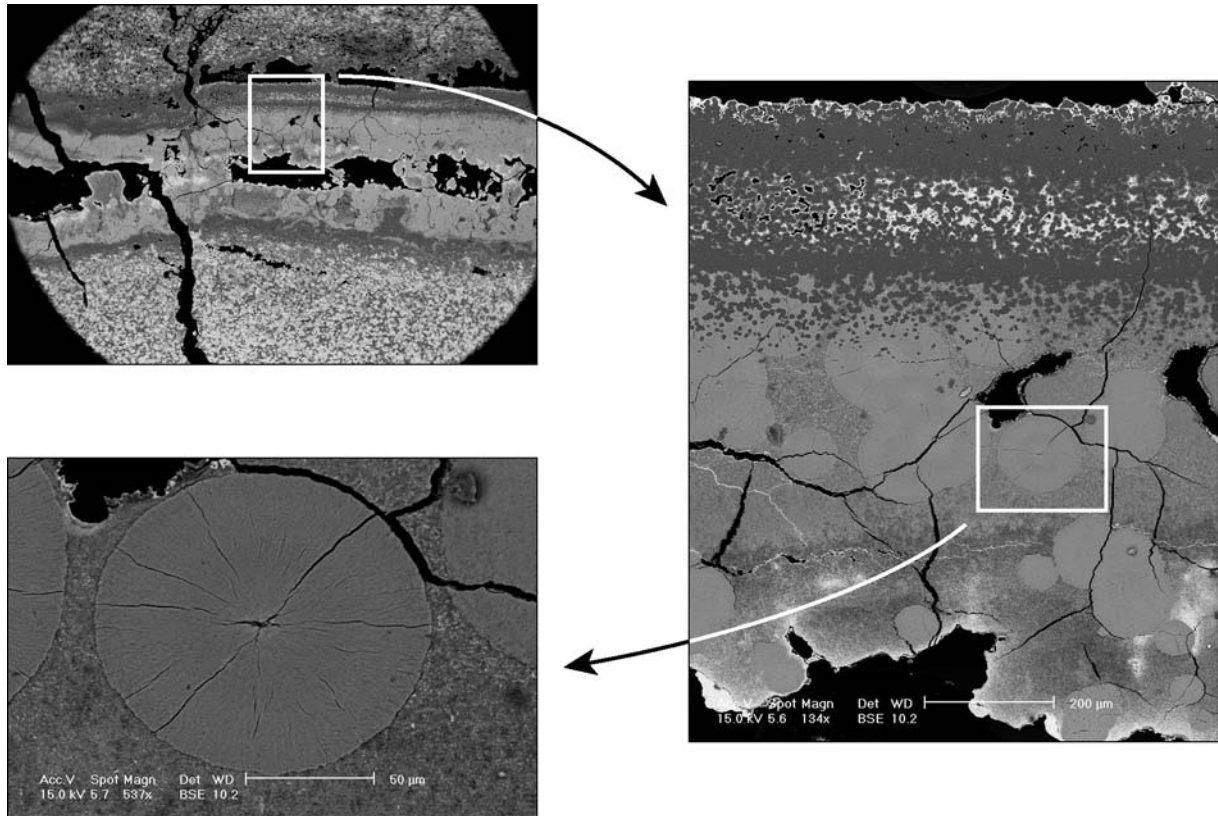


Figure 113 – Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) du niveau de crandallite localisé Figure 112 au sein des croûtes ferrugineuses.

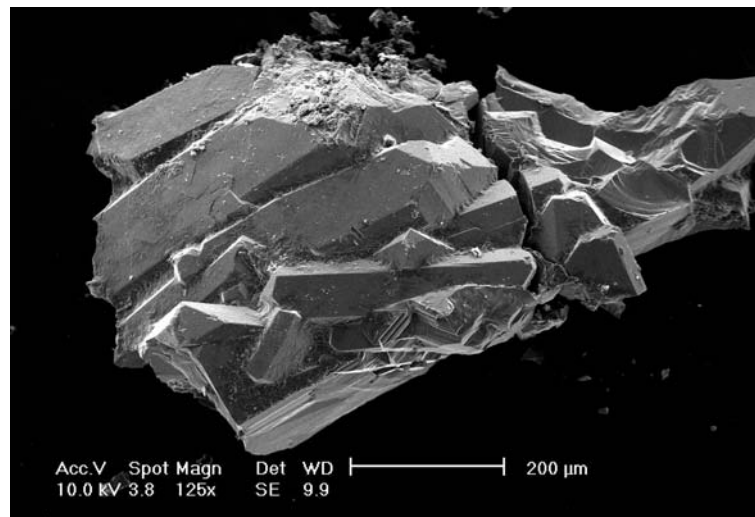


Figure 114 – Vue MEB (électrons secondaires) de cristaux automorphes d'hémimorphite tapissant les géodes et les moulages de cristaux de gypse dans les oxydes de fer (Figure 101 et Figure 106).



### 6.3 Argilite blanche

Des cassures fraîches de morceaux d'argilite blanche cohérente ont été observés au MEB en électrons secondaires. Des tubes d'halloysite se disposent perpendiculairement à la surface de sphéroïdes, tapissant des cavités (Figure 115 A et B).

En outre, certaines masses d'argilite blanche cohérente sont composées d'une association de tubes d'halloysite et de plaquettes correspondant au phyllosilicate zincifère à 7Å déterminé en DRX (Figure 115 C et D).

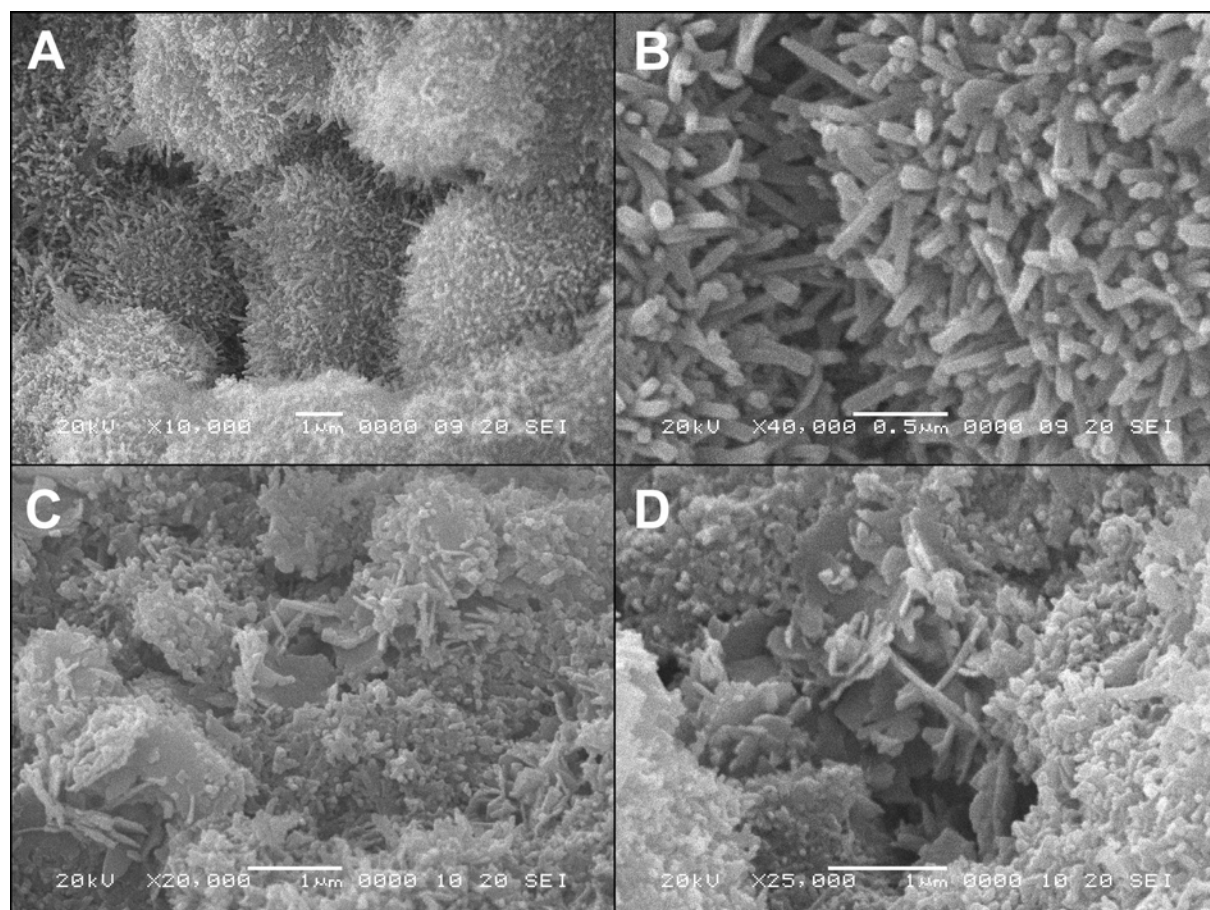


Figure 115 – Vues MEB (électrons secondaires) de cassures fraîches d'argilite blanche. A et B : halloysite à microfaciès tubulaire. C et D : association d'halloysite tubulaire et de plaquettes zincifères (échantillon KHM7 provenant de la "mine", DRX Figure 105).

L'halloysite a également été observée au MET. Le faciès tubulaire (Figure 116 A, B, C et D) est prédominant par rapport au faciès sphéroïdal (Figure 116 E et F). Tout comme pour le site de Beez (chapitre II), les "tubes" d'halloysite ont une structure en copeau (*cf.* discussion au paragraphe 5.1.1 du chapitre II).

Des essais d'observation de l'halloysite au Microscope à Force Atomique (AFM) ont été effectués. Si aucune information supplémentaire sur les copeaux n'est fournie, cette technique novatrice permet d'obtenir des informations sur l'aspect irrégulier de la surface des sphéroïdes (Figure 116). Les images MET en transmission montrent que l'enroulement des feuillets d'halloysite est à l'origine de la structure en sphéroïdes, mais l'aspect grumeleux extérieur n'avait jusqu'alors pas été observé.

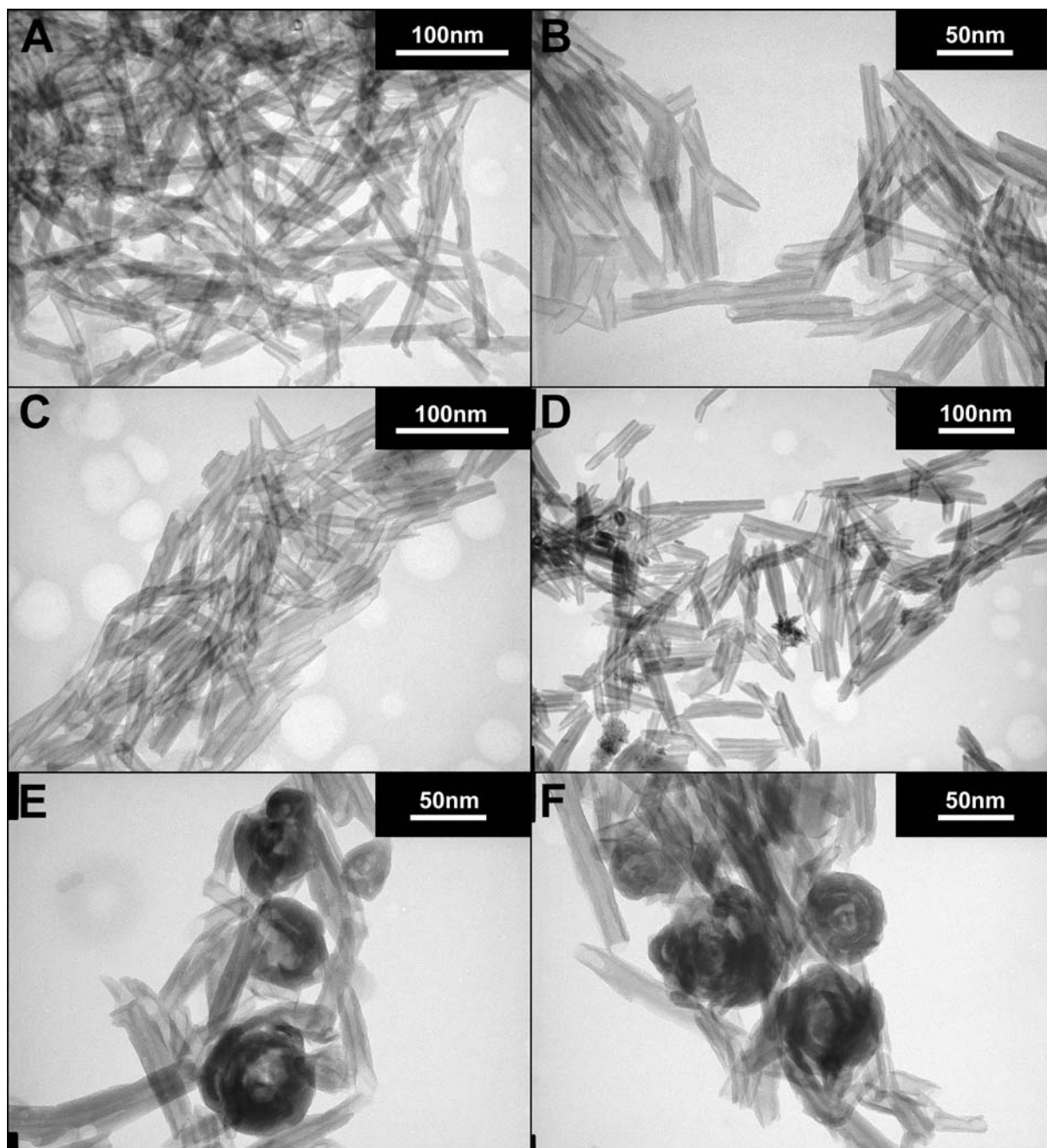


Figure 116 – Vues au MET d'échantillons d'halloysite de Aïn Khamouda.

A, B, C et D : copeaux d'halloysite.

E et F : copeaux et sphérules d'halloysite.

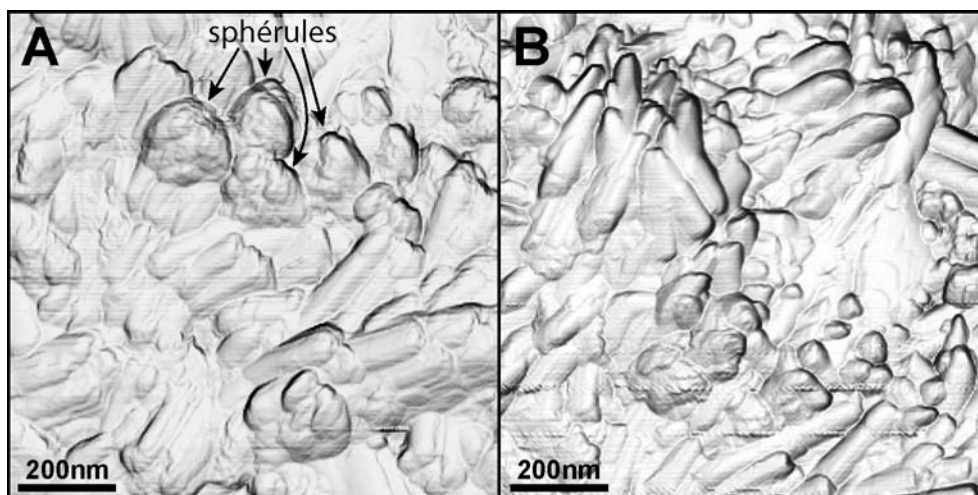


Figure 117 – Images topographiques réalisées au microscope à force atomique (AFM). A : sphérules et "tubes" d'halloysite. B : "tubes" d'halloysite.

À partir d'une vingtaine images MET, nous avons réalisé une étude statistique des dimensions des copeaux et sphéroïdes d'halloysite. Les copeaux mesurent en moyenne  $0,36 \mu\text{m}$  de long et  $0,007 \mu\text{m}$  de large, avec un rapport longueur/largeur compris entre 2 et 10 (Figure 118). Les sphéroïdes ont un diamètre compris entre  $0,1$  et  $0,32 \mu\text{m}$  et le rapport petit-axe/grand-axe est de l'ordre de 0,94. (Figure 119).

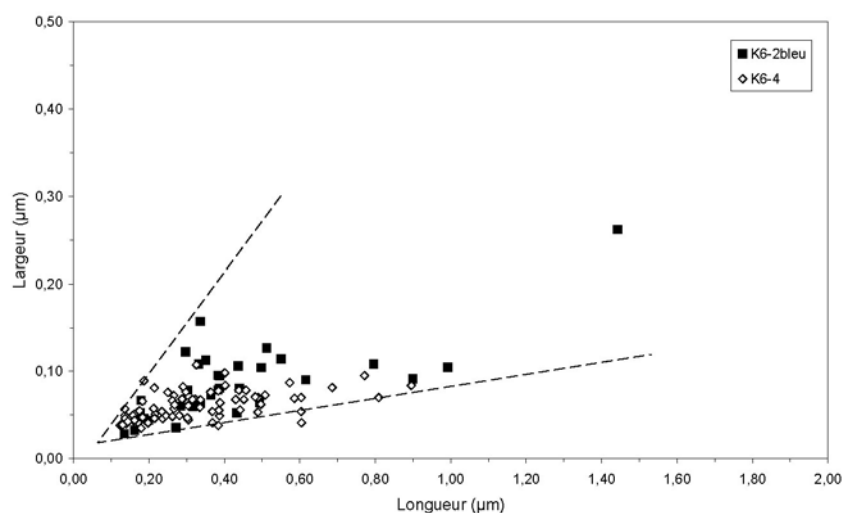


Figure 118 - Étude statistique de la dimension des copeaux d'halloysite de Aïn Khamouda.

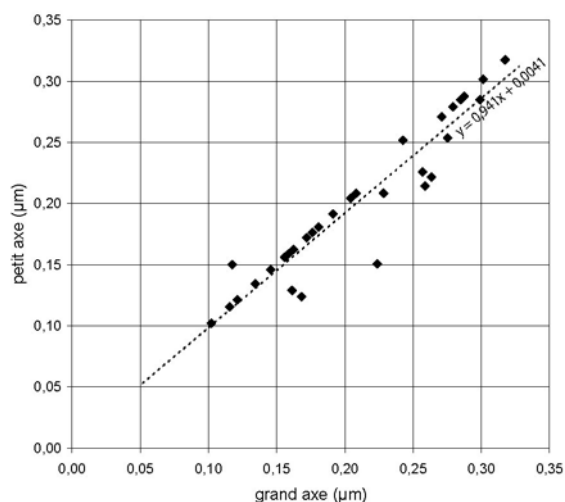


Figure 119 - Étude statistique de la dimension des sphéroïdes d'halloysite de l'échantillon K6-4.

Outre l'halloysite et le phyllosilicate zincifère, l'observation au MET montre que l'argilite blanche renferme de rares plaquettes de kaolinite plus ou moins émoussées (Figure 120 A et B), des microparticules opaques de 50 à 100 nm (Figure 120 C) ainsi que des oxydes de fer (Figure 120 D). Rivière *et al.* (1985) ont observé des microparticules opaques semblables, quoique plus petites, dont la spectrométrie X a déterminé qu'il s'agit de particules d'argent.

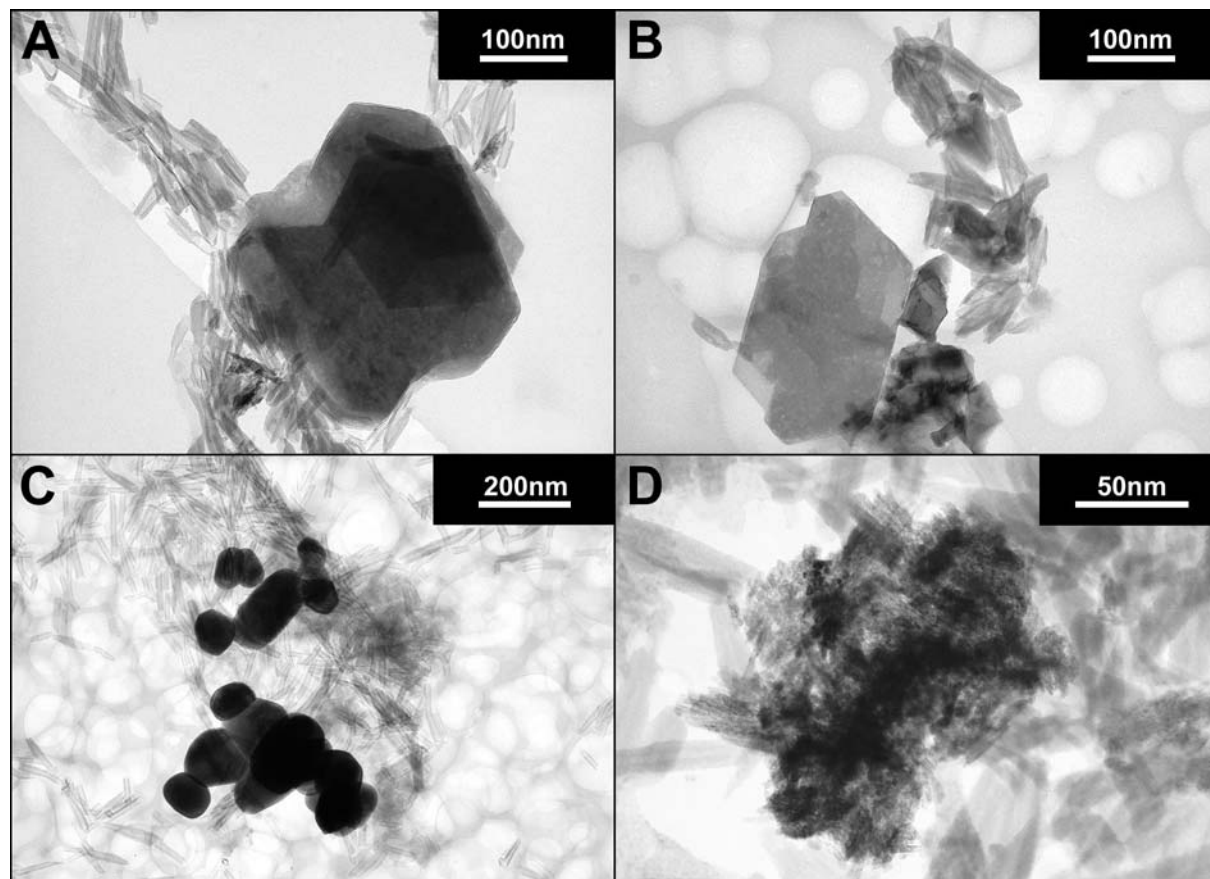


Figure 120 – Vues au MET d'échantillons d'halloysite. A et B : plaquettes de kaolinite. C : microparticules opaques. D : oxydes de fer.

## 7 Analyses chimiques

### 7.1 Analyses chimiques de roches totales

Les compositions chimiques du calcaire encaissant de la Formation Douleb, du grès de la Formation Béglia, ainsi que sur les roches des remplissages karstiques, croûtes ferrugineuses et argilite blanche et sables piégés dans les poches karstiques, ont été déterminées. Des échantillons de silex ont également été analysés. Les teneurs en éléments majeurs sont reportées dans le Tableau 19, les éléments traces dans le Tableau 20. En raison de ses fortes teneurs ( $ZnO > 20\%$ ), le zinc est aussi reporté sous forme d'oxyde dans le tableau des éléments majeurs. Les teneurs en Terres Rares figurent dans le Tableau 21. On y a également reporté les valeurs de la somme des TR ( $\Sigma TR$ ) et du rapport La/Yb. Ces teneurs ont été normalisées aux shales australiens post-archéens PAAS (Nance & Taylor, 1976 ; Taylor & McLennan, 1985).

#### 7.1.1 Calcaire de la Formation Douleb

Le calcaire de la Formation Douleb est composé à  $\sim 54\%$  de CaO. Il présente de petites quantités de MgO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et parfois de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O, dont la somme n'excède pas 3 % (Tableau 19). Notons que ce calcaire contient des traces de zinc (entre 121 et 222 ppm ; Tableau 20), ce qui est supérieur aux valeurs communes des calcaires ( $Zn < 50$  ppm ; Wedepohl *et al.*, 1970).

En outre, la Formation Douleb est pauvre en Terres Rares. Leurs teneurs, de l'ordre de 8 ppm, sont comprises dans le domaine des valeurs habituelles pour les calcaires, soit inférieures à 20 ppm (Bonnot-Courtois, 1981). Leurs spectres (Figure 121) sont fortement appauvris par rapport aux PAAS (d'un facteur  $\sim 50$ ). Ils ne présentent pas de fractionnement significatif et leur rapport La/Yb est compris entre  $\sim 58$  et  $\sim 84$ .

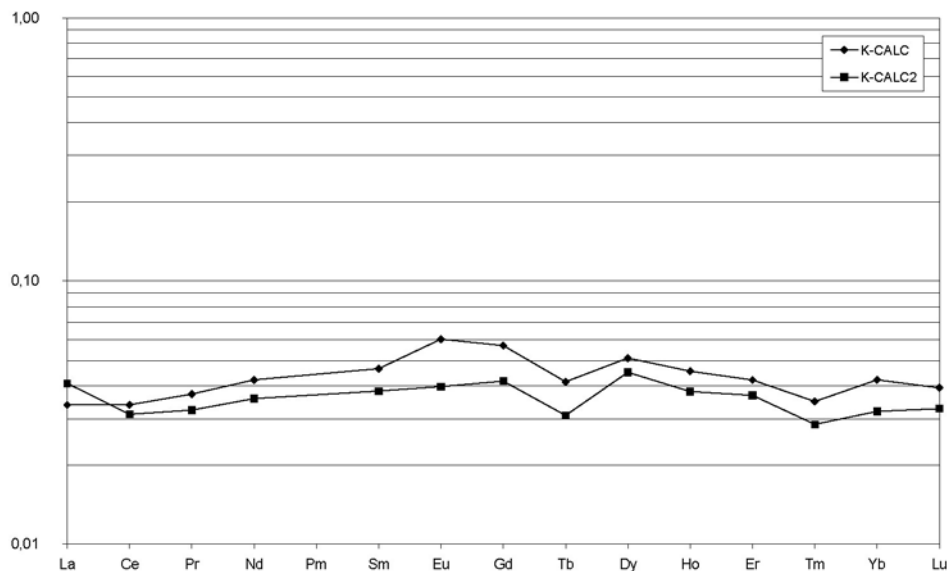


Figure 121 - Courbes de distribution des Terres Rares du calcaire de la Formation Douleb normalisées aux shales PAAS.

Tableau 19 - Composition chimique exprimée en pourcents d'oxydes (éléments majeurs) des roches des cryptokarsts de Aïn Khamouda et rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PF : perte au feu. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection.

Échantillon		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	PF	Total	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>K-CALC</b>	calcaire	0,56	0,44	< L.D.	< L.D.	0,29	54,76	0,26	0,06	< L.D.	< L.D.	traces	43,15	99,52	2,16
<b>K CALC 2</b>	calcaire	< L.D.	0,23	0,21	< L.D.	0,40	54,12	0,85	< L.D.	< L.D.	< L.D.	traces	43,20	99,01	-
<b>K-GRES</b>	grès miocène	98,15	< L.D.	0,77	< L.D.	< L.D.	0,31	< L.D.	0,12	0,06	< L.D.	traces	0,66	100,07	-
<b>K5-3</b>	croûte (rouge)	4,40	1,15	74,15	0,10	0,78	< L.D.	0,13	< L.D.	< L.D.	0,35	7,32	12,81	101,19	6,49
<b>K5-1R</b>	croûte (rouge)	3,80	1,62	75,11	0,21	0,45	0,14	0,13	< L.D.	< L.D.	0,15	7,57	11,32	100,49	3,98
<b>K7-1</b>	ox fer + mx Zn	3,39	1,79	55,92	0,17	0,32	1,33	0,25	< L.D.	< L.D.	< L.D.	20,74	15,53	99,44	3,21
<b>K5-1B</b>	croûte (blanc)	19,41	36,12	< L.D.	< L.D.	0,20	0,64	0,30	< L.D.	< L.D.	0,37	20,59	24,01	101,64	0,91
<b>K5-2</b>	croûte (jaune)	28,84	24,75	2,58	< L.D.	0,49	0,66	0,33	< L.D.	< L.D.	0,55	21,32	18,66	98,18	1,98
<b>K5-4</b>	croûte (blanc)	25,29	36,92	1,53	< L.D.	0,47	0,74	0,33	< L.D.	< L.D.	0,41	12,21	24,24	102,14	1,16
<b>K5-5</b>	croûte (blanc)	23,55	35,08	0,87	< L.D.	0,44	0,66	0,20	< L.D.	< L.D.	0,68	15,45	24,31	101,24	1,14
<b>K5-6</b>	argilite blanche	28,69	32,37	8,69	< L.D.	0,54	1,61	0,20	< L.D.	< L.D.	0,61	1,62	25,75	100,08	1,50
<b>K5-8</b>	argilite blanche	18,55	47,67	0,25	< L.D.	0,35	1,25	0,11	0,05	< L.D.	0,26	0,75	31,61	100,85	0,66
<b>KHM 7</b>	argilite blanche	34,48	31,51	< L.D.	< L.D.	0,79	0,53	0,29	< L.D.	< L.D.	0,27	16,60	15,13	99,60	1,68
<b>K8-1</b>	argilite blanche	37,82	32,65	< L.D.	< L.D.	0,12	1,06	0,13	< L.D.	< L.D.	0,29	0,26	27,95	100,28	1,97
<b>K52-2</b>	argilite blanche (vert)	36,60	31,77	< L.D.	< L.D.	0,19	0,60	0,32	< L.D.	< L.D.	0,16	0,17	30,14	99,95	1,96
<b>K52-4</b>	argilite blanche (rognon)	43,04	34,61	0,21	< L.D.	0,23	0,47	0,24	0,07	< L.D.	0,10	0,15	20,86	99,98	2,11
<b>K5-9</b>	argilite blanche (bleu)	41,17	35,47	< L.D.	< L.D.	0,16	0,89	0,15	< L.D.	< L.D.	0,12	0,35	21,81	100,12	1,97
<b>K52-1</b>	argilite blanche (bleu)	41,79	34,04	< L.D.	< L.D.	0,18	0,87	0,21	< L.D.	< L.D.	0,16	0,15	22,49	99,89	2,08
<b>K6-2</b>	halloysite bleue	39,35	34,13	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,20	0,05	< L.D.	< L.D.	0,09	0,14	25,94	99,90	1,96
<b>K5-7</b>	sable blanchi	69,17	17,59	< L.D.	< L.D.	0,29	0,80	< L.D.	0,13	< L.D.	0,12	0,24	11,78	100,12	6,67
<b>K5-10</b>	sable jaunes	95,50	1,98	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,17	0,40	0,31	0,07	0,13	traces	1,30	99,86	81,85
<b>K6-4</b>	sable remplissage	86,77	5,94	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,58	< L.D.	0,44	0,06	1,09	0,18	4,13	99,19	24,79
<b>K4-5</b>	silex (calcaire)	97,29	0,27	0,39	< L.D.	< L.D.	0,12	0,07	< L.D.	< L.D.	< L.D.	traces	1,49	99,63	612
<b>K4-6</b>	silex (remplissage)	92,32	1,82	0,34	< L.D.	< L.D.	0,48	0,70	0,15	< L.D.	0,07	traces	3,97	99,85	86



Tableau 20 - Composition chimique exprimée en ppm (éléments traces) des roches des cryptokarsts de Aïn Khamouda et rapport Th/U. < L.D. : valeur inférieure à la limite. N.D. : non déterminé.

Échantillon	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	Pb	Th	U	Th/U
<b>K-CALC</b> calcaire	3,30	29,29	0,81	8,95	< L.D.	222	0,74	163,50	1,76	1,40	2,69	58,00	0,19	0,37	0,51
<b>K CALC 2</b> calcaire	13,20	17,48	0,81	7,70	< L.D.	121	0,99	170,90	1,98	1,86	3,09	< L.D.	0,15	0,59	0,26
<b>K-GRES</b> grès miocène	3,17	526,20	1,10	11,26	5,27	137	2,12	15,78	2,10	104,80	35,67	618,24	1,24	0,88	1,41
<b>K5-3</b> croûte (rouge)	241,40	6,99	67,76	38,32	7,52	58 790	< L.D.	63,48	111,60	1,54	56,81	27,72	0,07	40,21	0,00
<b>K5-1R</b> croûte (rouge)	227,90	9,47	139,80	46,15	6,37	60 790	< L.D.	82,38	83,40	2,46	102,90	9,82	0,04	38,00	0,00
<b>K7-1</b> ox fer + mx Zn	82,24	15,09	99,37	53,23	< L.D.	166 600	< L.D.	124,90	139,60	1,69	73,87	4,02	0,07	21,69	0,00
<b>K5-1B</b> croûte (blanc)	51,87	58,35	2,59	65,31	< L.D.	165 400	< L.D.	192,10	21,65	1,69	107,10	< L.D.	0,04	23,83	0,00
<b>K5-2</b> croûte (jaune)	45,27	45,52	3,57	92,06	< L.D.	171 300	< L.D.	904,90	20,83	< L.D.	526,30	13,97	0,04	18,41	0,00
<b>K5-4</b> croûte (blanc)	48,58	44,30	6,31	123,60	< L.D.	98 080	< L.D.	604,50	28,02	1,20	441,30	6,85	0,05	38,89	0,00
<b>K5-5</b> croûte (blanc)	40,66	52,67	3,07	135,90	< L.D.	124 100	< L.D.	974,60	36,45	< L.D.	419,70	21,58	0,03	32,04	0,00
<b>K5-6</b> argilite blanche	129,00	104,80	1,74	26,40	< L.D.	12 990	0,64	785,20	4,41	1,80	446,30	44,31	0,48	12,44	0,04
<b>K5-8</b> argilite blanche	203,72	86,30	0,83	20,58	< L.D.	5 987	0,94	187,47	2,20	2,03	186,15	5,51	0,24	13,50	0,02
<b>KHM 7</b> argilite blanche	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	133 395	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	53,00	N.D.	N.D.	-
<b>K8-1</b> argilite blanche	6,30	34,17	< L.D.	61,25	< L.D.	2 056	< L.D.	375,70	0,47	< L.D.	662,10	< L.D.	0,05	11,49	0,00
<b>K52-2</b> argilite blanche (vert)	5,98	244,94	1,78	31,82	< L.D.	1 390	< L.D.	126,65	0,15	< L.D.	130,65	1,59	0,11	6,54	0,02
<b>K52-4</b> argilite blanche (silex)	8,92	251,05	2,86	11,95	< L.D.	1 242	2,18	100,59	0,96	10,49	42,39	16,46	0,22	7,11	0,03
<b>K5-9</b> argilite blanche (bleu)	21,31	176,10	0,49	24,56	< L.D.	2 784	< L.D.	369,00	0,84	7,39	284,90	14,36	0,09	4,17	0,02
<b>K52-1</b> argilite blanche (bleu)	11,28	252,22	0,86	20,19	< L.D.	1 226	< L.D.	164,33	0,36	3,30	175,34	13,16	0,12	7,86	0,01
<b>K6-2</b> halloysite bleue	6,90	186,07	< L.D.	15,30	< L.D.	1 133	< L.D.	55,17	0,28	< L.D.	52,86	< L.D.	< L.D.	24,72	-
<b>K5-7</b> sable remplissage	19,29	184,00	0,78	33,02	< L.D.	1 954	3,95	329,50	2,41	26,45	304,20	11,39	0,56	4,58	0,12
<b>K5-10</b> sable remplissage	7,60	135,90	0,96	33,69	< L.D.	327	6,91	298,60	5,22	99,21	156,60	6,86	3,92	1,77	2,21
<b>K6-4</b> sable remplissage	13,44	110,10	0,74	25,37	< L.D.	1 454	9,50	1 417,00	6,75	62,81	469,70	8,49	1,07	5,40	0,20
<b>K4-5</b> silex (calcaire)	1,70	1 040,00	6,48	309,90	8,32	114	0,63	32,00	0,13	< L.D.	25,66	3,76	< L.D.	0,69	-
<b>K4-6</b> silex (remplissage)	1,87	929,00	6,22	301,20	6,59	228	< L.D.	71,49	0,13	< L.D.	9,97	< L.D.	< L.D.	0,51	-

Tableau 21 - Composition chimique exprimée en ppm (Terres Rares) des roches des cryptokarsts de Aïn Khamouda, teneur totale en Terres Rares ( $\Sigma$ TR) et rapport La/Yb. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection.

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ TR	La/Yb
<b>K-CALC</b> calcaire	1,39	2,81	0,38	1,60	0,35	0,10	0,36	0,05	0,28	0,06	0,16	0,02	0,15	0,02	7,73	57,79
<b>K CALC 2</b> calcaire	1,68	2,59	0,33	1,36	0,29	0,06	0,27	0,04	0,25	0,05	0,14	0,02	0,11	0,02	7,20	83,85
<b>K-GRES</b> grès miocène	3,37	7,21	0,67	2,29	0,39	0,06	0,33	0,06	0,35	0,07	0,23	0,04	0,27	0,05	15,38	70,17
<b>K5-3</b> croûte (rouge)	0,93	4,45	0,92	8,65	9,24	4,56	25,47	5,02	31,19	5,74	15,34	2,30	15,76	2,27	131,84	0,41
<b>K5-1R</b> croûte (rouge)	1,42	5,73	1,26	9,70	6,99	3,23	18,20	3,44	21,52	4,02	10,99	1,60	10,95	1,61	100,66	0,89
<b>K7-1</b> ox fer + mx Zn	0,89	2,50	0,31	2,11	1,97	1,41	13,00	2,73	19,78	4,41	12,30	1,73	11,01	1,72	75,86	0,52
<b>K5-1B</b> croûte (blanc)	0,17	0,39	0,15	1,10	0,86	0,44	2,60	0,57	3,95	0,85	2,45	0,40	2,80	0,43	17,15	0,39
<b>K5-2</b> croûte (jaune)	1,88	4,30	1,17	6,93	2,20	0,75	3,47	0,66	4,09	0,80	2,13	0,32	2,03	0,29	31,01	6,51
<b>K5-4</b> croûte (blanc)	0,65	1,46	0,45	2,90	1,56	0,70	3,78	0,78	5,17	1,07	3,05	0,46	3,09	0,45	25,56	1,46
<b>K5-5</b> croûte (blanc)	2,60	7,56	1,91	11,85	4,05	1,40	6,49	1,21	7,49	1,46	4,00	0,60	3,93	0,56	55,09	4,65
<b>K5-6</b> argilite blanche	0,97	3,59	0,68	3,49	0,63	0,17	0,67	0,14	0,91	0,18	0,53	0,09	0,64	0,09	12,78	10,59
<b>K5-8</b> argilite blanche	0,21	0,50	0,10	0,33	0,07	0,04	0,21	0,06	0,49	0,12	0,35	0,06	0,48	0,07	3,08	3,22
<b>KHM 7</b> argilite blanche	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
<b>K8-1</b> argilite blanche	0,04	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,02	< L.D.	0,06	0,01	0,10	0,02	0,06	0,01	0,09	0,01	0,42	2,93
<b>K52-2</b> argilite blanche (vert)	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	-	-
<b>K52-4</b> argilite blanche (silex)	1,17	2,16	0,26	0,81	0,15	0,04	0,14	0,02	0,17	0,03	0,09	0,02	0,12	0,02	5,20	49,50
<b>K5-9</b> argilite blanche (bleu)	0,35	1,39	0,26	1,32	0,26	0,05	0,15	0,03	0,16	0,03	0,11	0,02	0,15	0,02	4,30	14,71
<b>K52-1</b> argilite blanche (bleu)	0,17	0,35	0,04	0,12	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,06	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,74	-
<b>K6-2</b> halloysite bleue	0,20	0,71	0,09	0,31	0,06	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,01	< L.D.	< L.D.	0,04	< L.D.	1,43	-
<b>K5-7</b> sable remplissage	2,20	5,05	0,55	2,14	0,47	0,11	0,42	0,07	0,41	0,08	0,25	0,04	0,29	0,05	12,12	48,98
<b>K5-10</b> sable remplissage	9,66	29,56	4,02	18,17	4,28	0,97	3,09	0,35	1,48	0,21	0,52	0,08	0,50	0,08	72,98	120,80
<b>K6-4</b> sable remplissage	5,48	13,46	1,67	6,77	1,67	0,46	1,64	0,25	1,39	0,25	0,63	0,09	0,57	0,08	34,40	69,38
<b>K4-5</b> silex (calcaire)	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,01	< L.D.	0,01	< L.D.	0,02	-
<b>K4-6</b> silex (remplissage)	< L.D.	0,10	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,02	< L.D.	0,01	< L.D.	0,02	< L.D.	0,16	-

### 7.1.2 Grès de la Formation Béglia

Les grès de la Formation Béglia sont composés à plus de 98 % de silice. Les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,77 %) et en  $\text{K}_2\text{O}$  (0,12 %) sont respectivement liées à la présence de pyrite [ $\text{FeS}_2$ ] et de jarosite [ $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] (Figure 109 A, B, C et D). De fortes traces de Pb (>600 ppm), Zn (>100 ppm) et Cr (>500 ppm) ont été mesurées (Tableau 20).

Ces grès sont pauvres en Terres Rares ( $\Sigma\text{ETR} \sim 15$  ppm) et présentent un léger appauvrissement relatif en TR moyennes (Figure 122). En outre, ils comportent une anomalie négative en europium ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,68$ ).

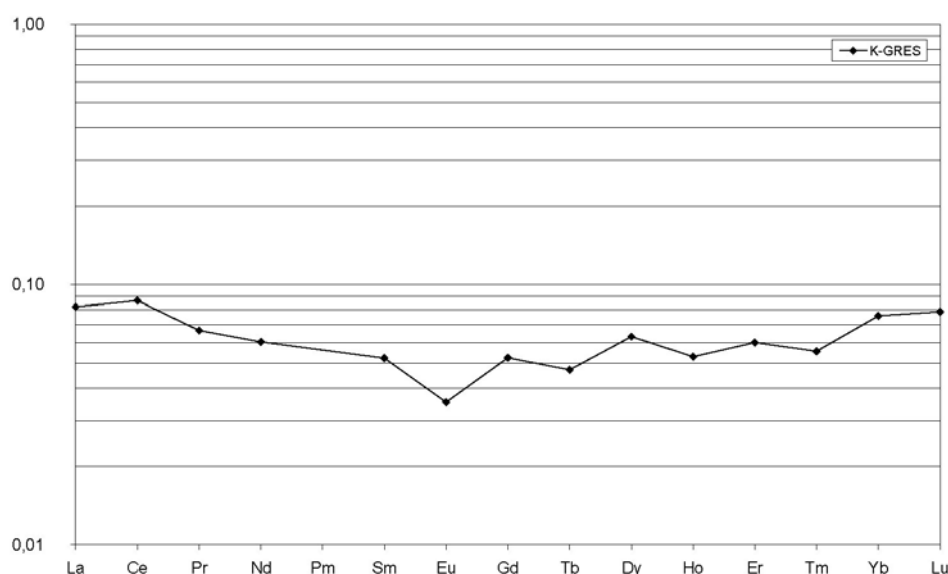


Figure 122 - Courbe de distribution des Terres Rares du grès de la Formation Béglia normalisée aux shales PAAS.

### 7.1.3 Sables des remplissages karstiques

Les sables soutirés dans les poches karstiques ont une teneur en silice variable (de 69 à 95,5 %) plus faible que celle des grès de la Formation Béglia (Tableau 19). Le fer, et donc la pyrite et la jarosite, a été totalement lessivé. La teneur en alumine (teneur très variable pouvant atteindre ~17,6 % dans les sables blanchis) ainsi que quelques pourcents, au total, de  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{K}_2\text{O}$  témoignent de la présence de minéraux argileux. De fortes traces de zinc (jusqu'à ~2000 ppm), de strontium (jusqu'à ~1400 ppm) ainsi que de baryum (jusqu'à ~470 ppm) ont été décelées.

Ces sables sont parfois enrichis d'un facteur ~5 en TR ( $\Sigma\text{TR} \sim 73$  ppm) par rapport aux grès de la Formation Béglia (Figure 123). Le fractionnement La/Yb augmente avec ce facteur d'enrichissement (Tableau 21).

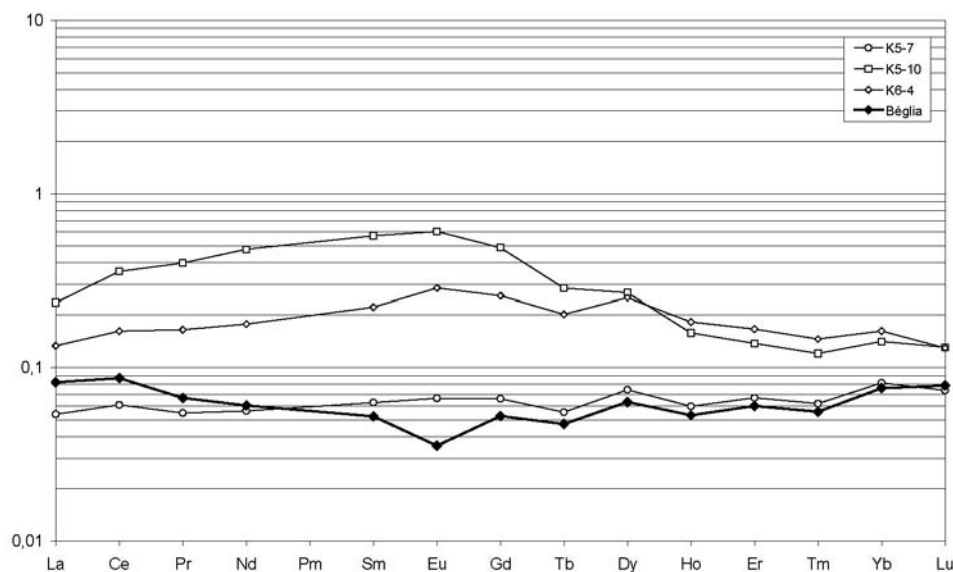


Figure 123 - Courbes de distribution des Terres Rares des sables des remplissages karstiques normalisées aux shales PAAS.

#### 7.1.4 Néogènes

##### Croûtes ferrugineuses

Les croûtes d'oxydes de fer ont une teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variable, comprise entre 55 et 75 % (échantillons K5-3, K5-1R et K7-1 dans le Tableau 19). Elles contiennent en moyenne 3,85 % de silice et 1,52 % d'alumine. Leur teneur en  $\text{ZnO}$  varie de 7 à 21 %. On remarque des teneurs importantes en éléments traces, notamment en métaux de transition (jusqu'à 240 ppm de vanadium).

Les niveaux blancs-jaunes des croûtes (*cf.* profil type de la poche 5 en Figure 103) sont eux composés de silice (~24,3), d'alumine (~33,2) et de  $\text{ZnO}$  (~17,4). Ils ne comportent que peu de fer, au maximum ~2,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les éléments traces concentrés dans ces niveaux sont principalement le strontium (jusqu'à ~975 ppm) et le baryum (jusqu'à ~525 ppm), ainsi que les métaux de transition, globalement dans les mêmes proportions que les oxydes de fer.

En outre, si les oxydes de fer ont des teneurs en Terres Rares (comprises entre ~75 et ~130 ppm) plus élevées que celles des niveaux blancs-jaunes (comprises entre ~17 et ~55 ppm), ils ont des courbes de distribution similaires (Figure 124). Ils ont des teneurs en Terres Rares lourdes comparables ou supérieures (d'un facteur 4) aux PAAS et présentent un appauvrissement relatif en TR légères. Les oxy-hydroxydes de fer présentent fréquemment ce type de fractionnement (Bonnot-Courtois, 1981).

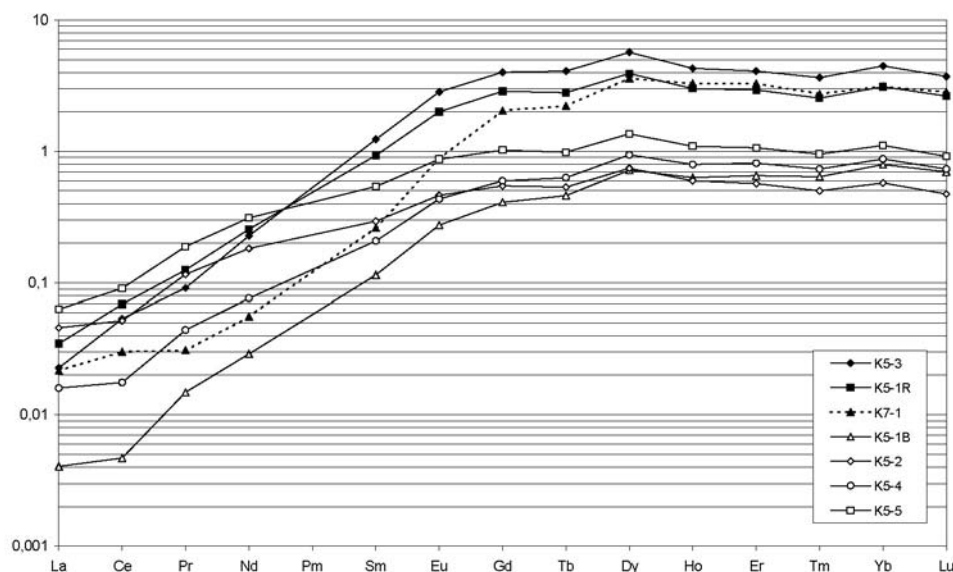


Figure 124 - Courbes de distribution des Terres Rares des croûtes ferrugineuses normalisées aux shales PAAS.

### Argilite blanche

L'argilite blanche est principalement composée de silice (entre ~18,5 et ~43 %) et d'alumine (entre ~31,7 et 47,7 %) parfois dans un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , compris entre 1,96 et 2,11, très voisin de celui de l'halloysite (échantillons K8-1, K52-2, K52-4, K5-9, K52-1 et K6-2). Les échantillons riches en phyllosilicate zincifère ont une teneur en ZnO pouvant atteindre 16,6 % (échantillon KHM7).

L'argilite blanche contient des éléments traces tels que le strontium (jusqu'à ~785 ppm), le baryum (jusqu'à ~660 ppm) et les métaux de transition (*cf.* Tableau 20). En revanche, elle est pauvre en Terres Rares (moins de 13 ppm, voire le plus souvent moins de 5 ppm). Les spectres sont appauvris par rapport aux PAAS et présentent un léger fractionnement selon un rapport La/Yb compris entre 3 et 50 (Tableau 21).

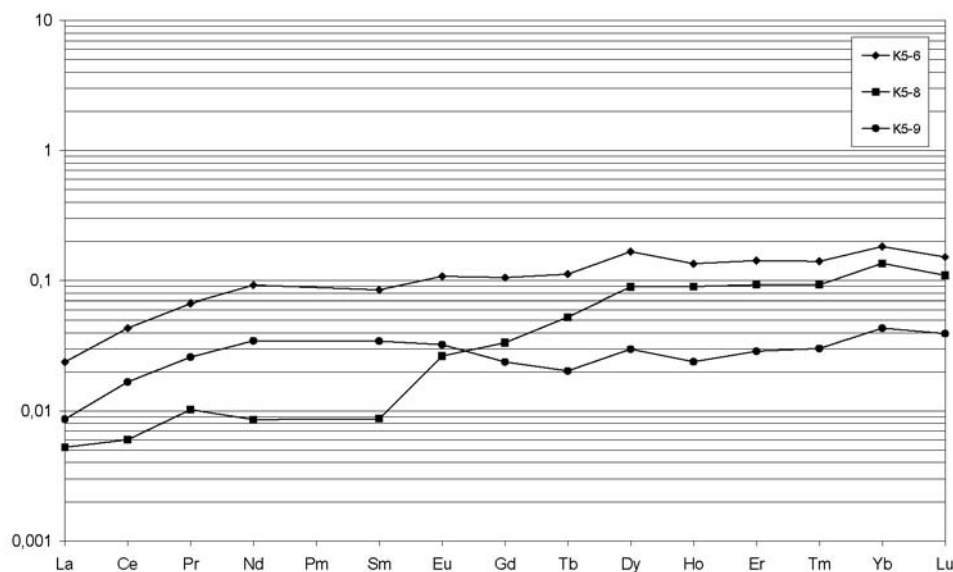


Figure 125 - Courbes de distribution des Terres Rares de l'argilite blanche normalisées aux shales PAAS.

### 7.1.5 Rognons de silex

Afin de caractériser les éventuelles évolutions chimiques et minérales des rognons de silex au cours de l'altération, deux rognons ont été prélevés : l'un dans l'encaissant calcaire, l'autre au sein du remplissage karstique d'une même poche (localisés en Figure 91). Le rognon de silex du remplissage (échantillon K4-6) contient moins de silice que celui du calcaire (échantillon K4-5) ;  $\sim 92,3$  contre  $\sim 97,3$  %. En revanche, il contient plus d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{CaO}$ , de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  (Tableau 19). La teneur en fer est la même ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 0,36$ ) dans le calcaire et dans le remplissage. Les teneurs en éléments traces sont également comparables, avec une teneur notable en chrome, de l'ordre de 1000 ppm (Tableau 20). En outre, les rognons de silex, où qu'ils soient, ne contiennent pas de Terres Rares ;  $\Sigma\text{ETR} < 0,2$  ppm (Tableau 21).

## 7.2 Analyses chimiques ponctuelles

### 7.2.1 Grès de la Formation Béglia

Les analyses ponctuelles réalisées sur le grès de la Formation Béglia sont reportées dans le Tableau 22 (localisation Figure 126). Elles ont permis d'identifier les deux phases décrites au paragraphe 6.1, c'est-à-dire :

- ✓ La pyrite [ $\text{FeS}_2$ ], sous forme de dodécaèdres et d'aiguilles majoritairement présente dans la porosité résiduelle ( $\Rightarrow$ post-silicification) et parfois entre les grains de quartz détritiques et leurs auréoles de silicification (Figure 109 A et B) (analyses 3, 4 et 13 du Tableau 22).
- ✓ La jarosite [ $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], uniquement présente entre les grains détritiques et leurs auréoles de silicification (Figure 109 C et D et analyse 9 du Tableau 22).

Outre les zircons observés en microscopie, les analyses chimiques ponctuelles ont également permis d'identifier d'autres minéraux accessoires, notamment un sulfure Fe-Zn à  $\sim 11,6$  % de  $\text{ZnO}$ , de la fluoroapatite [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] et un oxyde de fer et de titane, pouvant être attribué à de l'ilménite [ $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ] ou du pseudorutile [ $\text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ].



Tableau 22 - Analyses ponctuelles MEB-EDS exprimées en pourcents d'oxydes du grès de la Formation Béglia.

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	F	Total
Béglia_1 quartz	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Béglia_6 quartz	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Béglia_9 jarosite	2,18	2,65	30,07	-	55,21	-	9,89	-	-	-	100
Béglia_2 ilménite/pseudorutile ?	0,50	-	0,10	-	30,08	-	-	69,32	-	-	100
Béglia_5 ilménite/pseudorutile ?	-	-	0,29	-	26,97	-	-	72,74	-	-	100
Béglia_8 fluoroapatite	0,87	30,63	-	62,66	-	-	-	-	-	5,84	100
Béglia_7 zircon	32,86	-	-	-	-	-	-	-	67,14	-	100
Béglia_10 zircon	31,35	-	-	3,94	2,00	-	-	-	62,70	-	100
Béglia_11 zircon	32,58	-	-	-	-	-	-	-	67,42	-	100
Echantillon	Si	P	S	Ca	Fe	Zn	K	Ti	Zr	F	Total
Béglia_3 pyrite	-	-	22,85	-	77,15	-	-	-	-	-	100
Béglia_4 pyrite	-	-	24,64	-	75,36	-	-	-	-	-	100
Béglia_13 pyrite	-	-	23,97	-	76,03	-	-	-	-	-	100
Béglia_12 sulfure Fe-Zn	-	-	21,04	-	63,83	15,13	-	-	-	-	100

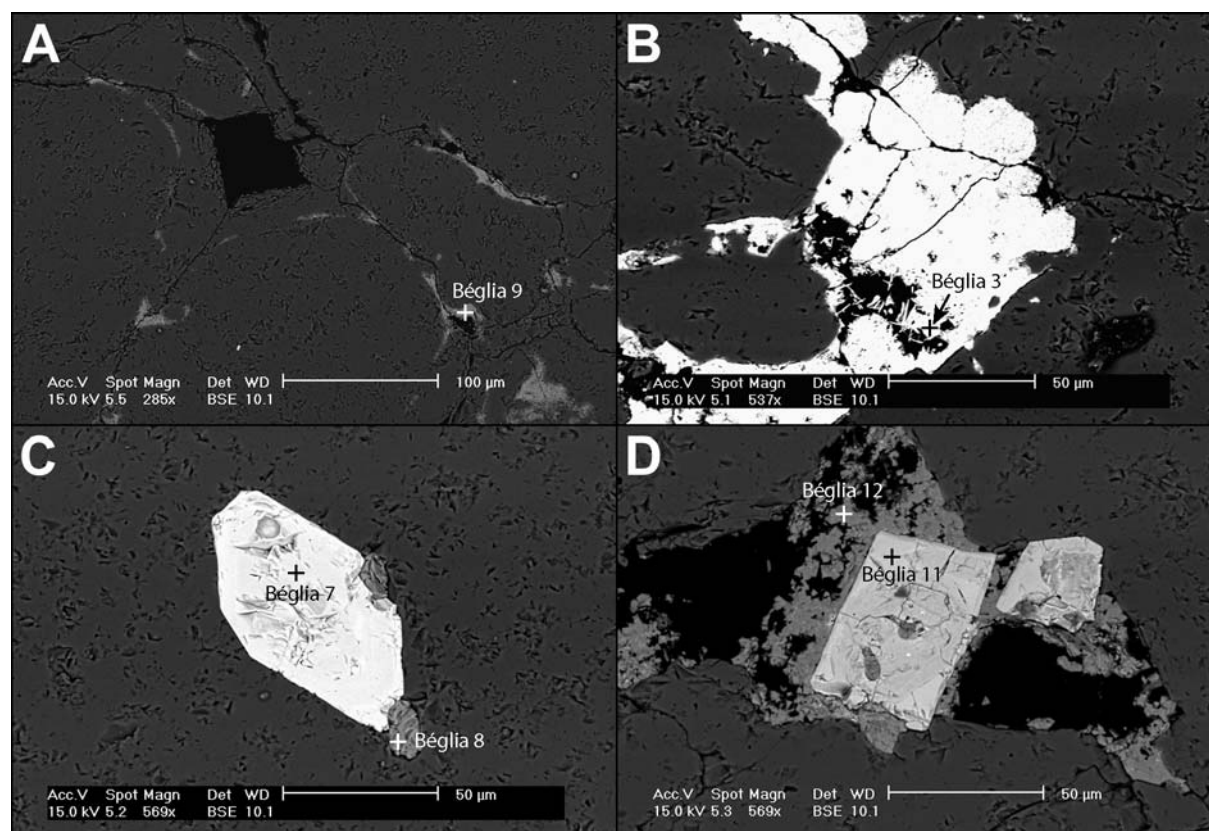


Figure 126 - Localisation de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur le grès de la Formation Béglia. Les analyses sont reportées dans le Tableau 22.

### 7.2.2 Croûtes ferrugineuses

#### Niveaux à nodules zincifères

Les nodules zincifères des croûtes jaunes ont fait l'objet d'analyses chimiques ponctuelles (partiellement localisées Figure 127). Les analyses (Tableau 23) et la cartographie chimique (Figure 128) indiquent que la zonation cœur/périphérie décrite au paragraphe 6.2 est liée à une teneur en zinc plus importante au cœur des nodules. En effet, celui-ci est composé de ~30 % de silice et de ~28 % d'alumine et comporte une teneur en ZnO comprise entre ~20 et ~52 % ;

tandis la périphérie est plus riche en silice (~33,2 %) et en alumine (~42,4 %) et ne contient en moyenne que ~17,6 % de ZnO.

Outre les variations cœur/périphérie, ces nodules contiennent le plus souvent du fer dans des proportions non négligeables (jusqu'à 14,64 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ainsi qu'un peu de CaO (~0,6 %) et de MgO (~1,6 %). La présence de fer et de magnésium est courante au sein des berthiérines.

Les masses "homogènes" (Figure 129 C et D) ont une composition encore un peu plus riche en silice (~36 %) et en alumine (~49 %). Elles contiennent 12 % de ZnO, et outre le fer et le calcium, elles comportent des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (~1 %) et SO<sub>3</sub> (0,27 %).

Les nodules fibroradiés sont parfois entourés de grains composés de silice, d'alumine, de fer et de zinc (Figure 127 et analyses K5-3a\_6, K5-3a\_7 K5-3a\_8 et K5-3a\_10 du Tableau 23), entourés d'un liseré riche en fer (analyse K5-3a\_9 ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~72 %).

Dans d'autres niveaux, ils sont dispersés au sein d'un matériel finement piqueté (Figure 129 A et B). Ce matériel est composé de silice (30,85 %), d'alumine (~29,6 %) et de zinc (ZnO ~34,3 %), dans des proportions légèrement différentes de celles des nodules fibroradiés, et comporte 3,2 % de MgO, ainsi que des traces de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SO<sub>3</sub>.

En résumé, les niveaux à nodules fibroradiés sont des zones de concentration de silice, d'alumine et de zinc, sous diverses formes minérales de compositions voisines, dont la plus reconnaissable est un phyllosilicate zincifère de type berthiérine (fraispointite ?).

**Tableau 23 – Analyses ponctuelles MEB-EDS exprimées en pourcents réalisées sur les croûtes ferrugineuses.**

Localisation	Analyses		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Total
Figure 127	K5-3a_1	nodule coeur	25,86	29,32	-	-	0,78	1,98	8,00	34,07	100
	K5-3a_2	nodule coeur	39,81	31,72	-	-	0,57	1,82	6,37	19,72	100
	K5-3b_5	nodule coeur	24,26	23,54	-	-	-	-	-	52,21	100
	K5-3a_4	nodule périphérie	37,43	47,48	-	-	0,68	2,19	1,89	10,34	100
	K5-3a_3	nodule périphérie	29,72	41,63	-	-	0,81	1,45	14,64	11,75	100
	K5-3a_5	nodule périphérie	43,25	42,71	-	-	0,99	2,47	2,03	8,55	100
	K5-3b_6	nodule périphérie	20,45	37,76	-	-	0,51	1,37	-	39,90	100
	K5-3a_8	grain Si-Al-Zn	37,43	36,36	-	-	0,72	1,30	3,72	20,47	100
	K5-3a_6	grain Si-Al-Zn	37,06	35,53	-	-	0,71	-	8,30	18,40	100
	K5-3a_7	grain Si-Al-Zn	43,46	40,70	-	-	0,63	1,90	3,65	9,66	100
Figure 129	K5-3a_10	grain Si-Al-Zn	40,64	43,09	0,67	-	0,78	1,96	3,61	9,25	100
	K5-3a_9	liseré Fe	2,77	13,35	1,52	0,59	0,54	1,62	71,79	7,83	100
Figure 130	K5-3a_11	matériel piqueté	30,85	29,58	0,50	0,37	0,47	3,20	0,72	34,29	100
	K5-3a_12	masse de nodule	35,99	48,70	0,97	0,27	1,09	-	0,97	12,01	100
Figure 131	K5-4a_4	norstrandite?	11,04	86,10	-	-	-	-	2,87	-	100
	K5-4a_5	liseré d'oxyde de fer	4,10	11,64	-	-	-	-	73,81	10,45	100
	K5-4a_6	grain d'oxyde de fer	14,98	18,72	-	-	-	-	54,62	11,69	100
Figure 132	K5-1a_1		24,05	8,62	-	-	0,66	1,49	18,90	46,28	100
	K5-1a_2	liseré d'oxyde de fer	6,10	4,48	-	-	0,49	-	74,18	14,75	100
	K5-1a_5	norstrandite ?	13,74	81,62	-	1,84	1,28	1,53	-	-	100
	K5-1a_6		51,12	38,32	-	-	8,27	2,28	-	-	100
	K5-1a_8	calcite magnésienne	-	-	-	-	96,49	3,51	-	-	100
	K5-4a_1	norstrandite ?	5,30	84,73	-	2,14	0,43	-	1,17	5,69	100
	K5-4a_2		7,70	29,91	1,19	-	0,52	-	39,53	21,14	100
	K5-1a_15	norstrandite ?	8,96	81,01	-	-	1,20	1,73	1,73	5,37	100
Figure 133	K5-1a_16	norstrandite ?	6,85	82,53	-	-	0,74	1,39	4,29	4,21	100
	K5-1a_17		4,92	55,09	1,14	-	0,75	-	25,73	12,37	100
	K5-1a_13	crandalite	4,21	42,52	29,93	4,07	19,27	-	-	-	100
	K5-1a_18	crandalite	3,98	42,10	28,53	5,29	17,49	-	2,61	-	100
	K5-1a_14		23,33	41,66	3,64	-	2,82	4,32	-	24,24	100
	K5-1a_19		21,26	14,20	-	-	0,31	-	1,40	62,83	100

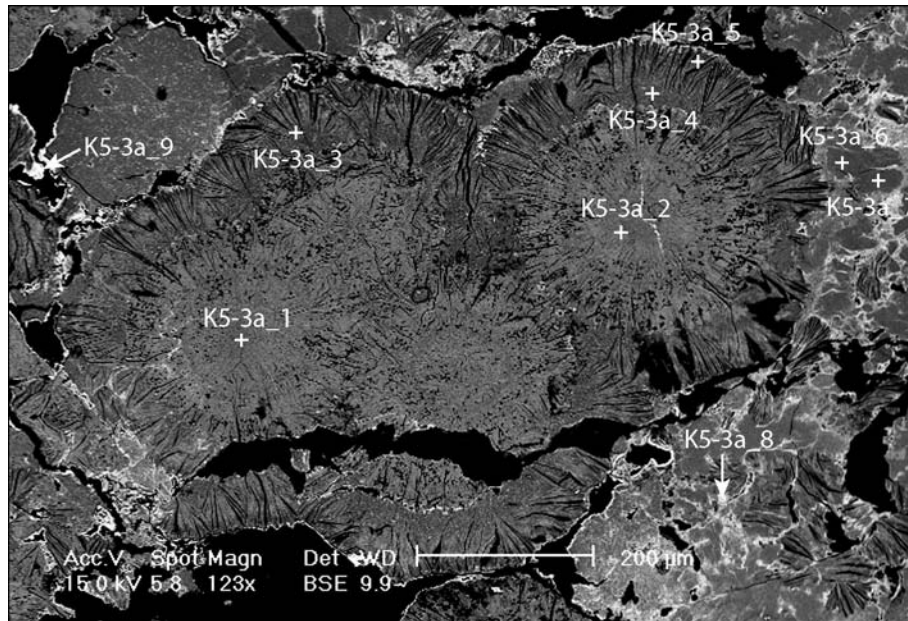


Figure 127 - Localisations de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur les nodules fibroradiés observés dans les croûtes rouges du profil de référence (Figure 111 A1).

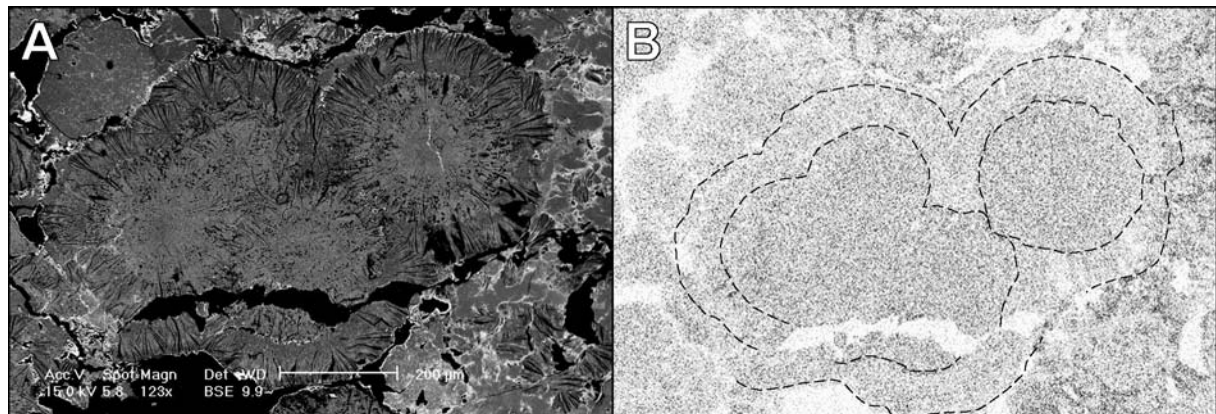


Figure 128 - A : Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) de nodules fibroradiés.  
B : cartographie EDS du zinc. Les zones sombres sont les plus riches en Zn.

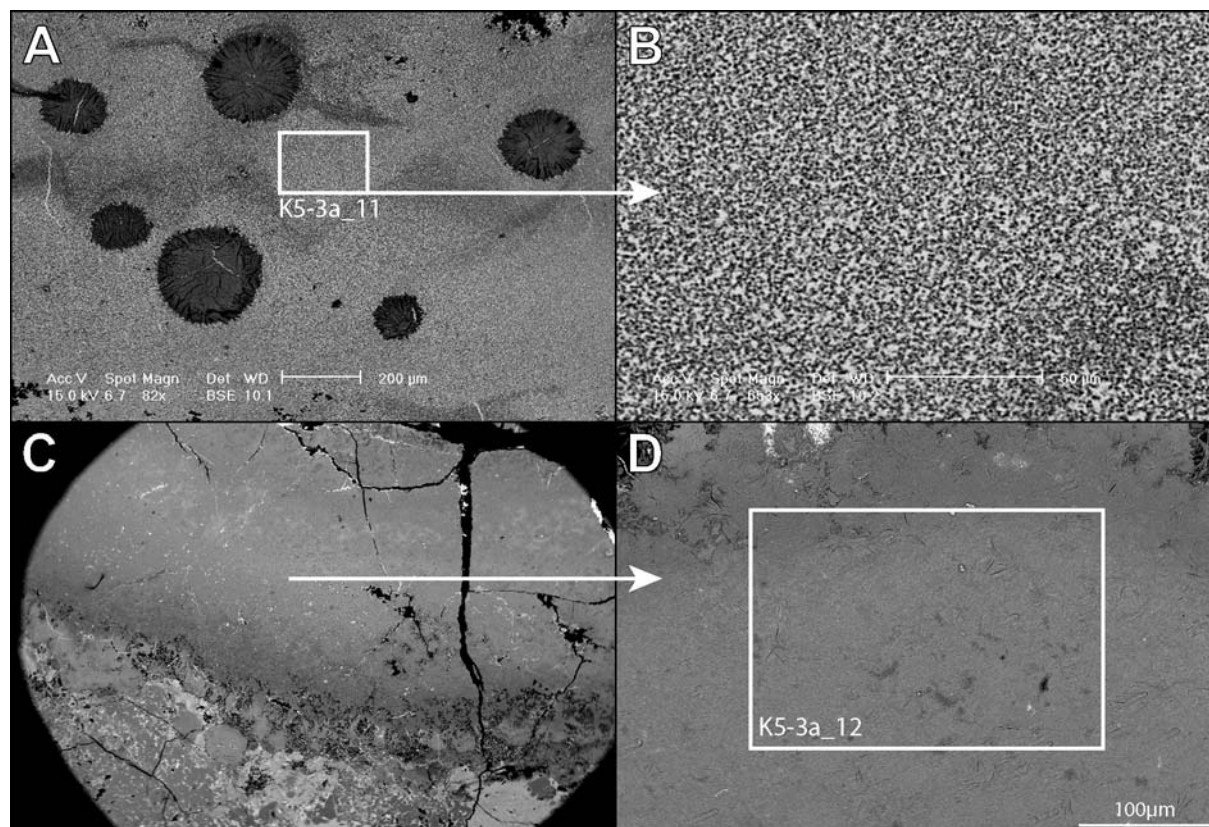


Figure 129 – Localisations de surfaces d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisées sur croûtes ferrugineuses du profil de référence (Figure 111 A).

#### Autres faciès des croûtes jaunes

Les analyses chimiques ponctuelles indiquent que le matériel présentant des golfes de dissolution (description au paragraphe 6.2 et Figure 130) est principalement composé d'alumine (86,1 %). Il s'agit vraisemblablement de la norstrandite  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  détectée aux rayons X (cf. paragraphe 5). Elle contient en outre  $\sim 11\%$  de silice et  $\sim 3\%$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tableau 23). La norstrandite présente un ou plusieurs liserés (analyse K5-4a5) ainsi que des grains (analyse K5-4a6), en bordure de porosité, riches en fer ( $\sim 54,5 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \sim 74\%$ ).

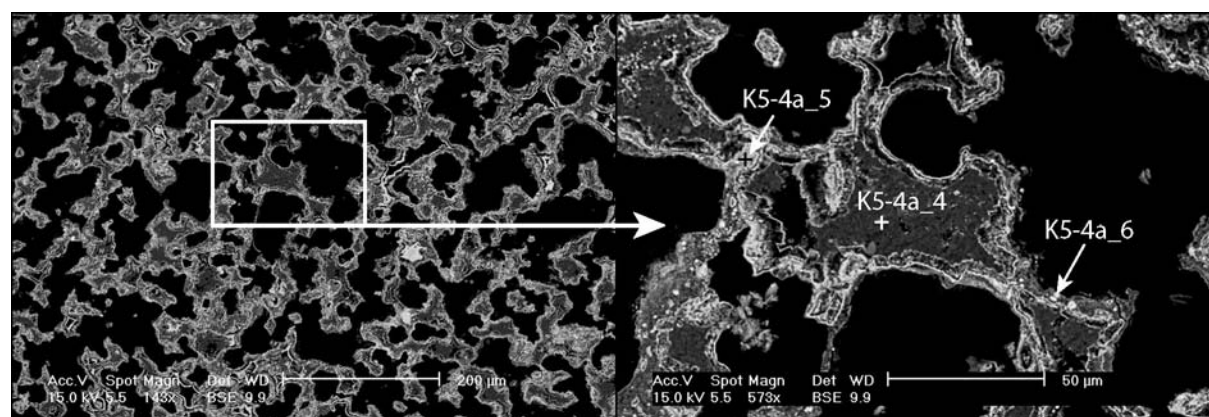


Figure 130 - Localisations de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur les faciès présentant des golfes de dissolution des croûtes ferrugineuses de la poche 5.

- Les niveaux à aspect "floconneux" décrits au paragraphe 6.2 (Figure 112 A et Figure 131 A) sont vraisemblablement composés de "flocons" de norstrandite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~82 %) englobés dans un matériel silico-alumineux (analyse K5-1a\_6 du Tableau 23) riche en calcium ( $\text{CaO}$  ~8 %) et magnésium (~2,3 %).
- Les analyses chimiques ponctuelles indiquent que les horizons à aspect lessivé décrits au paragraphe 6.2 (Figure 112 B et Figure 131 B) sont composés de calcite magnésienne ( $\text{MgO}$  ~3,5 %).
- Les masses parcourues de veines, plus claires en électrons rétrodiffusés, dessinant des polygones (Figure 110 A et B, Figure 112 D) ont une chimie variée :
  - ✓ soit il s'agit de masses composées de silice (~24 %), de zinc ( $\text{ZnO}$  ~46 %) et de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ~19 %) cernées d'un liseré de d'oxyde mixte Fe-Zn ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ~74 % et  $\text{ZnO}$  ~15 %) (Figure 131 C),
  - ✓ soit il s'agit de masses alumineuses (norstrandite ?) cernées d'un liseré de fer, de zinc et d'alumine (Figure 131 D).

Encore une fois, ces divers faciès des croûtes jaunes concentrent silice, alumine, fer et zinc probablement sous diverses formes minérales.

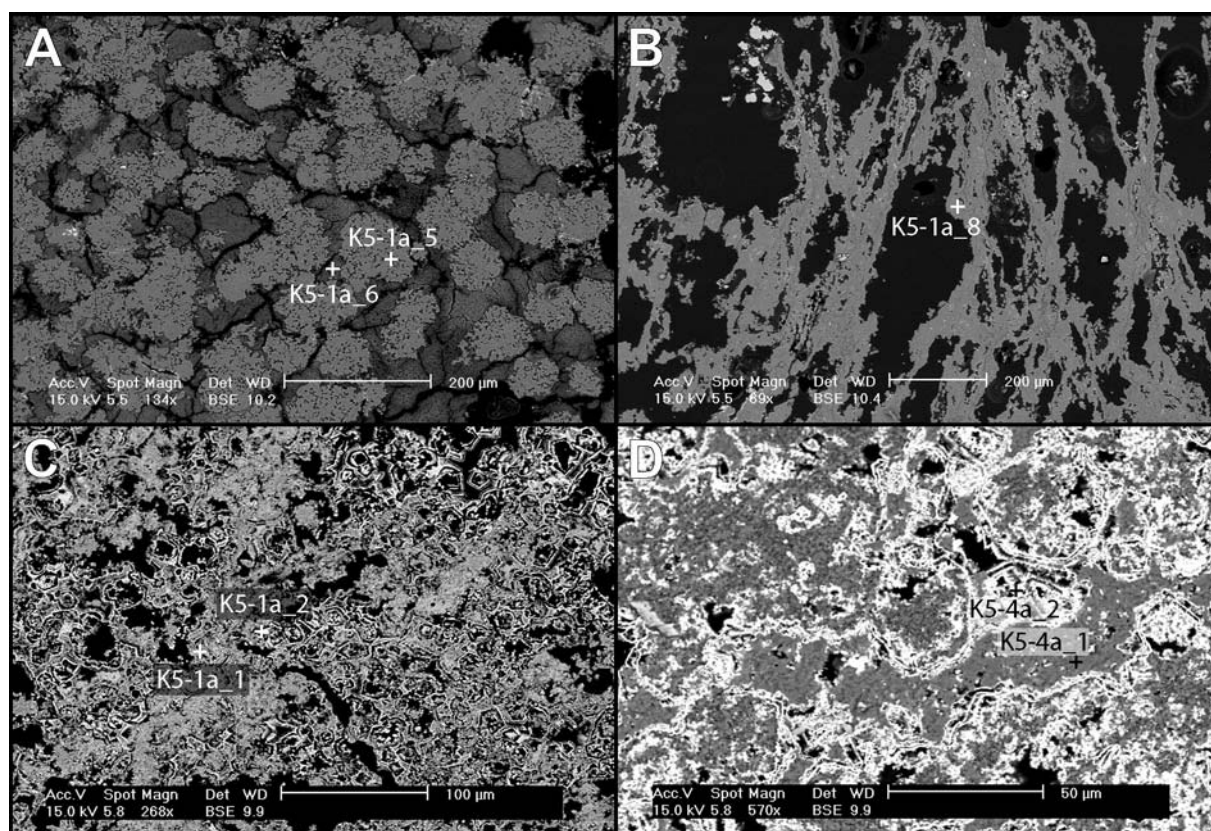


Figure 131 - Localisations de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur divers faciès des croûtes ferrugineuses de la poche 5.



Niveau de crandallite

Un niveau de crandallite a été observé à l'interface entre une zone d'oxydes rouges et un niveau blanc-jaune (Figure 112 et Figure 113). Les analyses chimiques ponctuelles (Figure 132 et Tableau 23) confirment qu'il s'agit de crandallite  $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

Les sphérules de crandallite sont englobées dans un matériel silico-alumineux riche en zinc (analyse K5-1a\_14 du Tableau 23) remplissant une fissure. Les épontes de cette fissures sont bordées d'une phase alumineuse ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ ) sous forme de sphérules micrométriques.

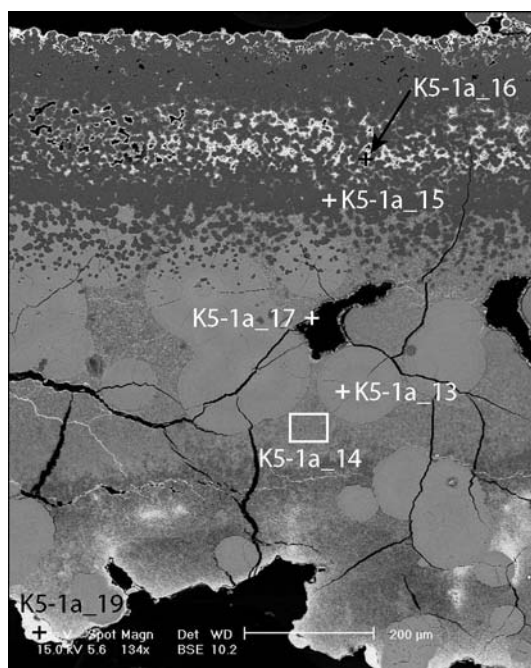


Figure 132 – Localisations d'analyses ponctuelles MEB-EDS réalisées sur le niveau de crandallite observé dans les croûtes ferrugineuses du profil de référence (Figure 113).

### 7.3 Attaques sélectives

Des analyses complémentaires ont été effectuées sur les échantillons d'argilite blanche à halloysite afin d'établir la présence ou l'absence de gel et le cas échéant d'en déterminer la composition chimique. Il s'agit d'une attaque sélective réalisée avec le réactif de Tamm (Schwertmann, 1964 ; protocole au paragraphe 6.3 du Chapitre I). Ce réactif dissout les silico-aluminates amorphes de type allophane ainsi que l'ensemble des formes complexées et amorphes du fer et de l'aluminium en respectant les oxydes cristallisés et les silico-aluminates bien organisés tels que l'halloysite.

Trois échantillons d'argilite à halloysite ont été attaqués puis analysés, ainsi qu'un échantillon d'argilite à halloysite de référence (Weillen ; Perruchot *et al.*, 1997). La composition chimique des roches totales est présentée dans le Tableau 24 et les résultats des attaques sélectives sont reportés dans le Tableau 25. Les quantités de silice et d'alumine extraites témoignent de la présence de gels silico-alumineux. L'échantillon KHM7 paraît être le plus riche en ces composés. Les proportions d'alumine et de silice extraites atteignent respectivement 6,3 % et ~13 %. Les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des extraits, dont on peut penser qu'ils traduisent bien la composition chimique des gels présents, sont tous compris entre 0,52 et 0,83. Ces valeurs sont inférieures à celles, comprises entre 1 et 2, qui caractérisent les allophanes (Wada, 1982, 1979).



En outre, du zinc a été extrait de deux des trois échantillons attaqués : 12,26 % ont été extraits d'un échantillon contenant 16,6 % de ZnO. Soit le zinc est présent sous forme d'oxydes peu ou mal cristallisés, soit il est présent dans les gels silico-alumineux.

Cette extraction de zinc pourrait correspondre à l'hydroxyde de zinc mal cristallisé que Steinberg *et al.* (1985) et Rivière *et al.* (1985) ont observé au sein de l'argilite blanche de Aïn Khamouda.

**Tableau 24 - Composition chimique exprimée en pourcent d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments traces et rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  d'échantillons d'argilite blanche ayant fait l'objet d'une attaque sélective au réactif de Tamm.**

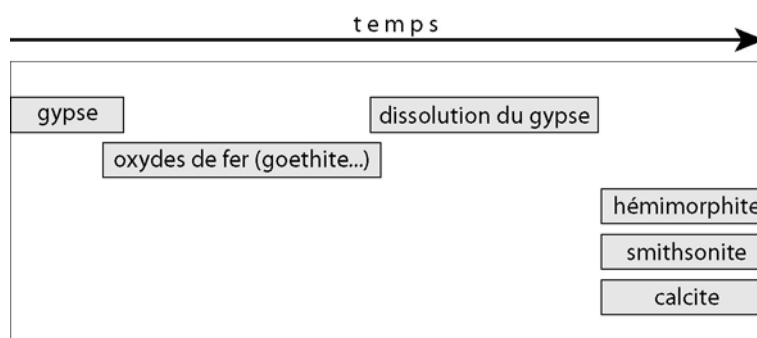
Echantillon	Argilite à :	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	ZnO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
K6-2bleu	halloysite bleue	39,35	34,13	0,20	traces	traces	1,96
K8-1	argilite blanche	37,82	32,65	1,06	-	0,26	1,97
KHM7	halloysite + plaquettes Zn	34,48	31,91	0,53	-	16,60	1,83
Weillen	halloysite de référence	43,29	37,46	traces	traces	traces	1,96

**Tableau 25 - Quantités d'éléments extraits par le réactif de Tamm exprimées en pourcents en poids des quantités présentes dans les échantillons soumis à l'attaque (cf. Tableau 24) et rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les solutions d'extraction.**

Echantillons	Argilite à :	$\text{SiO}_2$ extrait	$\text{Al}_2\text{O}_3$ extrait	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ extrait	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ départ	CaO extrait	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ extrait	ZnO extrait
K6-1bleu	halloysite bleue	0,76	2,47	0,52	1,96	-	-	58,81
K8-1	argilite blanche	1,37	3,33	0,70	1,97	-	-	-
KHM7	halloysite + plaquettes Zn	6,30	12,94	0,83	1,83	-	-	12,26
Weillen	halloysite de référence	0,33	0,97	0,57	1,96	-	-	-

## 8 Séquence de néogenèse

Seules les croûtes ferrugineuses livrent des relations géométriques permettant d'établir une chronologie relative de l'apparition des phases minérales. L'existence d'empreintes de cristaux de gypse tapissées d'hémimorphite, de smithsonite et de calcite indique la séquence de néogenèse suivante (Figure 133). En revanche, aucune relation n'a pu être établie concernant les minéraux de l'argilite blanche.



**Figure 133 - Séquence de néogenèse des croûtes ferrugineuses.**

## 9 Processus et modélisation de l'altération

### 9.1 Scénario d'altération et nature des fluides

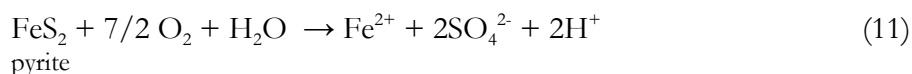
L'interprétation des données de terrain, *ie* les relations des différentes Formations, les données structurales, et la géométrie des remplissages karstiques, ainsi que l'étude minéralogique et chimiques des néogènes permettent de proposer un scénario d'altération à Aïn Khamouda.

- Les données de terrain montrent que l'altération karstique a eu lieu après le dépôt des sables miocènes de la Formation Béglia. Les karsts se développent à partir du miroir de faille normale mettant en contact les sables miocènes et les calcaires de la Formation Douleb (Figure 93). Des fluides acides percolant le long de cette faille ont dissous préférentiellement le terme 1 des calcaires Douleb et les sables miocènes ont progressivement envahi les poches ainsi créées ou préexistantes. Ces incursions sableuses ont alors joué le rôle de drain pour la karstification et les minéralisations se sont formées autour de ces galeries remplies de sable, à l'interface avec l'encaissant carbonaté.

L'altération karstique résulte vraisemblablement de la percolation de fluides acides dans les sables de la Formation Béglia et arrivant au contact des calcaires de la Formation Douleb via un miroir de faille. Ceci souligne l'importance de la "préparation" tectonique du Jebel Semmama.

- La minéralogie des néogènes est complexe et variée. Il se forme, en effet, des oxyhydroxydes de fer (hématite, goethite) et d'aluminium (norstrandite), des sulfates sous forme de gypse, des minéraux argileux (halloysite), des minéraux zincifères (smithsonite, hémimorphite et phyllosilicate de type berthiérine), des sulfures (galène, Amouri (1977) et Amouri *et al.* (1978)) et des phosphates sous forme de crandallite.

Une seule lamine de crandallite a été observée dans les croûtes ferrugineuses, autrement dit les quantités de phosphates néoformés sont extrêmement faibles. De plus, elle se situe en remplissage de fissure, ce qui peut en faire une phase tardive. On en déduit que les fluides acides responsables de l'altération à Aïn Khamouda ne comportaient que très peu d'acide phosphorique. En revanche, les quantités de gypse néoformé, bien qu'elles soient difficiles à évaluer, semblent importantes. Elles témoignent de l'action d'acide sulfurique. Cette hypothèse est étayée par la présence de pyrite, source potentielle d'acide sulfurique, au sein des sables de la Formation Béglia. En effet, la dissolution de la pyrite fournit de l'acide sulfurique selon la réaction (11) (Garrels & Thompson, 1960 ; Lawson, 1982). De plus, en environnement supergène, le fer ainsi libéré est immédiatement oxydé selon la réaction (12) ; ce qui augmente encore l'acidité du milieu.



Pour être exhaustif, il convient de mentionner que d'autres acides ont pu s'ajouter à l'acide sulfurique : l'acide carbonique (formé par incorporation du CO<sub>2</sub> atmosphérique à l'eau selon la réaction (13)) et les acides organiques libérés par les végétaux en décomposition, acides fulviques et humiques. Leur contribution ne peut être exclue.



En outre, l'existence et l'importance des phases zincifères témoignent de la mobilisation d'importantes quantités de zinc. Là encore, les sables de la Formation Béglia constituent la source la plus probable. En effet, ils comportent un sulfure Fe-Zn (mentionné aux paragraphes 6.1 et 7.2.1), qui, par hydrolyse, fournit non seulement des ions  $Zn^{2+}$ , mais conduit aussi à la formation d'acide sulfurique selon la réaction (14) :



La présence de micro-particules d'argent au sein de l'argilite blanche (paragraphe 6.3 ; Rivière *et al.*, 1985 ; Steinberg *et al.*, 1985) confirme que les minéralisations de Aïn Khamouda sont vraisemblablement liées à l'altération de sulfures. En effet, les inclusions d'argent sont fréquentes dans la galène et la sphalérite, généralement sous forme de sulfures et/ou de sulfo-sels. L'oxydation de la sphalérite des sables de la Formation Béglia aurait ainsi pu conduire à la précipitation des microparticules d'argent observées.

Une information supplémentaire est fournie par l'existence de rognons de silex épargnés au sein des remplissages karstiques (Figure 90 et Figure 91). Elle indique, en effet, que les fluides sont d'un point de vue théorique soit basiques, ce qui n'est bien sûr pas le cas ici, soit sursaturés en silice (*cf.* domaine de stabilité de la silice).

En résumé, les fluides altérants sont principalement composés d'acide sulfurique riche en  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Les fluides météoriques acquièrent vraisemblablement les dites propriétés en percolant dans les sables de la Formation Béglia et se neutralisent ensuite au contact des calcaires de la Formation Douleb.

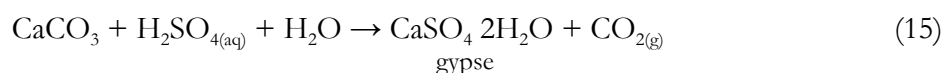
## 9.2 Modélisation géochimique

La modélisation a été réalisée en trois étapes à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench® (les scripts de modélisation sont reportés en annexe 3). 1 L de fluides météoriques<sup>1</sup> oxyde 5 g de pyrite, puis 1 g de sphalérite et réagit avec ~5,5 g de calcaire de la Formation Douleb.

Le logiciel ne disposant que de très peu de données concernant les espèces zincifères (uniquement celles de la sphalérite et de la smithsonite), nous avons fait le choix de remplacer les ions  $Zn^{2+}$  par  $Mg^{2+}$  (ces ions toujours divalents sont de rayon ionique comparable). Cette approximation permet au modèle de former diverses phases magnésiennes, dont on considèrera les équivalents zincifères lors de l'interprétation (discussion ci-dessous).

Les résultats de cette modélisation sont présentés dans le diagramme Figure 134. Le modèle indique trois étapes lors de la neutralisation des fluides :

- 1) En dessous de pH ~5,4, le calcium libéré par la dissolution du calcaire se recombine avec les ions sulfates de l'acide sulfurique pour former du gypse [ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ] selon la réaction (15) (Andrews *et al.*, 1996).



- 2) A partir de pH ~5,4, les oxy-hydroxydes de fer, goéthite et hématite, précipitent également. Ils sont représentés dans le modèle par l'hématite [ $Fe_2O_3$ ] car les données thermodynamiques pour la goéthite ne sont pas disponibles dans la base de donnée. Il y a

<sup>1</sup> Pour la modélisation, la chimie de ces fluides météoriques est assimilée à celle de la moyenne des eaux météoriques mondiales actuelles.

également formation d'halloysite  $[Al_2Si_5(OH)_4 \cdot 2H_2O]$  et de norstrandite  $[Al(OH)_3]$ . La kaolinite formée par le modèle peut être assimilée à l'halloysite observée sur le terrain car les données thermodynamiques pour l'halloysite ne sont pas connues. L'halloysite, tout comme la gibbsite (forme la plus courante d'hydroxyde d'aluminium), se forme en condition d'activité de l'eau élevée ; tandis que la kaolinite précipite pour une faible activité d'eau (Trolard *et al.*, 1990 ; Churchman, 2003). Le modèle décrit un bref épisode de formation de pyrite ( $5,4 < pH < 6,4$ ), dont il n'a pas été trouvé de traces sur le terrain. On peut supposer qu'elle a été oxydée depuis.

- 3) Enfin, le modèle forme du clinocllore  $[(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8]$  (phyllosilicate à 7Å) à partir de  $pH \sim 9,5$ , que l'on assimilera au phyllosilicate zincifère de type berthiérine observé en DRX, étant donné le remplacement  $Zn^{2+}/Mg^{2+}$  opéré (*cf.* conditions de modélisation ci-avant). Lors de cette dernière phase, le modèle prévoit la précipitation de deux autres phases magnésiennes, l'amésite  $[Mg_2Al(Si,Al)O_5(OH)_4]$  et la brucite  $[Mg(OH)_2]$ , qui n'ont ici aucune réalité, mais correspondent respectivement à des phases zincifères telles que l'hémimorphite  $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O]$  et l'hydroxyde de zinc amorphe  $[Zn(OH)_2]$  mis en évidence par Rivière *et al.* (1985) et Steinberg *et al.* (1985).

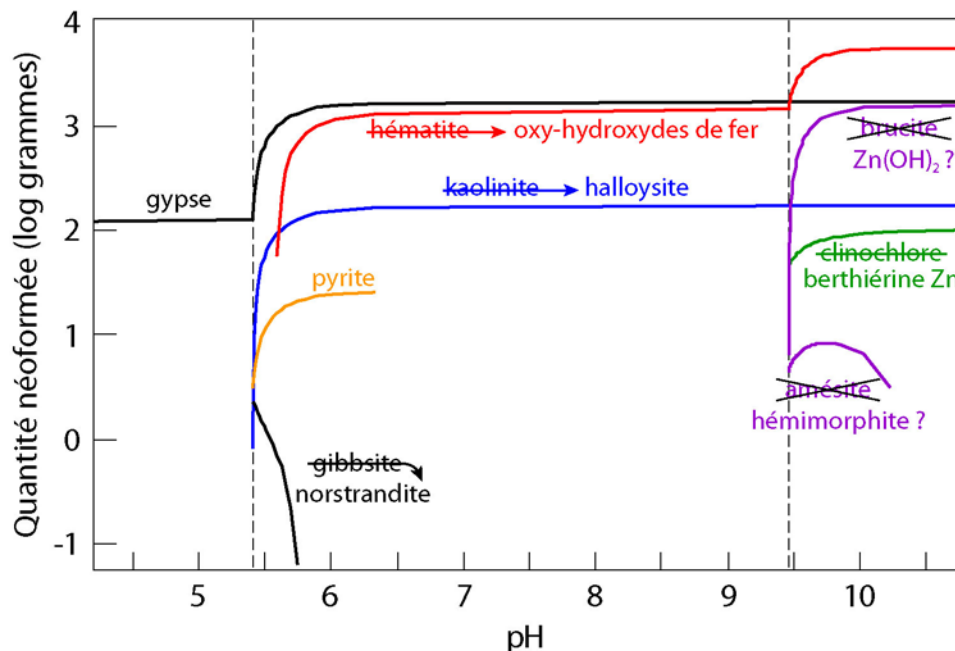


Figure 134 - Résultats interprétés de la modélisation géochimique à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench®. Les quantités de minéraux néoformés sont tracées en fonction du pH, *ie* en fonction du temps puisqu'il s'agit d'un processus de neutralisation des fluides acides.

### 9.3 Discussion autour du modèle

Les résultats obtenus confirment les grandes lignes du modèle envisagé (acquisition de l'acidité et des teneurs élevées en aluminium, fer et zinc par percolation dans les sables miocènes) et précise les trois étapes de néogénèse. Néanmoins, le modèle ne prévoit pas la dissolution du gypse. Deux hypothèses sont alors envisageables :

- ✓ soit cette dissolution résulte du lessivage par d'autres fluides lors d'un épisode plus tardif. Dans ce cas, l'hémimorphite, la smithsonite et la calcite, tapissant les moulages de cristaux de gypse, se forment également à partir de ou après ce second épisode. L'absence de calcite, tapissant également les moulages de cristaux de gypse, dans le modèle pourrait abonder en ce sens.
- ✓ soit cela est du au fait que les conditions du modèle ne sont pas exactement les conditions réelles. La possibilité offerte par le modèle de former de l'hémimorphite, à partir de  $\text{pH} \sim 9,5$ , pourrait favoriser cette hypothèse au détriment du premier point ci-dessus.

Quoiqu'il en soit, en l'état actuel des choses, nous ne disposons pas d'arguments permettant de trancher cette question.

Le modèle ne prévoit pas non plus la formation de la galène exploitée par les mineurs au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Les sables de la Formation Béglija constituent une source potentielle en plomb ( $\text{Pb} \sim 620$  ppm ; Tableau 20). Des microcristaux automorphes de galène (de 5 à 50  $\mu\text{m}$ ) ont été observés au sein de l'argilite blanche (Amouri, 1977 ; Amouri *et al.*, 1978). Les auteurs indiquent qu'une précipitation biogéochimique est à l'origine de cette galène.

*"La présence de micro-cristaux de galène serait liée à un "sulfuretum" et non à des conditions réductrices réelles. Il semble en effet que dans ces karsts du Bled Zelfane<sup>1</sup> une flore bactérienne très riche a joué un rôle essentiel dans le piégeage d'éléments lourd et notamment dans la genèse de galènes supergènes."*

*Amouri et al. (1978)*

Dans les conditions oxydantes de l'altération de Aïn Khamouda, seule l'activité bactérienne peut conduire à la formation de sulfures.

*"Une des propriétés de la catalyse enzymatique est d'abaisser par fractionnement la barrière d'énergie d'activation ; cet affaiblissement de la barrière d'énergie est nécessaire, car la précipitation et la cristallisation du sel métallique serait d'un point de vue strictement chimique très difficile."*

*Amouri et al. (1978)*

Les auteurs précisent que divers indices arguent également en faveur d'une précipitation biogéochimique d'origine bactérienne de l'hémimorphite, bien que ce fait n'ait pu être établi de façon certaine. Des lacis de paléo-algobactéries ont été observés associés à la minéralisation zincifère de gisements voisins, tel que le site de Guematta à 2 km à l'ouest de Aïn Khamouda. En outre, les auteurs soulèvent une question intéressante : puisqu'il y a sulfuration du plomb, pourquoi ne trouve-t-on pas également le zinc sous forme sulfurée [ $\text{ZnS}$ ] (sphalérite) ?

*"Incontestablement, les conditions climatiques oxydantes qui régnaient au Bled Zelfane avant le Miocène moyen empêchaient une réduction dans les conditions d'un milieu réducteur normal. Il peut sembler étrange qu'une sulfuration, en ambiance oxydante, ait été possible pour le plomb et non pour le zinc. L' $\text{H}_2\text{S}$  libéré par l'activité métabolique bactérienne était immédiatement oxydé soit sous*

<sup>1</sup> Les auteurs ont étudiés les minéralisations de différents gisements du Bled Zelfane (localisé en Figure 81), dont Aïn Khamouda.

*forme de soufre élémentaire soit sous un autre état chimique et au fur et à mesure éliminé de la phase migratrice des éléments."*

*Amouri et al. (1978)*

Deux facteurs sont susceptibles d'expliquer ce fait. Le plomb a tout d'abord une plus grande affinité<sup>1</sup> pour le soufre que le zinc (Routhier, 1963). Il aurait ainsi pu se combiner avec la totalité du soufre disponible, au détriment du zinc. Ensuite, la mobilisation de plomb et/ou de zinc est ici directement contrôlée par la nature des bactéries en présence (bactéries saturnophiles ou bactéries agissant sur le zinc).

Le modèle indique que la neutralisation des fluides altérants s'opère jusqu'à un pH basique, au moins pH 9,5-10 pour permettre la formation de berthiérine zincifère (Figure 134). La silice est en théorie déstabilisée à un tel pH. Le fait que l'argilite blanche renferme parfois des rognons de silex préservés (Figure 90 et Figure 91) indique que des pH aussi basiques ne sont pas atteints dans toutes les poches karstiques.

À l'avenir, il serait intéressant d'échantillonner systematiquement l'argilite blanche des poches à silex et des poches sans silex. Ceci permettrait de cerner les variations latérales à l'échelle du gisement de la composition minérale de l'argilite blanche et de vérifier la corrélation "présence de silex/absence de berthiérine zincifère".

---

<sup>1</sup> "Goldschmidt (1954) a tenté d'approcher ce problème d'une manière plus rigoureuse. Il imagine une compétition entre soufre et oxygène pour se combiner avec un élément électro-positif et il calcule les différences entre les énergies libres de formation du sulfure et de l'oxyde (ou, à défaut, les différences entre chaleur de formation). Le fer sert de point de comparaison car il est le métal lourd dominant dans l'écorce. Ce calcul est assez arbitraire pour plusieurs raisons exposées par Goldschmidt lui-même, mais il donne une première approximation de l'échelle de chalcophilie."

*Routhier (1963)*



## 10 Discussion

### 10.1 Minéralisations

Par le passé, la minéralisation de Aïn Khamouda a fait l'objet de plusieurs études, notamment minéralogiques et géochimiques (Tableau 26). L'argilite blanche de Aïn Khamouda a longtemps été considérée comme essentiellement formée de kaolinite (Sainfeld, 1952 ; Jurkovic, 1968). Sassi (*in* Amouri, 1977) fut le premier à démontrer qu'il s'agissait d'halloysite. En 1973, Fuchs décèle la présence de gels silico-alumineux, dont on sait aujourd'hui qu'il peuvent être des précurseurs de l'halloysite.

*"Le remplissage des poches est complexe. Il est constitué de débris de calcaire altéré, d'argile, et plus particulièrement de kaolinite et d'aluminogels, ainsi que d'un minerai exploité comme calamine<sup>1</sup>."*

Fuchs (1973)

En outre, les teneurs en zinc, parfois importantes, de cette argilite ont été diversement interprétées. Amouri (1977) a suggéré que l'hémimorphite qu'il avait observée "*soit sous forme diffuse dans les incrustations rouges, soit tapissant les géodes et les boxworks, sous forme bien cristallisée*" devait également être présente dans l'argilite. Mais il faut attendre Steinberg *et al.* (1985) et Rivière *et al.* (1985) pour disposer d'une détermination minéralogique précise. Ces auteurs mettent en évidence une smectite zincifère, la sauconite  $[\text{Na}_{0,3}\text{Zn}_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , ainsi que la présence d'un hydroxyde de zinc peu ou mal cristallisé de type  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . L'extraction de zinc lors des attaques sélectives réalisée au réactif de Tamm (paragraphe 7.3) confirme la présence d'un tel composé. Steinberg *et al.* (1985) précisent qu'en conditions standards de pression et température  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  requière un pH de 6-6,3 pour se former. La synthèse de sauconite à partir d'une solution se produit dans la même échelle de pH (Tiller & Pickering, 1974 ; Leggett, 1978). Ces informations placent la formation de ces deux phases minérales lors du deuxième épisode de la séquence de néogène, en parallèle de la formation d'halloysite et de norstrandite.

Tableau 26 - Historique des études minéralogiques menées sur les minéralisations de Aïn Khamouda.

	Croûtes ferrugineuses	Argilite blanche
Sainfeld (1952)		kaolinite
Jurkovic (1968)		kaolinite
Fuchs (1973)	calamine <sup>1</sup> ferrugineuse	kaolinite aluminogels
Amouri (1977)	limonite (hématite hydratée) goethite moulages de cristaux de monheimite (?) hémimorphite smithsonite calcite	halloysite calamine <sup>1</sup> microcristaux de galène
Amri (1981)		halloysite méta-halloysite gibbsite
Rivière <i>et al.</i> (1985) Steinberg <i>et al.</i> (1985)	limonite (hématite hydratée) goethite hémimorphite smithsonite	halloysite sauconite (smectite Zn) gel amorphe riche en Zn microparticules d'argent
Présente étude	hématite goethite moulages de cristaux de <b>gypse</b> hémimorphite smithsonite calcite <b>crandallite</b>	halloysite <b>berthiérine Zn</b> <b>norstrandite</b>

<sup>1</sup> La calamine est un minerai de zinc également connu sous le nom d'hémimorphite.

Un des apports de la présente étude est la mise en évidence d'un minéral zincifère de type berthiérine. Ce minéral est apparemment présent dans de fortes proportions au sein de l'argilite blanche. En outre, en plus de la gibbsite décrite par Amri (1981), nous observons ici une autre forme d'hydroxyde d'aluminium, la norstrandite.

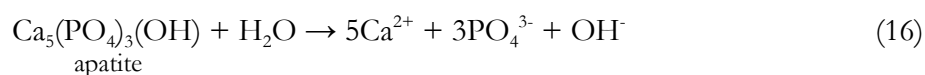
Par ailleurs, les moulages de macrocristaux dissous au sein des croûtes ferrugineuses sont également sujets à caution. En effet, Amouri (1977) envisage la monheimite  $[(ZnFe^{2+})CO_3]$ , un minéral intermédiaire entre la smithsonite, pôle zincifère  $[ZnCO_3]$ , et la sidérite, pôle ferrifère  $[Fe^{2+}CO_3]$  :

*"La composition chimique du remplissage rouge induré nous a permis d'éliminer systématiquement le gypse et la célestine, minéraux susceptibles de laisser des traces analogues. En effet, le milieu dans lequel s'est formé le minéral X est pauvre en sulfate, strontium et calcium. En plus, la richesse de ce même milieu en smithsonite, hémimorphite et goëthite, laisse à penser à un éventuel minéral composé essentiellement de Fe et Zn, instable en milieu oxydant.*

*Le seul minéral qui pourrait avoir les propriétés évoquées ci-dessus est la monheimite. C'est une smithsonite ferrifère dont la composition chimique est essentiellement formée de  $ZnCO_3$  avec une fraction de  $FeCO_3$ . D'après A. Betekhtine (1968), ce minéral qui cristallise dans le système rhomboédrique peut donner des formes pseudohexagonales."*

Le présent travail apporte sa pierre à l'édifice. En effet, au vu des données actuelles, et notamment du modèle géochimique, il apparaît que l'altération à Aïn Khamouda résulte de la production d'acide sulfurique, conduisant à la formation de gypse au contact de l'encaissant calcaire. Les moulages observés correspondent à des cristaux de gypse comme en témoignent deux moulages de macles en "fer de lance" (Figure 100 C et D).

La présence de crandallite  $[CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 H_2O]$ , apparemment en faible quantité, est un élément nouveau. Cette phase minérale nécessite la participation d'acide phosphorique, éventuellement de façon tardive. Les dépôts phosphatés d'âge Paléocène-Éocène des bassins du pourtour de l'île de Kasserine, connus notamment au Jebel El Sif à 10 km à l'ouest de Aïn Khamouda (Naili & Zarai, 2002), constituent une source potentielle d'acide phosphorique. On peut envisager une production modérée selon la réaction (16) à partir du lessivage de tels dépôts, bien qu'ils n'aient pas été observés à Aïn Khamouda même. On peut également imaginer que ces phosphates proviennent des sables de Formation Béglia, qui contiennent jusqu'à ~1,1 % de  $P_2O_5$  (Tableau 19).



## 10.2 Migration des éléments traces

Les systèmes cryptokarstiques opposent une barrière carbonatée à la migration de fluides acides. Ils constituent des structures privilégiées pour l'étude et la compréhension de la migration et de la fixation des éléments chimiques dans le domaine supergène. Outre la migration des éléments majeurs Si, Al, Fe et Zn mise en évidence précédemment, le décryptage de la migration des éléments traces peut apporter des informations complémentaires.

Les éléments traces se retrouvent en concentrations comparables dans les deux types de minéralisations, croûtes ferrugineuses et argilite blanche (Figure 135). Les croûtes ferrugineuses sont cependant légèrement plus riches en Terres Rares et en yttrium et en vanadium.

L'argilite blanche présente une teneur et une distribution en Terres Rares comparables aux différentes sources potentielles que sont le calcaire encaissant, dont les Terres Rares sont concentrées lors de la dissolution, et les sables sus-jacents (Figure 136). Les croûtes ferrugineuses sont, elles, nettement enrichies en Terres Rares (environ d'un facteur 75) et présentent un appauvrissement relatif en TR légères ( $0,4 < La/Yb < 6,5$  ; Tableau 21). Les oxy-hydroxydes de fer présentent fréquemment ce type de fractionnement (Bonnot-Courtois, 1981).

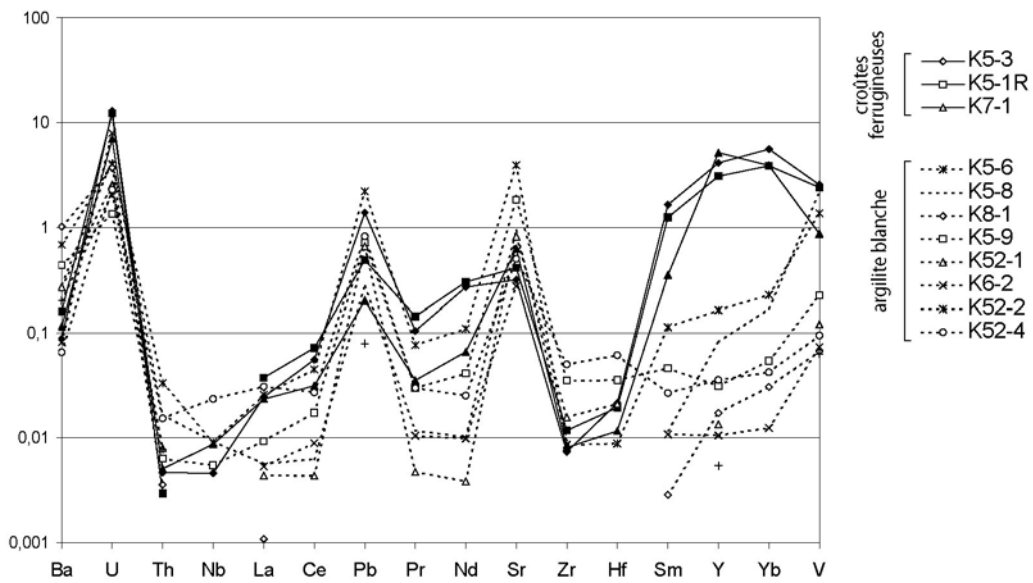


Figure 135 – Courbes de distribution des éléments traces normalisés aux PAAS des néogènes de Ain Khamouda.

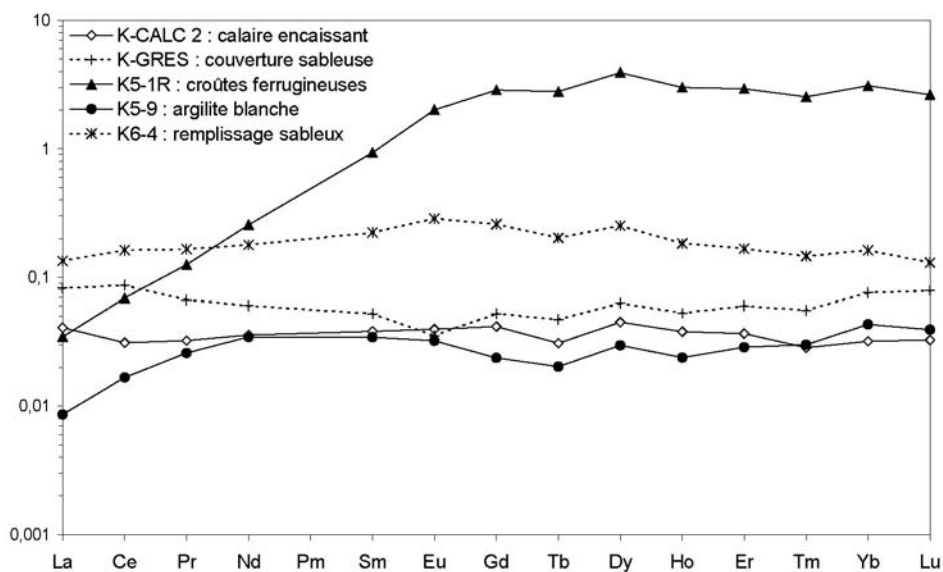


Figure 136 – Courbes de distribution des Terres Rares normalisées aux PAAS des néogènes de Ain Khamouda.

## Conclusion et perspectives

Les cryptokarsts de Aïn Khamouda se développent selon la stratification au dépens des calcaires de la Formation Douleb, d'âge Turonien supérieur - Coniacien inférieur. On peut parler de poches karstiques sub-horizontales car le pendage n'est que de 15° vers le sud-ouest. La dissolution a préférentiellement affecté le terme inférieur de la Formation Douleb.

En outre, les poches karstiques se développent à partir du miroir de faille mettant en contact les sables miocènes et la Formation Douleb (Figure 93). Les fluides météoriques percolant dans les sables miocènes oxydent la pyrite et la sphalérite et acquièrent ainsi leur acidité. La dissolution du calcaire induit le soutirage progressif des sables dans les poches. Ces incursions sableuses ont alors joué le rôle de drain pour la karstification. Les minéralisations se sont alors formées autour de ces galeries remplies de sable, à l'interface avec l'encaissant carbonaté. La dissolution du calcaire et la précipitation des néogènes se sont effectuées quasiment à volume constant, maintenant ainsi les lits de rognons de silex du calcaire en position sub-stratigraphique au sein des néogènes.

Les minéralisations sont de deux types : croûtes ferrugineuses et argilite blanche. Le modèle géochimique indique trois phases de néogénèse lors de la neutralisation des fluides :

- ✓ une première phase à pH inférieur à 5,4 où seul le gypse précipite
- ✓ une deuxième phase de formation des oxy-hydroxydes de fer, de la pyrite oxydée par la suite, des hydroxydes d'aluminium (gibbsite et norstrandite) et vraisemblablement d'un hydroxyde de zinc mal cristallisé, ainsi que de l'halloysite et probablement de la sauconite
- ✓ une dernière phase à partir de pH ~9,5 précipitant la berthiérine zincifère et éventuellement une (des) phase(s) zincifère(s) telles que l'hémimorphite.

Amouri *et al.* (1978) mettent en évidence la précipitation bactérienne de microcristaux de galène au sein de l'argilite blanche. Le modèle ne prévoit pas la formation de crandallite, vraisemblablement tardive. Cette phase minérale nécessite la participation d'acide phosphorique produit soit par lessivage des sables de la Formation Béglia sus-jacente, soit par lessivage de dépôts phosphatés d'âge Paléocène-Éocène connus à peu de distance de Aïn Khamouda.

À l'avenir, il serait intéressant de multiplier les échantillons d'argilite blanche afin d'estimer les proportions d'halloysite, de berthiérine zincifère et de sauconite et de déterminer la principale phase minérale porteuse de zinc. Cet échantillonnage plus systématique permettrait également d'éclaircir la préservation de silex au sein des néogènes, notamment en vérifiant la corrélation "présence de silex/absence de berthiérine zincifère".

Les grandes lignes de l'altération post-miocène sont désormais connues. Il reste à comprendre l'origine des variations latérales à l'échelle de l'affleurement (~2 km). En effet, les croûtes ferrugineuses à moulages de gypse sont prépondérantes dans la zone SE du gisement ; tandis que la proportion d'argilite blanche augmente au fur et à mesure que l'on remonte vers le NW. Peut-on en déduire des informations sur les circulations latérales des fluides ?

## Références bibliographiques

- Amri M., 1981. Inventaire des argiles de Tunisie. *Rapport préliminaire inédit O.N.M. Tunis*.
- Amouri M., Dévigne J.P. & Fuchs Y., 1978. Paléo-bactéries et minéralisations plombo-zincifères du Bled Zelfane (Tunisie Centrale). *Mineralium Deposita*, **13**, 183-189.
- Amouri M., 1977. Etude des indices zincifères sous inconformité miocène en environnement carbonaté du Bled Zelfane (Tunisie Centrale). *Thèse de Doctorat en Sciences de la Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie*, 137 p.
- Andrews J.E., Brimblecombe P., Jickells T.D. & Liss P.S., 1996. An introduction to environmental chemistry. *Blackwell, Oxford*, 209 p.
- Angelier J., 1990. Inversion of field data in fault tectonics to obtain the regional stress-III. A new rapid direct inversion method by analytical means. *Geophysical Journal International*, **103**, 363-376.
- Ben Ferjani A., Burolet P.F. & Mejri F., 1990. Petroleum geology of Tunisia. Mémoire ETAP, 194 p.
- Bethekine A., 1968. Manuel de minéralogie descriptive. *Editions Mir, Moscou*, 736 p.
- Biely A., Rakus M., Robinson P. et Salaj J., 1972. Essai de corrélation des formations miocènes au Sud de la dorsale tunisienne. *Notes du Service Géologique de Tunisie*, **38**, 73-92.
- Bouaziz S., Barrier E., Soussi M. & Zouari H. (2002). Tectonic evolution of the northern African margin in Tunisia from paleostress data and sedimentary record. *Tectonophysics*, **357**, 227-253.
- Boutib L. & Zargouni F., 1998. Disposition et géométrie des plis de l'Atlas centro-méridional de Tunisie : découpage et cisaillement en lanières tectoniques. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **326**, 261-265.
- Burolet P.F., 1999. Conglomérats mio-pliocènes en Tunisie. 7<sup>ème</sup> Congrès Français de Sédimentologie, Livre des résumés, Publications de l'ASF, Paris, n°33, p.51.
- Burolet P.F., 1956. Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie Centrale. *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, **18**, 350p.
- Chihi L., 1984. Etude tectonique et microtectonique du graben de Kasserine (Tunisie centrale) et des structures voisines : Jebel Selloun et Jebel Maargaba. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud, France*, 116 p.
- Churchman G.J., 2003. Water: a necessary and sufficient condition for the formation of halloysite rather than kaolinite. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 66-67.
- Dlala M., 2002. Les manifestations tectono-sédimentaires d'âge Campanien-Maastrichtien en Tunisie : implications sur l'évolution géodynamique de la marge Nord-Africaine. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **334**, 135-140.
- Dupuis C., Gaied M.E., Zagrani M.F., Heemskerk J. & Robazynski F., 2003. Caractérisation et essai de valorisation de l'halloysite d'Aïn Khemouda (Tunisie Centrale). *Revue de la Société de l'Industrie Minérale, Les Techniques*, n°19, 40-49.
- El Ghali A., Bobier C. & Ben Ayed N., 2003. Rôle du système de failles E-W dans l'évolution géodynamique de l'avant-pays de la chaîne alpine de Tunisie. Exemple de l'accident de Sbiba-Chérichira en Tunisie centrale. *Bulletin de la Société Géologique de France*, tome 174, n°4, pp. 373-381.
- Fournié D., 1978. Nomenclature lithostratigraphique des séries du Crétacé supérieur au Tertiaire de Tunisie. *Bulletin du Centre de Recherche et Exploration-Production d'Elf-Aquitaine*, **2**, 1, 97-148.
- Fransolet A.M. & Bourguignon P., 1975. Données nouvelles sur la fraipontite de Moresnet (Belgique). *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, **98**, 235-244.
- Fuchs Y., 1973. Sur les relations entre émergence et concentration métallifère (quelques exemples tunisiens). *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, n°26 Livre Jubilaire Marcel Solignac, 479-509.

- Garrels R.M. & Thompson M.E., 1960. Oxidation of pyrite in iron sulfate solutions. *American Journal of Science*, Bradley volume, volume **258A**, 57-67.
- Goldschmidt V.M., 1954. Geochemistry. *Clarendon Press, Oxford*, 2 tomes, 730 p.
- Jurkovic I., 1968. Gisements de calamine ferrugineuse du plateau de Bled Zelfane, *Rapport inédit*, O.N.M., Tunis.
- Legett G.E., 1978. Interactions of monomeric silicic acid with copper and zinc and chemical changes of precipitates with aging. *Soil Science Society of America Journal*, **42**, 262-268.
- Lowson R.T., 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, **82**, 5, 461-493.
- Naili S. & Zarai N., 2002. Géologie et minéralogie des phosphates Tunisiens. *Actes de l'Ecole Franco-Maghrébine sur les Phosphates et les Composés du Phosphore, 9-11 mars 2002, Monastir, Tunisie*, 24-33.
- Nance W.B. & Taylor S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution : I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **40**, 1539-1551.
- Perruchot A., Dupuis C., Brouard E., Nicaise D. & Ertus R., 1997. L'halloysite karstique : comparaison des gisements types de Wallonie (Belgique) et du Périgord (France). *Clay Minerals*, **32**, 271-287.
- Philip H., Andrieux J., Dlala M., Chihl L. & Ben Ayed N., 1986. Evolution tectonique mio-plio-quadernaire du fossé de Kasserine (Tunisie Centrale) : implications sur l'évolution géodynamique récente de la Tunisie. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 8, t. **II**, n°4, 559-568.
- Piqué A., Tricart P., Guiraud R., Laville E., Bouaziz S., Amrhar M. & Ait Ouali R., 2002. The Mesozoic-Cenozoic Atlas belt (North Africa) : an overview. *Geodinamica Acta*, **15**, 185-208.
- Richert J.P., 1971. Mise en évidence de quatre phases tectoniques successives en Tunisie. *Notes du Service Géologique de Tunisie*, **34**, 115-125.
- Rivière M., Rautureau M., Besson G., Steinberg M. & Amouri M., 1985. Complémentarité des rayons X et de la microscopie électronique pour la détermination des diverses phases d'un argile zincifère. *Clay Minerals*, **20**, 53-67.
- Routhier P., 1963. Les gisements métallifères : géologie et principes de recherche, Tome 1. *Masson, Paris*, 875 p.
- Rouvier H., 1977. Géologie de l'extrême Nord-Tunisien : tectoniques et paléogéographies superposées à l'extrémité orientale de la chaîne Nord-Maghrébine. *Thèse es-Sciences de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France*, 215 p.
- Sainfeld P., 1952. Les gîtes plombo-zincifères de Tunisie. *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, n°9, 285 p.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitung Pflanzenernährung, Düngung Bodenkunde*, **105**, 194-202.
- Steinberg M., Rautureau M. & Rivière M., 1985. Analysis of zinciferous clays from Central Tunisia using a scanning transmission electron microscope (STEM). *Chemical Geology*, **48**, 157-164.
- Taylor S.R. & McLennan S.M., 1985. The continental crust : its composition and evolution. *Blackwell, Oxford*, 312p.
- Tiller K. & Pickering J., 1974. The synthesis of zinc silicates at 20°C and atmospheric pressure. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 409-416.
- Trolard F., Bilong P., Guillet B. & Herbillon A.J., 1990. Halloysite – Kaolinite – Gibbsite – Boehmite : a thermodynamical modelisation of equilibria as function of water and dissolved silica activities. *Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation, 2<sup>nd</sup> International Symposium, July, 2-8, 1990, Aix en Provence, France*, 294-297.
- Wada K., 1982. Amorphous clay minerals: chemical composition, crystalline state, synthesis and surface properties. In : Van Olphen H., Veniale F. (Editeurs), *Proceedings of the International Clay Conference (Bologna), Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **35**, 385-398.



Wada K., 1979. Structural formulas of allophanes. In : Mortland M.M., Farmer V.C. (Editeurs), *Proceedings of the International Clay Conference (Oxford), Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **27**, 537–545.

Wedepohl K.H., Correns C.W., Shaw D.M., Turekian K.K. & Zeman J., 1970. Handbook of Geochemistry II-2. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York*.

## **Conclusions générales**

Les cryptokarsts évoqués dans cette étude se sont développés sous couverture dans des environnements géologiques et paléogéographiques différents. À Beez, le substratum est composé de calcaires dolomitiques viséens et la couverture de pélites gréseuses surmontées de sables micacés. À Aïn Khamouda, les karsts se développent dans des calcaires sénoniens sous une couverture sableuse.

Le remplissage des cavités karstiques sont de bons témoins des couvertures ; leur étude livre parfois des résultats nouveaux. C'est le cas à Beez, où la couverture pélitique viséo-namurienne a été piégée dans les poches puis érodée à l'échelle du bassin. Les cryptokarsts renferment ici les seuls témoins de cette sédimentation viséo-namurienne. La sédimentation a donc été continue depuis le début du Viséen jusqu'au Namurien A, sans périodes de non-dépôt, comme on l'admettait généralement.

Dans l'un et l'autre site, l'observation des poches est facilité par leur taille modeste comparée à celles des poches connues dans l'Entre-Sambre-et-Meuse.

À Beez et à Aïn Khamouda, les poches ont une morphologie "en doigt de gant", mais la façon dont elles se sont développées est forts différente, ce que schématise la Figure 137.

- À Beez, la direction de creusement est verticale, progressant à la faveur des drains que constituent les filons sulfurés Fe-Pb-Zn. La relation entre les gîtes d'halloysite et les filons Fe-Pb-Zn, connus à l'échelle de la Belgique méridionale, avait été évoquée dès 1826 par Berthier "*Ce minéral [...] se trouve [...] dans un de ces amas de minerai de fer, de zinc et de plomb*". Elle avait ensuite été précisée par d'Omalius d'Halloy (1841) qui signale l'halloysite dans des "*dépôts*" qui ont "*plus de ressemblance avec des filons proprement dits*" qui contiennent "*de la limonite, de la sperkaise*" (marcassite), "*de la galène, de la calamine, de l'allophane, de l'halloysite et du calcaire*" (calcite), "*de la barytine, etc*". Cette relation filons Fe-Pb-Zn / halloysite n'est cependant pas reparue dans la littérature depuis.

- À Aïn Khamouda, la faille du graben ainsi que des joints tectoniques jouent également le rôle de drains, mais ici c'est la stratification qui contrôle véritablement la karstification, de par la dissolution préférentielle du terme inférieur de la Formation Douleb. Il en résulte un développement sub-horizontale suivant le pendage de 15° vers le sud-ouest de cette Formation.

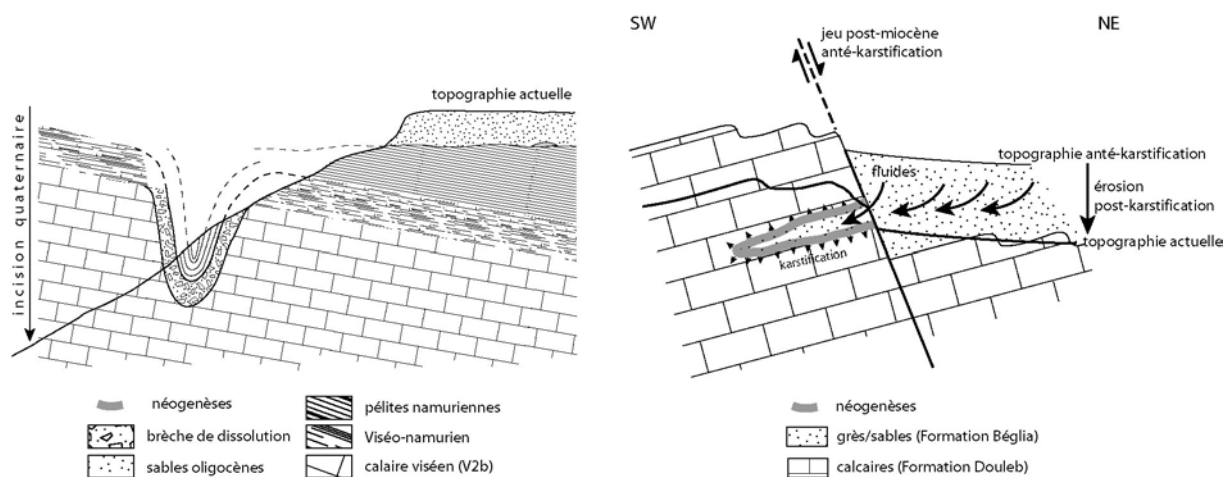


Figure 137 - Schémas naturalistes de développement des karsts.

Des paragenèses riches et complexes (Tableau 27) se sont développées aussi bien en Belgique qu'en Tunisie aux interfaces entre les murs carbonatés et les sédiments des remplissages. Les proportions volumiques remplissage/néogénèses sont différentes dans les deux sites. À Beez, les néogénèses forment un placage relativement fin (inframétrique) sur les parois des karsts (décamétriques) et les remplissages sont prédominants. À l'inverse, le volume de néogénèses à Aïn Khamouda est prépondérant par rapport au remplissage sableux. Dans les deux cas, argilite blanche et croûtes ferrugineuses sont présentes.

À Beez, le composant essentiel de l'argilite est l'halloysite majoritairement à 10 Å, parfois associée à de la gibbsite. Ces paragenèses sont courantes au sein des cryptokarsts (Guendon, 1981 ; Ertus, 1990 ; Brouard, 1992 ; Nicaise, 1998 ; De Putter, 2000).

À Aïn Khamouda, la minéralogie de l'argilite s'enrichit d'espèces plus rares, berthiérine zincifère, sauconite et hydroxyde de zinc amorphe. La formation de ces minéraux résulte de la mobilisation de zinc. Ils constituent cependant les homologues zincifères des minéraux silico-alumineux habituellement observés dans les contextes dépourvus de zinc. La paragenèse halloysite/berthiérine zincifère est ici décrite pour la première fois.

Les oxydes et hydroxydes de fer sont toujours présents. Dans les deux cas, le fer provient en grande partie de l'oxydation de pyrite. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  libérés par cette oxydation se recombinaient avec le calcium disponible au mur des karsts pour former du gypse ou de la jarosite lorsque du potassium est disponible en solution.

Il est parfois difficile de mettre en évidence ces sulfates, notamment le gypse qui est très instable vis à vis des eaux de pluie. Si les moulages de macrocristaux sont aisément identifiables à Aïn Khamouda (Figure 100), les indices de gypse sont en revanche beaucoup plus discrets à Beez. Il s'agit en effet de cavités micrométriques en forme de pinacoïdes ou de figures en "nœud papillon" (Figure 60).

Les deux sites présentent des phosphates en faible quantité : de la delvauxite à Beez et de la crandallite à Aïn Khamouda (Tableau 27). Les néogénèses à Beez comportent également des minéraux, et notamment des phosphates, de Terres Rares. Ces derniers sont relativement bien identifiés dans les croûtes ferrugineuses, où la concentration totale de Terres Rares peut atteindre environ 2,2 %. En revanche, on ne peut que supposer leur existence à Aïn Khamouda, où les teneurs sont moindres mais atteignent tout de même environ 130 ppm.

Les différences de minéralogie entre les deux sites résident principalement dans la nature des éléments mobilisés. À Beez, la mobilisation du manganèse conduit à la formation de lithiophorite et/ou cryptomélane ; tandis qu'à Aïn Khamouda, la mobilisation du zinc permet le développement de phases zincifères telles que, outre les silicates de l'argilite, l'hémimorphite et la smithsonite.

Tableau 27 - Associations minérales composant les néogénèses des deux sites étudiés.

Minéralisations	Beez (Namur, Belgique)	Aïn Khamouda (Kasserine, Tunisie)
sulfates	gypse jarosite-natrojarosite	gypse
oxy-hydroxydes de fer	goethite magnétite (?)	goethite hématite
minéraux argileux	halloysite	halloysite berthiérine zincifère sauconite (smectite Zn)
hydroxydes d'aluminium	gibbsite	gibbsite norstrandite
oxy-hydroxydes divers	lithiophorite-cryptomélane (Mn)	hydroxyde de zinc mal cristallisé hémimorphite (Zn) smithsonite (Zn) calcite galène biogénique
phosphates	delvauxite	crandallite
minéraux de Terres Rares	phosphates de Terres Rares oxydes (?) de Ce	vraisemblables car $\Sigma \text{TR} \sim 130$ ppm

La cristallinité de l'halloysite est légèrement différente dans les deux gisements. L'indice de Parker est compris entre 0,6 et 1,2 à Beez et entre 0,6 et 0,8 à Ain Khamouda (Figure 138). La cristallinité est moyenne pour les deux gîtes ; l'halloysite de Beez paraissant cependant parfois un peu mieux cristallisée que celle de Ain Khamouda. Cette cristallinité moyenne plaide en faveur d'un âge "jeune" pour les deux sites (*cf.* paragraphe 4.8.4 du chapitre II et paragraphe 5 du Chapitre III).

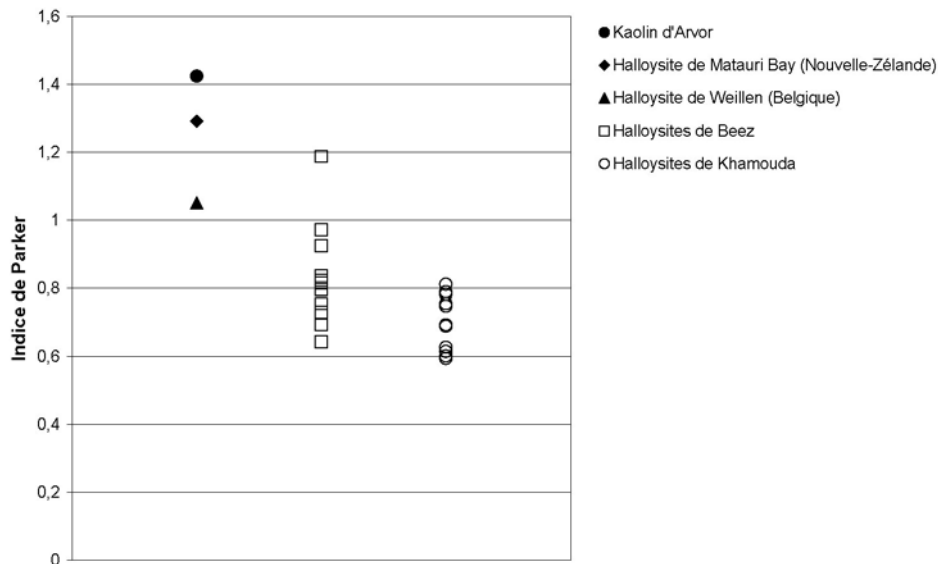


Figure 138 – Indice de Parker d'échantillons d'halloysite de Beez et de Ain Khamouda, ainsi que de quelques halloysites de référence.

D'un point de vue fondamental, les systèmes cryptokarstiques, qui opposent une barrière carbonatée à la migration de fluides acides, sont des structures privilégiées pour l'étude et la compréhension de la migration et de la fixation des éléments chimiques dans le domaine supergène.

À Beez, la formation d'halloysite et de gibbsite nécessite la mobilisation de Si et Al. Il est également nécessaire de mobiliser Fe, Mn et les Terres Rares. Le pH des solutions d'altération est environ de 2 et l'activité de l'eau est forte.

À Ain Khamouda, la formation des minéraux de l'argilite nécessite la mobilisation de Si, Al et Zn. Il y a également mobilisation de Fe, Pb et des Terres Rares. Le pH des solutions d'altération, moins acide qu'à Beez, est vraisemblablement de l'ordre de ~4.

L'halloysite se forme à partir de pH 4,8-5,4 par mobilisation puis combinaison de silice et d'alumine au mur des poches. Dans les deux cas étudiés, nous avons mis en évidence l'évolution de phases minérales depuis des gels silico-alumineux jusqu'à des minéraux bien cristallisés, tels que l'halloysite, ou moins bien organisés, tels que certains oxydes de manganèse à Beez.

Dans les deux gîtes, le microfaciès tubulaire de l'halloysite, correspondant à une croissance fissurale, prédomine par rapport au faciès sphéroïdal se développant communément au sein des masses de gel ; ce qui suggère une fracturation répétée des masses de gels précurseurs. Nous avons également établi que ces gels continuent à échanger des cations, notamment du manganèse à Beez, avec les solutions percolantes.

Comme le souligne Brouard (1992), *"la crypto-corrosion est un phénomène très régulier et homogène permettant la conservation "in-situ" de la plupart des éléments insolubles libérés par la décarbonatation du substratum"*. Outre les grains de quartz et particules d'illite cimentés par la goethite dans les placages de néogène à Beez, on constate une accumulation de Terres Rares au mur des poches (environ 2 % à Beez et jusqu'à 130 ppm à Aïn Khamouda). Cependant, si la dissolution du mur carbonaté joue un rôle certain dans la concentration des Terres Rares, il n'est vraisemblablement pas le seul phénomène en jeu à Beez.

Les différences entre les paragenèses de Beez et de Aïn Khamouda résident principalement dans la mobilisation du zinc à Aïn Khamouda lors de la dissolution de la sphalérite de la couverture sableuse. Les sables de la Formation Béglia ont des teneurs anormalement élevées en plomb et en zinc. Il en résulte des minéralisations zincifères variées, dont une berthiérine (Tableau 27). L'étude du site de Aïn Khamouda apporte quelques éléments sur son mode de gisement et le modèle géochimique indique notamment un pH de formation supérieur à environ 9,5.

La difficulté majeure de l'étude des cryptokarsts réside dans la détermination des âges des phénomènes. L'âge des couvertures sédimentaires impliquées dans les poches karstiques donne une première approximation. Ainsi, la phase majeure d'altération à Beez est post-oligocène suivie d'une réactivation quaternaire ; tandis que l'altération est post-miocène à Aïn Khamouda.

En outre, la datation des altérites n'est possible qu'à l'issue d'une étude naturaliste visant à une bonne compréhension de la géométrie des différents éléments des karsts ainsi qu'à une caractérisation minéralogique et chimique fine, à toutes les échelles, des néogènes.

Le site de Beez propose un éventail de minéralisations pouvant faire l'objet de datations radiométriques. La jarosite et le cryptomélane sont en effet de bons candidats à la datation par les méthodes K-Ar ou Ar/Ar ; tandis que delvauxite et halloysite sont de bons candidats à la datation par la méthode U-Pb.

L'évolution de phases minérales depuis des gels silico-alumineux est maintenant clairement établie. Il reste néanmoins à préciser les cinétiques de vieillissement des gels précurseurs. Pour ce faire, la détermination d'âges absolus doit constituer une priorité forte à l'avenir.



## **Références bibliographiques**

- Altschuler Z.S., Clarke Jr.R.S. & Young E.J., 1958.** Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. *U.S. Geologic Survey Professional Paper*, **314-D**, 66-67.
- Amouri M., Dévigne J.P. & Fuchs Y., 1978.** Paléo-bactéries et minéralisations plombo-zincifères du Bled Zelfane (Tunisie Centrale). *Mineralium Deposita*, **13**, 183-189.
- Amouri M., 1977.** Etude des indices zincifères sous inconformité miocène en environnement carbonaté du Bled Zelfane (Tunisie Centrale). *Thèse de Doctorat en Sciences de la Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie*, 137 p.
- Amri M., 1981.** Inventaire des argiles de Tunisie. *Rapport préliminaire inédit O.N.M. Tunis*.
- Andrews J.E., Brimblecombe P., Jickells T.D. & Liss P.S., 1996.** An introduction to environmental chemistry. *Blackwell, Oxford*, 209 p.
- Angelier J., 1990.** Inversion of field data in fault tectonics to obtain the regional stress-III. A new rapid direct inversion method by analytical means. *Geophysical Journal International*, **103**, 363-376.
- Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M., 1997.** Handbook of Mineralogy, volume 3, Halides, Hydroxides, Oxides. *Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona*, 628p.
- Arbey F., Cros P., Blanc P. & Tremblay P., 1999.** Analyse quantitative d'images de cathodoluminescence numérisées des roches de deux forages GPF (Ardèche, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, t. 170, 5, 707-717.
- Baron D & Palmer C.D., 1996.** Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**, 185-195.
- Bartholomé P., Bintz J., Dejonghe L., Dimanche F., De Magnée I., Doyen L., Gérard E., Graulich J.M., Harsveldt H.M., Robaszynski F. and Verkaeren J., 1984.** Métallogénie de la Belgique, des Pays-Bas et du Luxembourg. *In Mémoire explicatif de la Carte Métallogénique de l'Europe et des Pays limitrophes, UNESCO*.
- Ben Ferjani A., Burolet P.F. & Mejri F., 1990.** Petroleum geology of Tunisia. Mémoire ETAP, 194 p.
- Berthier P., 1826.** Analyse de l'halloysite. *Annales de Chimie et de Physique*, **32**, 332-334.
- Bethekine A., 1968.** Manuel de minéralogie descriptive. *Editions Mir, Moscou*, 736 p.
- Bethke C.M., 1998.** The Geochemist's Workbench® (release 3.0). *University of Illinois*, 184 p.
- Bethke C.M., 1996.** Geochemical reaction modeling, concepts and applications. *Oxford University Press, New York, Oxford*, 397 p.
- Beutelspacher H. & Van Der Marel H.W., 1968.** Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixture. *Elsevier, Amsterdam, London, New-York*, 333p.
- Biely A., Rakus M., Robinson P. et Salaj J., 1972.** Essai de corrélation des formations miocènes au Sud de la dorsale tunisienne. *Notes du Service Géologique de Tunisie*, **38**, 73-92.

- Bonnot-Courtois C., 1981.** Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay, France*, 285 p.
- Bonte A. & Debrabant P., 1973.** Étude géochimique de l'argile résiduelle de la craie. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **XCIII**, 2, 95-115.
- Bonte A., 1971.** Poches de dissolution et argile résiduelle. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **XCI**, 1, 39-46.
- Bouaziz S., Barrier E., Soussi M. & Zouari H. (2002).** Tectonic evolution of the northern African margin in Tunisia from paleostress data and sedimentary record. *Tectonophysics*, **357**, 227-253.
- Boukaert J., Conil R., Delmer A., Groessens E., Mortelmans G., Pirlet H., Streel M. & Thorez J., 1971.** Aperçu géologique des formations du Carbonifère belge. *Service Géologique de Belgique, Professional Paper n°2*, 85p.
- Boutib L. & Zargouni F., 1998.** Disposition et géométrie des plis de l'Atlas centro-méridional de Tunisie : découpage et cisaillement en lanières tectoniques. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **326**, 261-265.
- Brindley G.W. & Brown G., 1980.** Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society Monograph* **5**, Mineralogical Society, London, 495p.
- Brindley G.W., Robinson K. & Goodyear J., 1948.** Effects of temperature and pressure on the transition from halloysite to metahalloysite. *Mineralogical Society*, volume **28**, n°203, 423-428.
- Brouard E., 1992.** Étude des cryptokarsts tertiaires de la Forêt de Bessède (Périgord, France) et de l'Entre Sambre et Meuse (Belgique) : lithologie, géochimie, néogène et évolution des systèmes karstiques. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 270 p.
- Bruyère D., De Putter Th., Perruchot A. & Dupuis C., 2003.** Neogenesis of halloysite in cryptokarstic environments (Beez, Belgium): chemical modeling. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p.48.
- Bruyère D., Dupuis C., Perruchot A. & De Putter Th., 2002.** Les remplissages des poches karstiques de Beez (Namur, Belgique), *19<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, 9-12 avril 2002, Nantes (France)*, résumé p. 77.
- Burrollet P.F., 1999.** Conglomérats mio-pliocènes en Tunisie. *7<sup>ème</sup> Congrès Français de Sédimentologie, Livre des résumés, Publications de l'ASF, Paris*, n°**33**, p.51.
- Burrollet P.F., 1956.** Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie Centrale. *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, **18**, 350p.
- Calembert L. & Van Leckwijck W., 1941.** Sur les phénomènes de dissolution au contact des terrains viséens et namuriens dans la région de Samson. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **65**, B41-B46.

- Carson C.D., Fanning D.S & Dixon J.B., 1982.** Alfisols and ultisols with acid sulfate weathering features in Texas. *In*: Kittrick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (eds), Acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin*, Special Publication **10**, 127-146.
- Cassignol, C. & Gillot, P.Y., 1982.** Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. *In* : Odin G.S. (Editor), Numerical Dating in Stratigraphy volume 1. *John Wiley and Sons, New-York*, 159-179.
- Cesàro G., 1897.** Description des minéraux phosphatés, carbonatés et sulfatés du sol belge. *Mémoires de l'Académie Royale de Belgique*, in 4°, **53**, 136 p.
- Charlet J.-M., Ndziba M. & Quinif Y., 1985.** Les anomalies radiométriques du V3c supérieur du bassin de Dinant. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **108**, 387-399.
- Chihi L., 1984.** Etude tectonique et microtectonique du graben de Kasserine (Tunisie centrale) et des structures voisines : Jebel Selloun et Jebel Maargaba. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud, France*, 116 p.
- Churchman G.J., 2003.** Water: a necessary and sufficient condition for the formation of halloysite rather than kaolinite. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 66-67.
- Churchman G.J., Whitton J.S., Claridge G.G.C. & Theng B.K.G., 1984.** Intercalation method using formamide differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **32**, n° 4, 241-248.
- Cílek, V., Bosá, P., Melka, K., Žák, K., Langrová, A. & Osborne, A., 1998.** Mineralogické výzkumy v ochtinské aragonitové jeskyni. Aragonit 3 - Journal of the management of Slovak caves, 7-12.
- Clarke F.W., 1924.** The data of geochemistry. *United States Geological Survey, Bulletin 770, Washington Government Printing Office*, p. 551.
- Cornu F., 1909.** Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, **4**, 89.
- Davreux X., 1833.** Éssai sur la constitution géognosique de la province de Liège. *Mémoire de l'Académie Royale de Belgique*, cour in 4, **9**.
- De Magnée, I., 1967.** Contribution à l'étude génétique des gisements belges de plomb, zinc, et barytine. *In* : Brown J.S. (ed). Genesis of stratiform Lead-Zinc-Barite-Fluorite deposits. *Economic Geology Monograph* **3**, 255-266.
- De Putter T., Decrée S. & Yans J., (soumis).** Uraninite stability within alkaline clay porewater (Belgian project), and natural analogue of uraninite preservation in argillaceous media. *Journal of Geochemical Exploration*.
- De Putter T., André L., Bernard A., Dupuis C., Jedwab J., Nicaise D. & Perruchot A., 2002.** Trace element (Th, U, Pb, REE) behaviour in a cryptokarstic halloysite and kaolinite deposit from Southern Belgium: importance of "accessory" mineral formation for radioactive pollutant trapping. *Applied Geochemistry*, **17**, 1313-1328.

- De Putter T., Bernard A., Perruchot A., Nicaise D. & Dupuis C., 2000.** Low-temperature acid weathering in Newhaven, Sussex, United Kingdom, and its implication to theoretical modeling in radioactive waste-disposal sites. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 2, 238-246.
- De Putter T., Charlet J.M. & Quinif Y., 1999.** REE, Y and U concentration at the fluid-iron oxide interface at late Cenozoic cryptodolines from Southern Belgium. *Chemical Geology*, **153**, 139-150.
- De Putter T., André L., Bernard A., Charlet J.-M., Dupuis C., Jedwab J., Nicaise D., Perruchot A. & Quinif Y., 1997.** Géologie et altération de surface, analogies naturelles et archéologiques. *Organisme National des Déchets Radioactifs et des Matières Fissiles Enrichies (ONDRAF), Bruxelles*, 141p.
- De Putter T., 1995.** Etude sédimentologique de la Grande brèche viséenne ("V3a") du bassin de Namur-Dinant. *Mémoire pour servir à l'Explication des Cartes Géologiques et Minières de la Belgique*, **40**, 272p.
- Dejonghe, L., 1998.** Zinc-lead deposits of Belgium. *Ore Geology Review*, **12**, 329-354.
- Delmer A., 1913.** La question du minerai de fer en Belgique. *Annales des Mines de Belgique*, tome XVIII, 1ère livraison, 325-448.
- Demoulin A., 1987.** Les sables oligocènes du plateau des Hautes Fagnes : une synthèse. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, tome 96, **1**, 81-90.
- Diamond S. & Bloor J.W., 1970.** Globular cluster microstructure of endellite (hydrated halloysite) from Bedford, Indiana. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 309-312.
- Digna A., 198?.** Découverte d'une occurrence d'apatite-halloysite à Beez.
- Dlala M., 2002.** Les manifestations tectono-sédimentaires d'âge Campanien-Maastrichtien en Tunisie : implications sur l'évolution géodynamique de la marge Nord-Africaine. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **334**, 135-140.
- D'Omalius D'Halloy J.B.J., 1842.** Coup d'oeil sur la géologie de la Belgique. *Hayez, Bruxelles*, 132 p.
- D'Omalius D'Halloy J.B.J., 1841.** Notice sur le gisement et l'origine des dépôts de minerais, d'argile, de sable et de phtanite du Condros (Belgique). *Bulletin de la Société Géologique de France*, **12**, série 1, 242-251.
- Dumont A., 1838.** Notice sur une nouvelle espèce de phosphate ferrique. *Bulletin de l'Académie Royale de Bruxelles*, **5**, 296.
- Dupuis C., Gaied M.E., Zagrani M.F., Heemskerk J. & Robazynski F., 2003.** Caractérisation et essai de valorisation de l'halloysite d'Ain Khemouda (Tunisie Centrale). *Revue de la Société de l'Industrie Minérale, Les Techniques*, n°19, 40-49.

- Edis R., Cao L., Cashion J., Klessa D.A., Koppi J.A., Murakami T., Nightingale T., Payne T., Snelling A., Yanase N., 1992.** Chemistry and mineralogy of rocks and soil. *Alligator Rivers Analogue Project*, **8**, 255p.
- El Ghali A., Bobier C. & Ben Ayed N., 2003.** Rôle du système de failles E-W dans l'évolution géodynamique de l'avant-pays de la chaîne alpine de Tunisie. Exemple de l'accident de Sbiba-Chérichira en Tunisie centrale. *Bulletin de la Société Géologique de France*, tome 174, n°4, pp. 373-381.
- Ertus R., 1990.** Les néoformations d'hallowysite dans les cryptokarsts oligo-miocènes de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Belgique). Approche sédimentologique, pétrographique et minéralogique. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 177 p.
- Farmer V. C., 1974.** The layer silicates. In: Farmer V. C. The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society Monograph* **4**, Mineralogical Society, London, 331-363.
- Fleischer M., Cabri L.J., Chao G.Y. & Pabst A., 1980.** New minerals names. *American Mineralogist*, **65**, 808-814.
- Fournié D., 1978.** Nomenclature lithostratigraphique des séries du Crétacé supérieur au Tertiaire de Tunisie. *Bulletin du Centre de Recherche et Exploration-Production d'Elf-Aquitaine*, **2**, 1, 97-148.
- Fransolet A.M. & Bourguignon P., 1975.** Données nouvelles sur la fraipontite de Moresnet (Belgique). *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, **98**, 235-244.
- Fransolet A-M., 1979.** Occurrences de lithiophorite, nsutite et cryptomélane dans le massif de Stavelot, Belgique. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **102**, 303-312.
- Fuchs Y., 1973.** Sur les relations entre émergence et concentration métallifère (quelques exemples tunisiens). *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, n°26 *Livre Jubilaire Marcel Solignac*, 479-509.
- Garrels R.M. & Thompson M.E., 1960.** Oxidation of pyrite in iron sulfate solutions. *American Journal of Science*, Bradley volume, volume **258A**, 57-67.
- Gastuche M.C., Fripiat J.J. & De Kimpe C., 1961.** La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. I – Aspect colloïdal. Genèse et synthèse des argiles. *Colloque CNRS*, n°105, 57-65.
- Gillot P.Y. & Cornette Y., 1986.** The Cassinot technique for potassium-argon dating, precision and accuracy: examples from late Pleistocene to recent volcanics from southern Italy. *Chemical Geology*, **59**, 205-222.
- Goldschmidt V.M., 1954.** Geochemistry. *Clarendon Press, Oxford*, 2 tomes, 730 p.
- Guendon J.L., 1981.** Le paléokarst du Coulon. Sédimentation et altération d'une série détritico-siliceuse sur substratum carbonaté, karstification sous couverture, accumulation de gibbsite. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université d'Aix-Marseille, France*, 190 p.

- Guillet B., Souchier B., 1979.** Les oxyhydroxydes amorphes et cristallins dans les sols (fer, aluminium, manganèse, silicium). In Bonneau M., Souchier B., Pédologie, 2. Constituants et propriétés du sol. *Masson, Paris, New York Barcelone, Milan*, 16-37.
- Gulinck M., 1966.** Sur le caractère marin de certains sables des poches karstiques du Condroz. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, tome **75**, 348-349.
- Hance L., 1979.** Description de deux nouvelles coupes dans le molinacien (v1-v2) des environs de Namur. *Service Géologique de Belgique, Professional Paper*, **165**, 20p.
- Haskin L.A., Frey F.A., Schmitt R.A. & Smith R.H., 1966.** Meteoric, solar and terrestrial RE distribution. *Physics and chemistry of the Earth*, **7**, Pergamon Press, 167-321.
- Hatert F., Deliens M., Fransolet A.M. & Van Der Meersche E., 2002.** Les minéraux de Belgique, 2<sup>ème</sup> édition. *Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Bruxelles*, 304 p.
- Hem J.D., 1978.** Redox processes at surface of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chemical Geology*, **21**, 199-218.
- Herbert R.B., 1997.** Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 261-273.
- Higgs K., Clayton G. & Keegan J.B., 1988.** Stratigraphic and systematic palynology of the Tournaisian rocks of Ireland. *Geological Survey of Ireland, Special Paper*, **7**, p. 93.
- Holtzapffel T., 1985.** Les minéraux argileux, préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Publications de la Société Géologique du Nord*, n° 12, 136p.
- Jamoussi F., 2001.** Les argiles de Tunisie : étude minéralogique, géochimique, géotechnique et utilisations industrielles. *Thèse d'État de l'Université Tunis El Manar, Tunisie*, 437 p.
- Jige M., Kitagawa R., Zaykov V., Sinyakovskawa I. & Udachin V., 2003.** Surface microphotographies of pyrophyllite and sudoite in the veins occurred in the Berezovsk gold deposit, South Urals, Russia. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 140.
- Jorissen A., 1879.** Sur la présence de l'arsenic et du vanadium dans la delvauxite de la carrière Horion à Visé. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **6**, 39
- Joussein E., Petit S., Delvaux B. & Righi D., 2003.** Formamide treatment of halloysite : revelation of several behaviours. *Euroclay 22-26 juin 2003, Modena (Italie)*, résumé p. 144.
- Jurkovic I., 1968.** Gisements de calamine ferrugineuse du plateau de Bled Zelfane, *Rapport inédit, O.N.M., Tunis*.
- Koppi J.A., Edis R., Field J.D., Geering H.R., Klessa D.A. & Cockane D.J.H., 1996.** Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongara, Northern Territory, Australia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**, **10**, 1695-1707.
- Lacroix A., 1910.** Minéralogie de la France et de ses colonies : description physique et chimique des minéraux, étude des conditions géologiques. *Librairie Polytechnique, Paris*, tome **IV**, 923p.



- Langmuir D. & Herman J.S., 1980.** The mobility of thorium in natural waters at low temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **44**, 1753-1766.
- Langmuir D., 1978.** Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42**, 547-569.
- Legett G.E., 1978.** Interactions of monomeric silicic acid with copper and zinc and chemical changes of precipitates with aging. *Soil Science Society of America Journal*, **42**, 262-268.
- Leriche M., 1925.** Les terrains wealdiens et les terrains tertiaires de l'Ardenne française. L'Ardenne pendant l'ère tertiaire. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, tome **XXXV**, 68-81.
- Liu X., Byrne R.H. & Schijf J., 1997.** Comparative coprecipitation of phosphate and arsenate with yttrium and the rare earth: the influence of solution complexation. *Journal of Solution Chemistry*, **26**, 1187-1198.
- Lowson R.T., 1982.** Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, **82**, 5, 461-493.
- McKelvey V.E., 1956.** Uranium in phosphate rock. *U.S. Geologic Survey Professional Paper*, **300**, p. 480.
- McLennan S.M., 1989.** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *In* : Lipin B. R. and McKay G. A. (éditeurs), Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, **21**, 169-200.
- Melka, A. & Čilek, V., 2000.** Recent allophane coatings from the karst and pseudokarst caves. *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk*, Volume **28-29**, 19-26.
- Mouele F., Henocque O., Feraud G., Grandin G. & Colin F., 2001.** Petrological evolution of the cryptomelane rich deposit at Serra do Navio, Brazil. *EUG XI, april 8-12 2001*, Abstract p.596.
- Munsell Color Chart, 1994.** Munsell Soil Color Charts, Kollmorgen Instruments Corporation, New York.
- Murphy C. P., 1986.** Thin section preparation of soils and sediments. *A B Academic Publishers, Berkhamsted UK*, 149p.
- Murray H.H., 1988.** Kaolin minerals: their genesis and occurrences. *In*: Bailey S.W. (Ed.), Hydrous phyllosilicates. *Mineralogical Society of America*, 67-90.
- Nagasawa K. & Miyazaki S., 1975.** Mineralogical properties of halloysite as related to its genesis. *Proceedings of the International Clay Conference, Applied Publishing Ltd, Wilmette, Illinois, USA*, 257-265.
- Naili S. & Zarai N., 2002.** Géologie et minéralogie des phosphates Tunisiens. *Actes de l'Ecole Franco-Maghrébine sur les Phosphates et les Composés du Phosphore, 9-11 mars 2002, Monastir, Tunisie*, 24-33.

- Nance W.B. & Taylor S.R., 1976.** Rare earth element patterns and crustal evolution : I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **40**, 1539-1551.
- Ndziba M., 1980.** Étude géologique et radiométrique de la région de Bioul (Province de Namur) Belgique. *Mémoire de DEA de l'Université des Sciences et Techniques de Lille*, 54 p.
- Nicaise D., 1998.** L'halloysite des cryptokarsts de l'Entre-Sambre-et-Meuse (Belgique) : synthèse géologique, minéralogique et géochimique. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris Sud-Orsay (France) et de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique)*, 162 p.
- Nicaise D., De Putter T., André L., Jedwab J. & Dupuis C., 1996.** Néof ormation de phosphates nanométriques de terres rares en altération acide de basse température : implications pour le piégeage des terres rares, de l'uranium et du thorium. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, **323**, 113-120.
- Nordstrom D.K., 1982.** Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *In: Kittrick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (eds), Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, Special Publication 10*, 37-55.
- Odin G.S., 1994.** Geological time scale. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, **318**, 59-71.
- Odin G.S. & Matter A., 1981.** De glauconarium origine. *Sedimentology*, **28**, 611-641.
- Pagel M., 1990.** Le Permien et la métallogénie de l'uranium. *Chronique de la Recherche Minière*, **499**, 57-68.
- Pantone Inc., 1991.** Pantone process color system guide. Euroscale Edition, 351p.
- Parham W.E., 1969a.** Formation of halloysite from feldspar. Low temperature, artificial weathering versus natural weathering. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 13-22.
- Parham W.E., 1969b.** Halloysite-rich tropical weathering product of Hong-Kong. *In Proceedings of International Clay Conference of Tokyo, volume 1*, 393-402.
- Parker T.W., 1969.** A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **8**, 135-141.
- Perruchot A., Dupuis C., De Putter t., Nicaise D. & Arbey F., 2001.** Paragenèses silico-alumineuses précoces d'âge Quaternaire en contexte cryptokarstique (Haute-Normandie, France) ; implications pour l'argilogenèse. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, **332**, 315-322.
- Perruchot A., Dupuis C., Brouard E., Nicaise D. & Ertus R., 1997.** L'halloysite karstique : comparaison des gisements types de Wallonie (Belgique) et du Périgord (France). *Clay Minerals*, **32**, 271-287.
- Perseil E.A., 1972.** Quelques précisions sur la "lithiophorite" et "l'asbolite". *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série D*, **275**, 1019-1021.

- Philip H., Andrieux J., Dlala M., Chihi L. & Ben Ayed N., 1986.** Evolution tectonique mio-plio-quadernaire du fossé de Kasserine (Tunisie Centrale) : implications sur l'évolution géodynamique récente de la Tunisie. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 8, t. II, n°4, 559-568.
- Piper D.Z., 1974.** Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chemical Geology*, 14, 285-304.
- Piqué A., Tricart P., Guiraud R., Laville E., Bouaziz S., Amrhar M. & Ait Ouali R., 2002.** The Mesozoic-Cenozoic Atlas belt (North Africa) : an overview. *Geodinamica Acta*, 15, 185-208.
- Pirlet H., 1964.** La sédimentation rythmique de la partie inférieure du V3a dans le bassin de Namur ; les relations entre le Dinantien et le Namurien de Namèche à Moha. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 86, b461-b468.
- Playford G., 1963.** Lower Carboniferous microfloras of Spitsbergen. Part two. *Palaeontology*, 5, pp. 619-678.
- Quantin C., Becquer T. & Berthelin J., 2001.** Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia ferrasols. *Comptes-Rendus de Geoscience*, 334, 273-278.
- Quinif Y. & Charlet J.M., 1985.** Un événement géochimique du Viséen supérieur dans le bassin d'Anhée et ses anomalies radioactives. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 108, 377-385.
- Raoult J.F. & Meilliez F., 1986.** Commentaires sur la coupe structurale de l'Ardenne selon le méridien de Dinant. *Annales de la Société Géologique du Nord*, 97-109.
- Richert J.P., 1971.** Mise en évidence de quatre phases tectoniques successives en Tunisie. *Notes du Service Géologique de Tunisie*, 34, 115-125.
- Rivière M., Rautureau M., Besson G., Steinberg M. & Amouri M., 1985.** Complémentarité des rayons X et de la microscopie électronique pour la détermination des diverses phases d'un argile zincifère. *Clay Minerals*, 20, 53-67.
- Robaszynski & Dupuis C., 1983.** Belgique. *Guides Géologiques Régionaux*. Masson, Paris, New York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo, 204 p.
- Routhier P., 1963.** Les gisements métallifères : géologie et principes de recherche, Tome 1. Masson, Paris, 875 p.
- Rouvier H., 1977.** Géologie de l'extrême Nord-Tunisien : tectoniques et paléogéographies superposées à l'extrémité orientale de la chaîne Nord-Maghrébine. *Thèse es-Sciences de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France*, 215 p.
- Sainfeld P., 1952.** Les gîtes plombo-zincifères de Tunisie. *Annales des Mines et de la Géologie, Tunis*, n°9, 285 p.
- Schiedt U. & Reinwein H., 1952.** Zur infrarotspektroskopie von aminosäuren. *Zeitung Naturforsch*, 7b, 270-277.

- Schwertmann, U., 1964.** Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitung Pflanzenernährung, Düngung Bodenkunde*, **105**, 194–202.
- Siffert B., 1962.** Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. *Memoire du Service de la Carte Géologique d'Alsace-Lorraine*, **21**, 86 p.
- Smith A.H.V. & Butterworth, M.A., 1967.** Miospores in coal seams of the carboniferous of Great Britain. *Special papers in palaeontology, n° 1, The Palaeontological Association, London*, 324 pp.
- Somers Y., 1972.** Révision du genre *Lycospora* Schopf (Wilson & Bentall). In: Alpern B. & Neves R. (Editeurs). Les Spores - Microfossiles Organiques Paléozoïques. *Commission Internationale de Microflore du Paléozoïque, Paris*, **5**, 1-110.
- Soyer J., 1978.** Les sables tertiaires de l'Entre-Sambre-et-Meuse condruzien. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, tome **101**, 93-100.
- Soyer J., 1972.** Sédimentologie des sables tertiaires de l'Entre-Sambre-et-Meuse condruzien. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Catholique de Louvain, Belgique*, 3 volumes, 254 p.
- Stainier M.X., 1901.** Carte Géologique de Namur-Champion 144. *Commission Géologique de Belgique, Institut Cartographique Militaire*.
- Steinberg M., Rautureau M. & Rivière M., 1985.** Analysis of zinciferous clays from Central Tunisia using a scanning transmission electron microscope (STEM). *Chemical Geology*, **48**, 157-164.
- Steiger R.H. & Jaeger E., 1977.** Subcommittee of geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letter*, **36**, 359-362.
- Stimson M. M. & O'Donnell M. J., 1952.** The infrared and ultraviolet spectra of cystine and isocystine in the solid state. *Journal of American Chemical Society*, **74**, 1805-1808.
- Swineford A., McNeal J.D. & Crumpton C.F., 1953.** Hydrated halloysite in Blue Hill shale. In : Swineford A. & Plummer N. (ed), Proceedings of the second national conference on clays and clay minerals, Columbia Missouri, *Clays and Clay Minerals*, 158-170.
- Taylor S.R. & McLennan S.M., 1985.** The continental crust : its composition and evolution. *Blackwell, Oxford*, 312p.
- Tazaki K., 1981.** Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes. Morphology and composition of halloysite. *Proceedings of the International Clay Conference, Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **35**, 573-584.
- Tiller K. & Pickering J., 1974.** The synthesis of zinc silicates at 20°C and atmospheric pressure. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 409-416.
- Trolard F., Bilong P., Guillet B. & Herbillon A.J., 1990.** Halloysite – Kaolinite – Gibbsite – Boehmite : a thermodynamical modelisation of equilibria as function of water and dissolved

- silica activities. *Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation, 2<sup>nd</sup> International Symposium, July, 2-8, 1990, Aix en Provence, France*, 294-297.
- Van Breemen N., 1982.** Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains. In: Kittrick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (eds), Acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, Special Publication 10*, 95-108.
- Van Den Broeck E. & Rutot A., 1888.** De l'extension des sédiments tongriens sur les plateaux du Condroz et de l'Ardenne et du rôle géologique des vallées d'effondrement dans les régions à zones calcaires de la Haute-Belgique. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, **2**, 9-25.
- Van Der Marel H.W. & Beutelspacher H., 1976.** Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. *Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York*, 396p.
- Van Leckwijck W., Stockmans F. & Willière Y., 1955.** Sur l'âge, la flore et la faune des formations namuriennes affaissées dans les poches de dissolution du viséen de la région de Samson (Meuse namuroise). *Publication de Association pour l'Étude de la Paléontologie et la Stratigraphie Houillères, Bruxelles*, n°21 hors-série, p266-284.
- Van Leckwyck W., Demanet F., Willière Y. & Chaudoir H., 1952.** Etude géologique du gisement houiller d'Andenne-Huy, le Namurien dans le bassin d'Andenne. *Association pour l'Étude de la Paléontologie et la Stratigraphie Houillères, Bruxelles*, Publication n°11, 107p.
- Van Tassel R., 1959a.** Autunite, apatite, delvauxite, évansite et fluellite de la région de Visé. *Bulletin de la Société Belge de Géologie de Paléontologie et d'Hydrologie*, tome **LXVIII**, fascicule **2**, 226-251.
- Van Tassel R., 1959b.** Allophane-évangite de Blaton. *Bulletin de la Société Belge de Géologie de Paléontologie et d'Hydrologie*, tome **LXIII**, fascicule **1**, 47-49.
- Vasconcelos P.M., 1999.** K-AR and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology of weathering processes. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **27**, 183-229.
- Vasconcelos P.M., Renne P.R., Brimhall G.H. & Becker T.A., 1994.** Direct dating of weathering phenomena by  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. *Geodinamica Cosmochimica Acta*, **58**, 6, 1635-1665.
- Vasconcelos P.M., Becker T.A., Renne P.R. & Brimhall G.H., 1992.** Age and duration of weathering by  $^{40}\text{K}$ - $^{40}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  analysis of potassium-manganese oxides. *Science*, **258**, 451-455.
- Velde B., 1977.** Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. *Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **21**, 218 p.
- Wada K., 1982.** Amorphous clay minerals: chemical composition, crystalline state, synthesis and surface properties. In : Van Olphen H., Veniale F. (Editeurs), *Proceedings of the International Clay Conference (Bologna)*, *Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **35**, 385-398.
- Wada K., 1979.** Structural formulas of allophanes. In : Mortland M.M., Farmer V.C. (Editeurs), *Proceedings of the International Clay Conference (Oxford)*, *Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, **27**, 537-545.

- Watchman A.L. & Twindale C.R., 2002.** Relative and "absolute" dating of land surfaces. *Earth-Science Review*, **58**, 1-49.
- Wedepohl K.H., Correns C.W., Shaw D.M., Turekian K.K. & Zeman J., 1970.** Handbook of Geochemistry II-2. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York*.
- Wood S.A., 1990a.** The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and Yttrium. 2. Theoretical predictions of speciations in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, **88**, 99-125.
- Wood S.A., 1990b.** The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and Yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, **82**, 159-186.
- Yans J., 2003.** Chronologie des sédiments kaoliniques à faciès wealdien (Barrémien moyen à Albien supérieur ; Bassin de Mons) et de la saprolite polyphasée (Crétacé inférieur et Miocène inférieur) de la Haute-Lesse (Belgique). Implications géodynamiques et paléoclimatiques. *Thèse de Doctorat en Sciences de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique) et de l'Université Paris Sud-Orsay (France)*, 2 volumes, 316 p + 177 figures.

# Table des matières

AVANT-PROPOS.....	1
RESUME.....	4
ABSTRACT .....	5
RESUME EN ARABE.....	6
INTRODUCTION .....	7
<b>CHAPITRE I : ÉCHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES .....</b>	<b>10</b>
1 Campagnes de terrain .....	11
2 Échantillonnage - Induration .....	11
3 Observations en microscopie .....	13
3.1 Microscopie optique.....	13
3.2 Microscopie Électronique à Balayage .....	13
3.3 Microscopie Electronique à Transmission.....	14
3.4 Microscopie à force atomique.....	14
3.5 Analyse d'image.....	16
3.5.1 Traitements préliminaires.....	16
3.5.2 Analyses qualitative et quantitative .....	16
4 Distribution granulométrique .....	17
5 Déterminations minéralogiques.....	17
5.1 Diffraction des Rayons X.....	17
5.2 Spectroscopie infrarouge (IR).....	18
6 Analyses chimiques.....	19
6.1 Analyses des roches totales .....	19
6.1.1 par spectrométrie d'émission (ICP-AES) et spectrométrie de masse (ICP-MS) .....	19
6.1.2 par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).....	20
6.2 Analyses ponctuelles et cartographie chimique (EDS) .....	20
6.3 Attaques chimiques sélectives .....	20
7 Détermination de l'âge des formations géologiques.....	21
7.1 Datation relative par palynostratigraphie .....	21
7.2 Radiochronologie par la méthode K-Ar.....	21
8 Modélisation thermodynamique.....	23
9 Modélisation tectonique .....	23
Références bibliographiques .....	24



## CHAPITRE II : ÉTUDE DU SITE DE BEEZ (NAMUR, BELGIQUE)..... 26

1 Contexte géologique et paléogéographique des bassins de Namur-Dinant .....	27
1.1 Cadre régional .....	27
1.2 Évolution paléogéographique .....	29
1.2.1 Sédimentation varisque.....	29
1.2.2 Sédimentation post-varisque.....	29
1.3 Cadre local.....	30
2 Présentation de la carrière de Beez .....	33
2.1 Présentation générale .....	33
2.2 La couverture sédimentaire locale.....	36
2.3 Les filons .....	37
2.4 Les remplissages karstiques .....	38
2.4.1 La brèche .....	38
2.4.2 Les pélites .....	39
2.4.3 Les sables.....	42
2.5 Les minéraux néoformés.....	43
2.6 Indices de réactivation quaternaire des karsts .....	44
2.7 Synthèse des observations de terrain .....	46
3 Observations pétrographiques .....	49
3.1 Calcaire encaissant (V2b).....	49
3.2 Pélites namuriennes .....	51
3.3 Viséen supérieur (V3c) de Bioul.....	51
3.4 Couverture sableuse oligocène .....	51
3.5 Brèche de dissolution .....	52
3.6 Sables des remplissages karstiques.....	53
3.7 Placages de minéraux néoformés à l'interface encaissant/remplissage .....	54
3.7.1 Placage d'oxydes.....	54
3.7.2 Argilite blanche.....	55
4 Minéralogie .....	59
4.1 Calcaire encaissant .....	59
4.2 Pélites namuriennes .....	59
4.3 Viséen supérieur (V3c) de Bioul.....	59
4.4 Couverture sableuse oligocène .....	60
4.5 Brèche de dissolution .....	60
4.6 Filons de sulfures Fe-Pb-Zn.....	62
4.7 Placage d'oxydes .....	63
4.8 Argilite blanche.....	63
4.8.1 Argilite cohérente .....	63
4.8.2 Argilite pulvérulente .....	65
4.8.3 Faciès à globules noirs.....	66
4.8.4 Cristallinité de l'halloysite.....	67
4.9 Sables des remplissages karstiques.....	68
4.10 Limons des remplissages karstiques .....	68
5 Observations microscopiques.....	69
5.1 microfaciès des néoformations.....	69
5.1.1 Argilite blanche.....	69
5.1.2 Placages d'oxydes de fer.....	78

6 Analyses chimiques.....	83
6.1 Analyses chimiques de roches totales .....	83
6.2 Calcaires viséens.....	83
6.3 Pélites namuriennes .....	83
6.4 Niveaux du Viséen supérieur de Bioul .....	83
6.4.1 Glauconitite campanienne .....	84
6.4.2 Oxydes de fer des filons de sulfures Fe-Pb-Zn.....	84
6.4.3 Placages d'oxydes .....	84
6.4.4 Argilite blanche.....	85
6.4.5 Delvauxite et jarosite de la brèche .....	85
6.4.6 Les Terres Rares (TR).....	89
6.5 Analyses chimiques ponctuelles des minéraux néoformés .....	94
6.5.1 Argilite blanche.....	94
6.5.2 Placages d'oxydes .....	98
6.6 Attaques sélectives.....	104
7 Séquence de néogène .....	105
7.1 Placage d'oxydes .....	105
7.2 Argilite blanche.....	105
7.3 Néogènes de la brèche de dissolution .....	106
7.4 Séquence de néogène .....	106
7.5 Néogènes tardives .....	107
8 Processus et modélisation de l'altération.....	108
8.1 Sources d'acidité des fluides .....	108
8.2 Modélisation géochimique .....	109
8.2.1 Proposition d'un scénario .....	109
8.2.2 Modélisation géochimique.....	110
8.2.3 Validité du modèle .....	111
8.2.4 Discussion et perspectives .....	111
9 Discussion .....	113
9.1 Processus de formation de l'halloysite.....	113
9.2 Migration des éléments traces.....	114
9.2.1 Mobilité des Terres Rares.....	114
9.2.2 Mobilité du thorium et de l'uranium .....	117
Conclusion et perspectives .....	119
Références bibliographiques .....	121

### **CHAPITRE III : ÉTUDE DU SITE DE AÏN KHAMOUDA (KASSERINE, TUNISIE) ..... 127**

1 Contexte géologique.....	129
1.1 Cadre régional .....	129
1.2 Cadre local.....	130
2 Présentation du site de Aïn Khamouda .....	132
2.1 Situation et géométrie des poches karstiques.....	132
2.2 Remplissages karstiques et néogènes.....	136
2.2.1 Sables des remplissages.....	136
2.2.2 Géométrie des remplissages .....	136
2.2.3 Détail du contact entre calcaire encaissant et néogènes.....	138
2.3 Observations complémentaires .....	139

2.4 Synthèse des observations et implications concernant les processus karstiques.....	141
3 Étude de la fracturation .....	143
3.1 Analyse structurale.....	143
3.2 Discussion .....	145
4 Pétrologie .....	149
4.1 Protolites .....	149
4.1.1 Calcaire de la Formation Douleb.....	149
4.1.2 Grès de la Formation Béglia .....	149
4.2 Remplissages karstiques.....	150
4.2.1 Sable .....	150
4.2.2 Croûtes ferrugineuses .....	150
4.2.3 Argilite blanche.....	152
5 Minéralogie .....	153
6 Observations microscopiques.....	157
6.1 Grès de la Formation Béglia.....	157
6.2 Croûtes ferrugineuses .....	158
6.3 Argilite blanche.....	164
7 Analyses chimiques.....	168
7.1 Analyses chimiques de roches totales .....	168
7.1.1 Calcaire de la Formation Douleb.....	168
7.1.2 Grès de la Formation Béglia .....	172
7.1.3 Sables des remplissages karstiques.....	172
7.1.4 Néogènes .....	173
7.1.5 Rognons de silex .....	175
7.2 Analyses chimiques ponctuelles .....	175
7.2.1 Grès de la Formation Béglia .....	175
7.2.2 Croûtes ferrugineuses .....	176
7.3 Attaques sélectives.....	181
8 Séquence de néogène .....	182
9 Processus et modélisation de l'altération.....	183
9.1 Scénario d'altération et nature des fluides.....	183
9.2 Modélisation géochimique .....	184
9.3 Discussion autour du modèle .....	186
10 Discussion .....	188
10.1 Minéralisations.....	188
10.2 Migration des éléments traces.....	189
Références bibliographiques .....	192
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>195</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>200</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>213</b>
<b>TABLES DES ILLUSTRATIONS .....</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>224</b>

# Tables des illustrations

## Table des figures

Figure 1 – Schéma du dispositif utilisé pour l'imprégnation des échantillons par la résine. o : robinet ouvert. x : robinet fermé. ....	12
Figure 2 - Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.....	15
Figure 3 - Spectres de transmission de deux halloysites de référence, provenant de Belgique (Weillen) et de Nouvelle-Zélande (HNZ), et d'une kaolinite de référence (Kaolin d'Arvor). ....	19
Figure 4 - Schéma de désintégration du <sup>40</sup> K.....	22
Figure 5 – Carte géologique simplifiée de la Belgique et du Luxembourg. Le transect blanc indique la localisation de la coupe des synclinoria de Namur et Dinant présentée en Figure 6. ....	28
Figure 6 - Coupe structurale des synclinoria de Dinant et Namur selon le méridien de Dinant (d'après Raoult & Meilliez, 1986). h3-4 : Namuro-Westphalien (Houiller). h1-2 : Dinantien. d5-6 : Frasnien-Faménien. d4 : Givétien. d2d-3 : Couvinien (Eifélien) et Emsien <i>pp</i> . d2c : Emsien supérieur (Grès de Vireux). d2b : Siegénien <i>pp</i> . d2a : Siegénien inférieur (Grès d'Anor). d1 : Gédinien (à sa base Formation de Fépin, conglomératique <i>pp</i> ). A, B, C... G : écaillés hypothétiques. ....	28
Figure 7 - Limites d'extension des différentes transgressions marines méso-cénozoïques ayant affecté la Belgique et le Luxembourg (d'après Ertus, 1990). Les synclinoria de Namur-Dinant sont affectés par les transgressions crétacée et oligocène.....	30
Figure 8 – Extrait de la carte géologique Namur-Champion N°144 (Stainier, 1901). ....	31
Figure 9 - Carte de Beez ; localisation de la carrière Gralex. bac : bac de décantation.....	33
Figure 10 – Vue générale de la carrière de Beez au début de l'étude (cliché du 14/07/2000). ....	34
Figure 11 – Log sédimentologique du calcaire viséen (Dinantien) de la carrière de Beez d'après Hance (1979). ....	34
Figure 12 - Vue générale du promontoire montrant les "poches d'argiles" (=poches karstiques) au début de l'étude (cliché du 14/07/2000). On aperçoit en haut du front de taille les sables jaunes (*) formant la couverture sédimentaire discordante locale. ....	35
Figure 13 - Cryptokarst en "doigt de gant" dans le calcaire Dinantien. Les roches du remplissage karstique ont été dégagés lors de l'exploitation de la carrière. B : vue des placages d'oxydes de fer décrits ci-après au paragraphe 2.5). ....	35
Figure 14 – A gauche : photographie d'un échantillon de glauconitite. A droite : microphotographies des deux faces d'une dent de squalé trouvée dans la fraction granulométrique comprise entre 200 et 400 µm. Cette dent est cependant trop émoussée pour envisager une quelconque détermination.....	36
Figure 15 - A : Vue générale d'un filon recoupant le calcaire dolomitique viséen. B : détail d'un autre filon en liaison avec une poche cryptokarstique. ....	38
Figure 16 - Vue du cryptokarst B31 à remplissage de type (2) (25/09/2003). Les alignements visibles au sein de la brèche soulignent des repères stratigraphiques.....	39
Figure 17 - Log sédimentologique de la coupe B16 réalisée horizontalement à travers une poche karstique à remplissage de type (2) située en haut promontoire (10/12/2000). ....	40
Figure 18 - Microphotographies des miospores des pélites de Beez. A, B : <i>Densosporites spitsbergensis</i> . C, D : <i>Lycospora pusilla</i> . E : <i>Savitrissporites nux</i> . F, G : <i>Schopfites</i> sp. H : <i>Densosporites annulatus</i> . ....	41
Figure 19 - Extensions verticales des différentes miospores observées dans les pélites. Les âges numériques utilisés sont extraits de Odin (1994). ....	41
Figure 20 - Vue générale de la poche cryptokarstique B21 à remplissage de type (3). ....	43
Figure 21 - Vue générale de la poche cryptokarstique B11 à remplissage de type (4). On aperçoit à l'arrière-plan les sables jaunes (*) formant la couverture sédimentaire locale sans continuité géométrique observable. ....	43
Figure 22 - Photographie (affleurement B10) et schéma synthétique de la position des placages de minéraux néoformés sur les parois des karsts. V2b : calcaire dolomitique encaissant. Ox : placage d'oxydes de fer. AB : argilite blanche. ....	44
Figure 23 - Implication des dépôts d'une terrasse alluviale de la Meuse lors d'une réactivation quaternaire du karst. Les masses néogénétiques sont fortement perturbées par le soutirage karstique. ....	45
Figure 24 – Schéma de réactivation quaternaire impliquant des limons de la Meuse (observation de Dossal, Dupuis & Perruchot datant de 1997). Les masses d'argilite blanche observées au sein des limons pourraient provenir du remaniement du niveau d'argilite primaire de l'interface encaissant/cryptokarst, par ailleurs observé en position normale en contrebas des limons en juillet 2000. ....	45

Figure 25 - Bloc diagramme interprétatif des cryptokarsts du promontoire de la carrière de Beez. Remplissage de type : (1) "brèche", (2) "brèche/pélites", (3) "brèche/sables" et (4) "sables".....	47
Figure 26 – Géométrie du substratum, du remplissage karstique et de la couverture. ....	48
Figure 27 - Microfaciès du calcaire V2b. A : calcaire bioclastique dolomitisé. B : oolites micritisées dans un calcaire dolomitisé. C : rare bioclaste préservé de la dolomitisation (article de crinoïde avec des rhomboèdres de dolomite dans le canal axial). D : rhomboèdres de dolomite et micrite. E : mattes microbiennes (cyanobactériennes). F : faciès à pellets micritiques (coprolithes <i>pp.</i> ). G : calcaire bioclastique non dolomitisé à articles de crinoïde, polypiers, algues et coquilles. H : calcaire comportant des veinules et amas d'oxydes de fer (Fe) ainsi que des grains de quartz formant parfois des lits siliceux (Si). ....	50
Figure 28 – Photographies de pélites : vue macroscopique d'une pélite zébrée de veines de quartz (A) et microfaciès plus ou moins gréseux (B et C). ....	51
Figure 29 - Granularité des sables de la couverture oligocène mesurée sur la fraction inférieure au millimètre débarrassée des argiles par cycles de lavage/décantation.....	52
Figure 30 – A : photographie de la brèche ( <i>cf</i> Figure 16 pour vue générale). B : photographie de masses jaunes pulvérulentes échantillonnées au sein de la brèche. ....	53
Figure 31 - Photographies de masses de delvauxite. A gauche : cassure mate. A droite : aspect lustré obtenu par frottement.....	53
Figure 32 – Comparaison de la granularité des sables des remplissages karstiques et des sables oligocènes constituant la couverture régionale. Courbes granulométriques du sable oligocène et de trois échantillons de sable prélevés dans des karsts à remplissage de type (3) "brèche-sables" (B15-20 et B92-6) et de type (4) "sables" (B11-12). ....	54
Figure 33 - Coupe d'un échantillon de placage d'oxydes induré au moyen de résine (position générale dans le karst présentée Figure 22). V2b : calcaire dolomitique encaissant. Ox : placage d'oxydes de fer. AB : argilite blanche. (1) et (2) : <i>cf.</i> texte ci-avant.....	55
Figure 34 – Quelques exemples d'échantillons d'halloysite bleue.....	56
Figure 35 – Images en microscopie optique d'échantillons d'halloysite massive. 1,2 : Tubes d'halloysite perpendiculaires aux parois de fissures séparant des sphéroïdes. ....	56
Figure 36 - Vues générale et détaillée de globules noirs formant des veines au sein de l'halloysite. ....	57
Figure 37 - "Cocard", formée d'un cœur blanc et d'une périphérie bleutée, échantillonnée dans les limons impliqués en bordure de karst lors d'une réactivation quaternaire. On note la présence de globules noirs dans le cœur blanc. ....	58
Figure 38 - Diffractogramme de roche totale d'un nodule phosphaté de Bioul. Les valeurs en angströms des réflexions $d_{hkl}$ sont indiquées au dessus de la courbe. ....	60
Figure 39 – Diffractogrammes sur roche totale d'échantillons de delvauxite prélevés au sein de la brèche et raies principales des diffractogrammes de référence de la strengite (fiche ASTM 15-513), de la vivianite (fiche ASTM 3-70) et de la diadochite (fiche ASTM 12-209). Les valeurs en angströms des réflexions $d_{hkl}$ sont indiquées au dessus des courbes. ....	61
Figure 40 - Diffractogramme sur roche totale d'un échantillon de masse jaune néoformée dans la brèche. Les valeurs en angströms des réflexions $d_{hkl}$ caractéristiques sont indiquées au dessus de la courbe. ....	62
Figure 41 - Minéralogie détaillée des placages d'oxydes. ....	63
Figure 42 - Diffractogrammes sur roche totale d'un échantillon d'halloysite à 7Å (B92-4) à l'état ambiant, après chauffage à 110°C et après traitement à la formamide en traits pleins. Spectre IR en pointillés. Les valeurs caractéristiques des réflexions $d_{hkl}$ et des bandes d'absorption sont indiquées respectivement en angströms et en $\text{cm}^{-1}$ . ....	64
Figure 43 - Diffractogrammes sur roche totale d'un échantillon d'halloysite à 10Å (B4-7.2) à l'état ambiant, après chauffage à 110°C et après traitement à la formamide en traits pleins. Spectre IR en pointillés. Les valeurs caractéristiques des réflexions $d_{hkl}$ et des bandes d'absorption sont indiquées respectivement en angströms et en $\text{cm}^{-1}$ . ....	65
Figure 44 - Diffractogrammes sur roche totale d'un échantillon d'halloysite/gibbsite (B15-15). Les valeurs en angströms des réflexions $d_{hkl}$ caractéristiques sont indiquées au dessus de la courbe. ....	66
Figure 45 – Diffractogramme sur roche totale de l'échantillon B10-4 correspondant à la masse halloysitique blanche et noire prélevée dans la poche B10 et localisée sur photo en Figure 33. Les valeurs en angströms des réflexions $d_{hkl}$ caractéristiques sont indiquées au dessus de la courbe. ....	66
Figure 46 - Indice de Parker d'échantillons d'halloysite de Beez et de quelques halloysites de référence. ....	67
Figure 47 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) de lames minces d'échantillon d'halloysite. A : faciès vermiforme. B : faciès vermiforme à droite et "en dentelles" à gauche. C : faciès "en dentelles" D : "dentelles" soulignant une fente de retrait (synérèse) au sein d'une masse d'halloysite. E : faciès "bréchiue" au centre de l'image. F : faciès dendritique. G : masse homogène à grande échelle. H :	

grains de quartz fragmentés (Qz) et quelques grains brillants en remplissage de porosité d'halloysite (H) vermiforme.....	70
Figure 48 - Variations de teintes en électrons rétrodiffusés des plages d'halloysite formant un "réseau" dans les échantillons à globules noirs. Les contrastes de cette image ont été accentués afin de faire ressortir ce "réseau".....	71
Figure 49 – Détail des zones claires et sombres du "réseau" d'halloysite. Plus la porosité est importante, plus l'halloysite apparaît sombre. Les sillons d'orientation NW-SE sont des artéfacts dus à la préparation de la lame mince.....	71
Figure 50 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) des globules noirs présents dans l'halloysite. A : alignement de globules. B : amas de globules présentant un bord franc correspondant à une surface de nucléation. C et D : détails des structures concentriques des globules. Certains globules sont incomplets. L'absence de cœur est vraisemblablement due à l'abrasion mécanique développée lors de la réalisation des lames minces.....	72
Figure 51 – Vues au MET d'un voile de lithiophorite présentant l'allure en "papier froissé". B : détail de l'image A permettant d'observer les plans cristallographiques au niveau des arêtes. ....	73
Figure 52 - Vues au MEB (électrons secondaires) de cassures fraîches d'échantillons d'halloysite. A : tubes parallèles entre eux vus de dessus. B : tubes visibles dans des fractures. C et D : tubes visibles dans une cavité. E et F : vues de détail. ....	74
Figure 53 – Vues au MET d'échantillons d'halloysite. A et B : microfaciès à tubes dominants. C : microfaciès à sphéroïdes dominants. D : Détail d'un sphéroïde. E : vue montrant les bords francs d'un copeau d'halloysite. F : coupe transversale au microtome soulignant la structure en copeau.....	75
Figure 54 - Synthèse d'images MET en champs clair de deux géométries cristallines d'un matériau homogène (l'épaisseur de matériel traversé étant ici le seul paramètre contrôlant le niveau de gris de l'image). L'épaisseur "e" est ici exagérée par rapport à l'épaisseur des feuillets d'halloysite.....	76
Figure 55 - Dimensions des copeaux d'halloysite de cinq échantillons de Beez.....	77
Figure 56 - Dimensions des sphérules d'halloysite de Beez.....	77
Figure 57 - Vue au MET de plaquettes de kaolinite observées dans les échantillons d'argilite blanche.....	78
Figure 58 – Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) des placages d'oxydes. A et B : cristaux aciculaires de goethite. C et D : cristaux de magnétite ? (vue générale et détail). E et F : globules de lithiophorite. G et H : veinules de grains de quartz et de plaquettes d'illite détritiques. Qz : quartz. Fe-ox : oxyde de fer. ....	79
Figure 59 – Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) de zones lenticulaires de goethite à moulages de cristaux de gypse et de dolomite. Ces zones se présentent en alternance avec des passées de grains de quartz et illite détritiques. On note la présence d'un globule en remplissage de la porosité en haut de l'image. Une image de détail de ce globule est présentée en Figure 58 (image F). Qz : quartz. ....	80
Figure 60 – Interprétation par analyse d'image d'une vue au MEB (électrons rétrodiffusés) du "réseau" de goethite. L'étude géométrique des cavités suggère des fantômes de dolomite (en rouge) et de gypse (en bleu). En rouge : fantômes de dolomite. En bleu : fantômes de gypse. dz : rhomboèdres de dolomite zonée. p : pinacoïdes de gypse. np : gypse en figure "nœud papillon" (deux lentilles accolées). ....	80
Figure 61 – Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) de minéraux accessoires. A et B : éventails dans les cavités du réseau de goethite (Fe-ox). C et D : placages continu tapissant la porosité résiduelle des masses halloysitiques. E et F : fin remplissage de la porosité par ces mêmes minéraux. H : halloysite.....	81
Figure 62 - Transect MEB en électrons rétrodiffusés d'un placage d'oxydes. Transect de 2 cm perpendiculaire aux structures.....	82
Figure 63 - Courbe de distribution des Terres Rares du calcaire viséen (V2b) normalisée aux shales PAAS.....	89
Figure 64 – Courbes de distribution des Terres Rares des niveaux viséens supérieur et namuriens normalisées aux shales PAAS. ....	90
Figure 65 - Courbe de distribution des Terres Rares de la glauconitite campanienne normalisée aux shales PAAS.....	90
Figure 66 - Courbes de distribution des Terres Rares des roches des filons sulfurés Fe-Pb-Zn normalisées aux shales PAAS. ....	91
Figure 67 - Courbes de distribution des Terres Rares des argilites blanches normalisées aux shales PAAS.....	91
Figure 68 - Courbes de distribution des Terres Rares des échantillons de placages d'oxydes normalisées aux shales PAAS. ....	92
Figure 69 – Courbes de distribution des Terres Rares normalisées aux shales PAAS.....	93
Figure 70 - Localisation de certains points d'analyses effectuées sur les masses halloysitiques reportées dans le Tableau 14. A : points d'analyse de la masse halloysitiques et d'une lamine claire. B : points d'analyse d'une lamine claire et d'une lamine sombre. C : point d'analyse d'un encroûtement. D : grain isolé au sein d'une masse d'halloysite. ....	97

Figure 71 – Cartographie élémentaire de globules noirs. Les gris les plus clairs correspondent aux teneurs les plus élevées. Localisation de deux points d'analyses reportées dans le Tableau 14.....	97
Figure 72 - Cartographie élémentaire d'un globule de manganèse (en haut à gauche) et de circonvolutions d'halloysite présentant localement des encroûtements de Mn. Les gris les plus clairs correspondent aux teneurs les plus élevées.....	98
Figure 73 – Localisation d'analyses ponctuelles effectuées sur les échantillons B10B (image A) et B10A (images B, C et D) sur des images MEB en électrons rétrodiffusés. Les analyses correspondantes sont reportées dans le Tableau 12. H : halloysite.....	101
Figure 74 - Images MEB en électrons rétrodiffusés de détails de la Figure 73 A. A : grains d'oxydes de fer automorphes (analyses B10B-3 et B10B-4). B : xénotime automorphe ou en enrobage d'un grain d'oxyde de fer automorphe (analyse B10B-5).....	101
Figure 75 – Comparaison des courbes de distribution des Terres Rares normalisées aux shales PAAS des zones riches en manganèse à Beez et à Koongarra (Australie) (données extraites du <i>Alligator Rivers Analogue Project</i> dans Edis <i>et al.</i> , 1992).....	103
Figure 76 - Essai de reconstitution de la séquence de néogénèse primaire dans les cryptokarsts de Beez.....	107
Figure 77 - Proposition d'un scénario d'altération à Beez. Les quantités indiquées sont celles utilisées dans le modèle GWB®.....	109
Figure 78 - Résultats interprétés de la modélisation géochimique à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench®. Les quantités de minéraux néoformés sont tracées en fonction du pH, <i>ie</i> en fonction du temps puisqu'il s'agit d'un processus de neutralisation des fluides acides.....	110
Figure 79 – Comparaison des courbes de distribution des Terres Rares des différentes sources potentielles (en pointillés ; Figure 69) avec les trois types de spectres des placages d'oxydes (en traits pleins ; Figure 68).....	116
Figure 80 - Carte géologique simplifiée de la Tunisie (Ben Ferjani <i>et al.</i> (1990) modifiée).....	130
Figure 81 - Carte géologique simplifiée de la région de Kasserine (d'après Dupuis <i>et al.</i> , 2003).....	131
Figure 82 - Log sédimentologique de la Formation Douleb dans la zone de Aïn Khamouda (d'après Amouri, 1977).....	133
Figure 83 - Carte géologique du site de Aïn Khamouda (Figure 81) d'après Dupuis <i>et al.</i> (2003).....	134
Figure 84 - Coupe synthétique du graben de l'oued Aïn Khamouda (d'après Amouri, 1977).....	134
Figure 85 - Vue générale du flanc nord du Jebel Semmama.....	135
Figure 86 - Géométries plus ou moins complexes des néogénèses.....	137
Figure 87 - Géométrie concentrique du remplissage au plafond de la poche 5.....	138
Figure 88 - Paroi calcaire présentant des formes de dissolution typiques des phénomènes karstiques.....	139
Figure 89 - Détail d'un contact local entre oxydes de fer néogénétiques et calcaire encaissant (poche 2).....	139
Figure 90 – Lit de rognons de silex visible au sein des néogénèses de la poche 7 en position quasi-stratigraphique. Ce lit de silex se suit sur une trentaine de mètres vers la droite à travers les néogénèses puis de nouveau dans l'encaissant carbonaté.....	140
Figure 91 - Autre exemple de lit de rognons de silex maintenu en position quasi-stratigraphique au sein des néogénèses en bordure de la poche 4 à l'entrée de la galerie sud. Deux échantillons de silex sont localisés sur cette figure pour la suite de l'étude (K4-5 et K4-6).....	141
Figure 92 - Écorché synthétisant les différentes observations de terrain.....	142
Figure 93 – Schéma conceptuel de l'altération karstique à Aïn Khamouda.....	142
Figure 94 - Présentation des paléotenseurs de contraintes sur la carte géologique simplifiée de Aïn Khamouda (carte géologique d'après Dupuis <i>et al.</i> , 2003).....	144
Figure 95 - Analyse microtectonique. A : Failles à composante normale principale, extension NE-SW. B : Failles à composante principale normale, extension WNW-ESE. C : Système unidirectionnel de failles dextres de direction principale N110. D : Joints minéralisés, rosace de direction. Projection stéréographique Schmidt inférieur.....	145
Figure 96 - Evolution des paléotenseurs de contraintes en Tunisie Centrale et dans la zone de Aïn Khamouda et période de minéralisation des joints tectonique à Aïn Khamouda. JT : joints tectoniques.....	147
Figure 97 - Images au microscope optique en lumière naturelle du calcaire encaissant (Formation Douleb). br : bryozoaire, f : foraminifère, m : madréporaire, om : oolite micritisée, sp : ciment sparitique.....	149
Figure 98 - Image d'une surface polie du grès jaune de la Formation tortonienne Béglia.....	149
Figure 99 - A : croûtes à oxydes de fer présentant des teintes allant du jaune au rouge (poche 5). B : niveau d'oxydes à empreintes de cristaux de gypse.....	150
Figure 100 - Echantillons d'oxydes de fer présentant des empreintes de cristaux centimétriques (poche 10).....	151
Figure 101 – A : géodes tapissées de cristaux millimétriques. B(1) : "tonnelets" sombres d'hémimorphite (Figure 106) (1). B(2) : cristaux globuleux translucides de calcite.....	152



Figure 102 - Poche 6. A : amygdales d'halloysite bleue au sein de l'argilite. B : vue de détail. C : fin rubanement de l'argilite. ....	152
Figure 103 - Échantillonnage de la croûte ferrugineuse du profil type de la poche 5. ....	153
Figure 104 - Composition minéralogique des échantillons du profil type de la poche 5. ....	154
Figure 105 - Diffractogramme sur roche totale d'argilite blanche prélevée dans la "mine" en poche 0 (échantillon KHM7). Les valeurs $d_{hkl}$ des réflexions caractéristiques sont indiquées en angströms au dessus de la courbe. ....	155
Figure 106 - Diffractogramme des minéralisations tapissant parfois les géodes des croûtes ferrugineuses (échantillon KHM4 prélevé dans la "mine" en poche 0) et raies caractéristiques de l'hémimorphite. ....	155
Figure 107 - Diffractogramme des minéraux zincifères tapissant les géodes des croûtes ferrugineuses (échantillon K7-1, poche 7). Les valeurs $d_{hkl}$ des réflexions caractéristiques sont indiquées en angströms au dessus de la courbe. ....	156
Figure 108 - Indice de Parker d'échantillons d'halloysite de Aïn Khamouda et de quelques halloysites de référence. ....	157
Figure 109 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) réalisées sur une lame mince polie du grès de Béglia échantillonné en contrebas de la poche 8 (Figure 85 B). Qz : grain de quartz détritique. s : auréole de silicification. Zr : zircon. ....	158
Figure 110 - Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) d'une coupe d'un échantillon de croûte ferrugineuse de la poche 5. ....	160
Figure 111 - Vues MEB (électrons rétrodiffusés) de coupes réalisées dans un échantillon de croûte ferrugineuse du profil type de la poche 5 (Figure 103). ....	161
Figure 112 - Vues MEB (électrons rétrodiffusés) de coupes réalisées dans un échantillon de croûte ferrugineuse du profil type de la poche 5 (Figure 103). ....	162
Figure 113 - Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) du niveau de crandallite localisé Figure 112 au sein des croûtes ferrugineuses. ....	163
Figure 114 - Vue MEB (électrons secondaires) de cristaux automorphes d'hémimorphite tapissant les géodes et les moulages de cristaux de gypse dans les oxydes de fer (Figure 101 et Figure 106). ....	163
Figure 115 - Vues MEB (électrons secondaires) de cassures fraîches d'argilite blanche. A et B : halloysite à microfaciès tubulaire. C et D : association d'halloysite tubulaire et de plaquettes zincifères (échantillon KHM7 provenant de la "mine", DRX Figure 105). ....	164
Figure 116 - Vues au MET d'échantillons d'halloysite de Aïn Khamouda. ....	165
Figure 117 - Images topographiques réalisées au microscope à force atomique (AFM). A : sphérules et "tubes" d'halloysite. B : "tubes" d'halloysite. ....	166
Figure 118 - Étude statistique de la dimension des copeaux d'halloysite de Aïn Khamouda. ....	166
Figure 119 - Étude statistique de la dimension des sphéroïdes d'halloysite de l'échantillon K6-4. ....	167
Figure 120 - Vues au MET d'échantillons d'halloysite. A et B : plaquettes de kaolinite. C : microparticules opaques. D : oxydes de fer. ....	167
Figure 121 - Courbes de distribution des Terres Rares du calcaire de la Formation Douleb normalisées aux shales PAAS. ....	168
Figure 122 - Courbe de distribution des Terres Rares du grès de la Formation Béglia normalisée aux shales PAAS. ....	172
Figure 123 - Courbes de distribution des Terres Rares des sables des remplissages karstiques normalisées aux shales PAAS. ....	173
Figure 124 - Courbes de distribution des Terres Rares des croûtes ferrugineuses normalisées aux shales PAAS. ....	174
Figure 125 - Courbes de distribution des Terres Rares de l'argilite blanche normalisées aux shales PAAS. ....	175
Figure 126 - Localisation de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur le grès de la Formation Béglia. Les analyses sont reportées dans le Tableau 22. ....	176
Figure 127 - Localisations de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur les nodules fibroradiés observés dans les croûtes rouges du profil de référence (Figure 111 A1). ....	178
Figure 128 - A : Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) de nodules fibroradiés. ....	178
Figure 129 - Localisations de surfaces d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisées sur croûtes ferrugineuses du profil de référence (Figure 111 A). ....	179
Figure 130 - Localisations de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur les faciès présentant des golfes de dissolution des croûtes ferrugineuses de la poche 5. ....	179
Figure 131 - Localisations de points d'analyse ponctuelle MEB-EDS réalisés sur divers faciès des croûtes ferrugineuses de la poche 5. ....	180
Figure 132 - Localisations d'analyses ponctuelles MEB-EDS réalisées sur le niveau de crandallite observé dans les croûtes ferrugineuses du profil de référence (Figure 113). ....	181
Figure 133 - Séquence de néogenèse des croûtes ferrugineuses. ....	182

Figure 134 - Résultats interprétés de la modélisation géochimique à l'aide du logiciel The Geochemist's Workbench®. Les quantités de minéraux néoformés sont tracées en fonction du pH, <i>ie</i> en fonction du temps puisqu'il s'agit d'un processus de neutralisation des fluides acides. ....	185
Figure 135 – Courbes de distribution des éléments traces normalisées aux PAAS des néogènes de Aïn Khamouda.....	190
Figure 136 – Courbes de distribution des Terres Rares normalisées aux PAAS des néogènes de Aïn Khamouda.....	190
Figure 137 - Schémas naturalistes de développement des karsts.....	196
Figure 138 – Indice de Parker d'échantillons d'halloysite de Beez et de Aïn Khamouda, ainsi que de quelques halloysites de référence. ....	198

## Table des tableaux

Tableau 1 - Proportions des différents constituants de la résine pour une durée d'induration d'environ 3 semaines, et données du fabricant GBrot®. ....	12
Tableau 2 – Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> ) composant les spectres IR de kaolinite et d'halloysite, d'après Farmer (1974) et Van Der Marel & Beutelspacher (1976). Les bandes permettant de différencier les deux spectres sont indiquées en gras. ....	18
Tableau 3 – Raies (nm) utilisées pour l'analyse des éléments par ICP-AES.....	21
Tableau 4 - Liste des teintes bleues observées dans les échantillons d'halloysite de Beez selon la charte Pantone ®. ....	56
Tableau 5 - Minéralogie de la fraction < 2 µm des pélites exprimée en en pourcents. I/S : interstratifiés illite/smectite ; 10-14 : pic très évasé, entre 10 et 14 Å, de faible amplitude non identifiable. ....	59
Tableau 6 - Minéralogie de la fraction < 2 µm de la matrice de la brèche exprimée en en pourcents. I/S : interstratifiés illite/smectite ; I/V : interstratifiés illite/vermiculite ; Q : quartz.....	60
Tableau 7 - Dimensions moyennes des copeaux d'halloysite de cinq échantillons de Beez. ....	77
Tableau 8 - Composition chimique exprimée en pourcents d'oxydes (éléments majeurs) des roches des cryptokarsts de Beez et rapports molaires SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . PF : perte au feu. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection. N.D. : non déterminé. N&B : noir et blanc. ....	86
Tableau 9 - Composition chimique exprimée en ppm (éléments traces) des roches des cryptokarsts de Beez et rapport Th/U. ΣMT : somme des métaux de transition ( V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn). < L.D. : valeur inférieure à la limite.....	87
Tableau 10 - Composition chimique exprimée en ppm (Terres Rares) des roches des cryptokarsts de Beez, teneur totale en Terres Rares (ΣTR) et rapport La/Yb. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection. N&B : noir et blanc.....	88
Tableau 11 - Analyses chimiques ponctuelles exprimée en pourcents d'oxydes des minéraux de l'argilite blanche. Mn-ox : oxyde de manganèse.....	95
Tableau 12 - Analyses ponctuelles exprimées en pourcents d'oxydes effectuées sur les lames minces de placages d'oxydes. ....	100
Tableau 13 - Tentative de détermination des minéraux de Terres Rares observés.....	102
Tableau 14 - Composition chimique exprimée en pourcent d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments traces et rapport molaire SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d'échantillons d'argilite blanche ayant fait l'objet d'une attaque sélective au réactif de Tamm. ....	104
Tableau 15 - Quantités d'éléments extraits par le réactif de Tamm exprimées en pourcents en poids des quantités présentes dans les échantillons soumis à l'attaque ( <i>cf.</i> Tableau 14) et rapports molaires SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans les solutions d'extraction. ....	104
Tableau 16 - Systèmes analogues d'altération karstique présentant des concentrations de Terres Rares comparables à Beez. MO : matière organique.....	115
Tableau 17 - Rappel des teneurs en Terres Rares des sources potentielles. ....	116
Tableau 18- Valeurs des paléotenseurs de contraintes calculés par la méthode INVD (Angelier, 1990) à partir de mesures de jeux de failles dans la région de Aïn Khamouda. N est le nombre de failles mesurées. $\Phi = (\sigma_2 - \sigma_3) / (\sigma_1 - \sigma_3)$ . RUP (ratio "upsilon") et $\alpha$ sont des coefficients de corrélation : des valeurs moyennes de RUP inférieures à 50% et des valeurs moyennes de $\alpha$ inférieures à 25° indiquent une bonne corrélation entre les valeurs de contraintes calculées et les données de jeu apparent des failles. E et X indiquent respectivement des régimes tectoniques extensifs et décrochants ; la direction étant donnée par $\sigma_1$ pour les régimes X, et par $\sigma_3$ pour les régimes E. ....	144

Tableau 19 - Composition chimique exprimée en pourcents d'oxydes (éléments majeurs) des roches des cryptokarsts de Aïn Khamouda et rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . PF : perte au feu. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection. ....	169
Tableau 20 - Composition chimique exprimée en ppm (éléments traces) des roches des cryptokarsts de Aïn Khamouda et rapport Th/U. < L.D. : valeur inférieure à la limite. N.D. : non déterminé. ....	170
Tableau 21 - Composition chimique exprimée en ppm (Terres Rares) des roches des cryptokarsts de Aïn Khamouda, teneur totale en Terres Rares ( $\Sigma\text{TR}$ ) et rapport La/Yb. < L.D. : valeur inférieure à la limite de détection. ....	171
Tableau 22 - Analyses ponctuelles MEB-EDS exprimées en pourcents d'oxydes du grès de la Formation Béglia.....	176
Tableau 23 – Analyses ponctuelles MEB-EDS exprimées en pourcents réalisées sur les croûtes ferrugineuses.....	177
Tableau 24 - Composition chimique exprimée en pourcent d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments traces et rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ d'échantillons d'argilite blanche ayant fait l'objet d'une attaque sélective au réactif de Tamm. ....	182
Tableau 25 - Quantités d'éléments extraits par le réactif de Tamm exprimées en pourcents en poids des quantités présentes dans les échantillons soumis à l'attaque ( <i>cf.</i> Tableau 24) et rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les solutions d'extraction. ....	182
Tableau 26 - Historique des études minéralogiques menées sur les minéralisations de Aïn Khamouda. ....	188
Tableau 27 - Associations minérales composant les néogénèses des deux sites étudiés.....	197
Tableau 28 – Données tectoniques de la région de Aïn Khamouda (Tunisie Centrale). FN : faille normale, CN : jeu normal certain, DN : jeu dextre certain, JN : pendage stratigraphique, J : joint, CI : jeu inverse certain, PI : jeu inverse probable, ** : jeu non déterminé. ....	227
Tableau 29 - Données concernant les joints minéralisés de la région de Aïn Khamouda (Tunisie Centrale). * : pendage sub-vertical non déterminé. ....	228

## **Annexes**

## Annexe 1 : scripts de modélisation GWB® de Beez

Étapes	Détail	Script pour le logiciel GWB®
1	1 litre d'eau météorique oxyde 5 g de pyrite...	<pre># React script, saved Tue Aug 10 1999 by (null) data = thermo.dat verify T = 20 1 kg free H2O balance on H+ total mg/kg Cl- = .89 total mg/kg SO4-- = 4.23 total mg/kg Ca++ = 0.64 total mg/kg Mg++ = 0.11 total mg/kg K+ = 0.08 total mg/kg Na+ = 3.3 total mg/kg NO3- = 4.68 total mg/kg HCO3- = 0.13 total mg/kg O2(aq) = 9.09 total mg/kg SiO2(aq) = 0.000001 total mg/kg Al+++ = 0.000001 total mg/kg Fe++ = 0.000001 react 5 grams of Pyrite react 0.1 mol O2(aq) dxplot = 0 dxprint = 0</pre>
2	... puis ~8 mg de nodules phosphatés des pélites namuriennes.	<pre># React script, saved Tue Aug 10 1999 by (null) data = thermo.dat verify T = 15 1 kg free H2O swap O2(g) for O2(aq) swap H2PO4- for HPO4-- f O2(g) = 0.2 total mg/kg Cl- = 0.8841 total mg/kg SO4-- = 5480 total mg/kg Ca++ = 0.6358 total mg/kg Mg++ = 0.1093 total mg/kg K+ = 0.07947 total mg/kg Na+ = 3.278 total mg/kg NO3- = 4.649 total mg/kg HCO3- = 0.1291 total mg/kg O2(aq) = -4.221 total mg/kg SiO2(aq) = 9.934e-007 total mg/kg Al+++ = 9.934e-007 total mg/kg Fe++ = 1592. total mg/kg H+ = 57.46 total mg/kg HPO4-- = 0.1 react 0.5 mg Al2O3 react 1.8 mg P2O5 react 1.6 mg SO3 react 4 mg Fe2O3</pre>

		balance on H+ flow-through dxplot = 0
3	Le fluide résultant lessive ~5,5 de calcaire dolo- mitique du Viséen.	# React script, saved Tue Aug 10 1999 by (null) data = thermo.dat verify T = 15 1 kg free H2O swap O2(g) for O2(aq) f O2(g) = 0.2 total mg/kg Cl- = 0.8778 total mg/kg SO4-- = 5443 total mg/kg Ca++ = 0.6313 total mg/kg Mg++ = 0.1085 total mg/kg K+ = 0.07891 total mg/kg Na+ = 3.255 total mg/kg NO3- = 4.616 total mg/kg HCO3- = 0.1282 total mg/kg SiO2(aq) = 1.986 total mg/kg Al+++ = 0.2627 total mg/kg Fe++ = 1583 total mg/kg H+ = 57.01 total mg/kg HPO4-- = 2.516 react 0.068 g SiO2 react 0.017 g Al2O3 react 0.011 g Fe2O3 react 1.104 g MgO react 4.233 g CaO balance on H+ flow-through suppress Nontronit-K suppress Nontronit-Mg suppress Nontronit-Na suppress Nontronit-Ca dxplot = 0 dxprint = 0

## Annexe 2 : Données tectoniques de la région de Aïn Khamouda

Tableau 28 – Données tectoniques de la région de Aïn Khamouda (Tunisie Centrale). FN : faille normale, CN : jeu normal certain, DN : jeu dextre certain, JN : pendage stratigraphique, J : joint, CI : jeu inverse certain, PI : jeu inverse probable, \*\* : jeu non déterminé.

site	N°	type			site	N°	type				
KHM2	1	CN	124 N	57 E	89 S	15	JN	179 N	26 W	0	
	2	CN	112 N	52 E	70 E	16	PN	16 N	88 W	84 N	
	3	CN	119 N	66 N	70 E	17	CN	28 N	69 N	57 W	
	4	FN	129 N	55 N	0	18	PN	13 N	73 W	58 N	
	5	CN	140 N	83 W	88 S	19	PN	13 N	73 W	66 N	
	6	CN	152 N	67 W	87 S	20	CN	12 N	67 W	54 N	
	7	CN	98 N	78 S	68 E	21	CN	5 N	76 W	54 N	
	8	CN	98 N	78 S	71 W	22	CN	114 N	80 W	69 N	
	9	JN	164 N	22 W	0	23	CN	115 N	69 N	71 W	
	10	CN	140 N	77 S	83 E	24	CN	154 N	41 N	80 E	
	11	CN	140 N	77 S	84 E	25	CN	155 N	43 E	90 *	
	12	CD	100 N	89 N	34 W	26	CN	147 N	45 E	84 S	
	13	CD	99 N	80 N	39 W	27	CN	16 N	81 W	87 S	
	14	CN	124 N	73 N	88 E	28	CN	14 N	47 E	78 S	
	15	CN	105 N	86 N	70 E	29	CN	19 N	40 E	77 S	
	16	CN	115 N	84 S	77 E	30	CN	19 N	40 E	62 S	
	17	CN	114 N	83 S	84 E	31	CN	15 N	44 E	82 S	
	18	CN	124 N	58 N	83 E	32	CN	29 N	49 E	75 S	
	19	CN	133 N	89 N	88 E	33	CN	23 N	66 W	89 S	
	20	CD	122 N	73 N	15 W	34	CN	167 N	65 E	73 S	
	21	CD	108 N	88 N	12 W	35	PI	178 N	82 E	71 N	
	22	PD	105 N	44 N	11 W	36	**	178 N	82 E	62 N	
	23	PD	105 N	56 N	18 W	37	**	167 N	78 E	54 N	
	24	CD	113 N	77 N	8 W	38	**	167 N	78 E	70 S	
	25	JN	24 N	9 W	0	39	CN	0 N	36 E	88 S	
	26	JN	3 N	17 W	0	40	CN	116 N	42 N	89 E	
	27	JN	159 N	14 W	0	41	CI	20 N	71 E	79 N	
	28	JN	170 N	16 W	0	42	CI	14 N	84 E	80 N	
	29	JN	153 N	14 W	0	43	CN	28 N	8 W	84 N	
KHM21	1	CN	116 N	53 N	52 E	44	CN	23 N	78 W	77 N	
	2	CN	117 N	56 N	78 E	45	JN	4 N	24 W	0	
	3	CN	122 N	52 N	90 *	46	JN	7 N	25 W	0	
	4	FN	114 N	46 N	0	47	CN	123 N	53 N	64 E	
	5	FN	110 N	52 N	0	48	CN	123 N	53 N	48 E	
	6	FN	117 N	72 N	0	49	CN	122 N	54 N	70 E	
	7	CN	118 N	53 N	57 E	50	CN	122 N	54 N	53 E	
	8	CN	118 N	53 N	27 E	KHMOUED	1	CN	140 N	57 N	89 E
	9	FN	119 N	49 N	0		2	CN	137 N	59 N	77 E
	10	FN	124 N	52 N	0		3	CN	121 N	69 N	83 W
	11	**	126 N	69 N	77 E		4	CN	157 N	87 N	87 E
	12	**	127 N	66 N	87 E		5	**	143 N	54 N	69 W
	13	**	127 N	66 N	63 E		6	**	143 N	54 N	85 E
	14	SN	52 N	89 W	73 S		7	CN	139 N	59 N	84 E



site	N°	type			site	N°	type			
	8	CN	139 N	59 N	79 W		35 **	142 N	50 N	75 E
	9	CN	133 N	56 N	73 W		36 JN	170 N	14 W	0
	10	CN	133 N	56 N	72 E		37 JN	170 N	14 W	0
	11	CN	132 N	50 N	70 W		40 CN	137 N	49 N	86 E
	12	CN	132 N	50 N	82 E		38 JN	167 N	12 W	0
	14 **		137 N	49 N	77 E		39 JN	171 N	13 W	0
	15 **		137 N	49 N	79 E	KHM8	1 FN	147 N	55 N	0
	16 **		137 N	49 N	78 W		19 CN	133 N	54 N	88 E
	17 **		137 N	49 N	79 W		20 CN	137 N	55 N	88 W
	18 **		139 N	53 N	75 E		21 CN	139 N	56 N	84 W
	19 **		139 N	53 N	85 W		22 CN	137 N	59 N	82 W
	20 JN		179 N	10 W	0		23 CN	137 N	59 N	88 W
	21 JN		177 N	11 W	0		24 CN	131 N	74 S	72 E
	22 J		59 N	78 N	0		25 CN	133 N	70 S	87 E
	23 J		58 N	88 N	0		26 CN	137 N	57 N	89 E
	24 J		76 N	87 S	0		27 CN	141 N	57 N	90 *
	25 J		56 N	88 N	0		28 CN	137 N	57 N	72 E
	26 J		73 N	82 S	0		29 CN	134 N	67 N	83 E
	27 J		70 N	85 N	0		30 CN	146 N	56 N	80 E
	30 CN		149 N	45 N	89 E		3 JN	152 N	22 W	0
	31 CN		149 N	45 N	76 W		4 JN	160 N	20 W	0
	32 **		130 N	49 N	83 W		16 JN	163 N	13 W	0
	33 **		130 N	49 N	72 E		17 JN	136 N	29 W	0
	34 CN		142 N	50 N	77 W		18 JN	156 N	33 W	0

**Tableau 29 - Données concernant les joints minéralisés de la région de Aïn Khamouda (Tunisie Centrale).**  
\* : pendage sub-vertical non déterminé.

site	N°	joints minéralisés	site	N°	joints minéralisés
KHMINE	1 JM	50 N *		21 JM	94 N *
	2 JM	35 N *		22 JM	10 N *
	3 JM	20 N *		23 JM	20 N *
	4 JM	25 N *		24 JM	168 N *
	5 JM	20 N *		25 JM	112 N *
	6 JM	65 N *		26 JM	95 N *
	7 JM	0 N *		27 JM	100 N *
	8 JM	130 N *		28 JM	100 N *
	9 JM	125 N *		29 JM	12 N *
	10 JM	80 N *		30 JM	115 N *
	11 JM	143 N *		31 JM	116 N *
	12 JM	130 N *		32 JM	95 N *
	13 JM	15 N *		33 JM	145 N *
	14 JM	20 N *		34 JM	126 N *
	15 JM	20 N *		35 JM	100 N *
	16 JM	20 N *		36 JM	130 N *
	17 JM	195 N *		37 JM	198 N *
	18 JM	185 N *		38 JM	152 N *
	19 JM	96 N *	KHM0-10	1 JM	13 N *
	20 JM	185 N *		2 JM	157 N 85S

site	N° joints minéralisés
	3 JM 20 N *
	4 JM 24 N *
	5 JM 29 N *
	6 JM 48 N *
	7 JM 36 N *
	8 JM 26 N *
	9 JM 49 N *
	10 JM 32 N *
	11 JM 32 N *
	12 JM 43 N *
	13 JM 3 N *
	14 JM 36 N *
	15 JM 48 N *
	16 JM 47 N *
	17 JM 147 N *
	18 JM 125 N *
	19 JM 188 N *
	20 JM 53 N *
	21 JM 49 N *
	22 JM 51 N *
	23 JM 49 N *
	24 JM 52 N *
	25 JM 26 N *
	26 JM 30 N *
	27 JM 48 N *
	28 JM 36 N 68N
	29 JM 48 N *
	30 JM 38 N *
	31 JM 55 N *
	32 JM 53 N *
	33 JM 54 N *
	34 JM 42 N *
	35 JM 50 N *
	36 JM 73 N *
	37 JM 70 N *
	38 JM 75 N *
	39 JM 50 N *
	40 JM 30 N *
	41 JM 32 N *
	42 JM 45 N *
	43 JM 65 N *
	44 JM 50 N *
	45 JM 50 N *
	46 JM 58 N *
	47 JM 38 N *
	48 JM 50 N *
	49 JM 45 N *
	50 JM 50 N *
	51 JM 134 N *
	52 JM 128 N *

site	N° joints minéralisés
	53 JM 130 N *
	54 JM 18 N *

Annexe 3 : scripts de modélisation **GWB®** de Aïn Khamouda

Étapes	Détail	Script pour le logiciel <b>GWB®</b>
1	1 litre d'eau météorique oxyde 5 g de pyrite.	<pre># React script, saved Tue Aug 10 1999 by (null) data = thermo.dat verify T = 20 1 kg free H2O balance on H+ total mg/kg Cl- = .89 total mg/kg SO4-- = 4.23 total mg/kg Ca++ = 0.64 total mg/kg Mg++ = 0.11 total mg/kg K+ = 0.08 total mg/kg Na+ = 3.3 total mg/kg NO3- = 4.68 total mg/kg HCO3- = 0.13 total mg/kg O2(aq) = 9.09 total mg/kg SiO2(aq) = 0.000001 total mg/kg Al+++ = 0.000001 total mg/kg Fe++ = 0.000001 react 5 grams of Pyrite react 0.1 mol O2(aq) dxplot = 0 dxprint = 0</pre>
2	Le fluide résultant lessive 1 g de sphalérite.	<pre># React script, saved Tue Aug 10 1999 by (null) data = thermo.dat verify T = 20 balance on H+ 1 kg free H2O total mg/kg Cl- = .89 total mg/kg SO4-- = 5480 total mg/kg Ca++ = 0.6358 total mg/kg Mg++ = 0.11 total mg/kg K+ = 0.08 total mg/kg Na+ = 3.3 total mg/kg NO3- = 4.65 total mg/kg HCO3- = 0.13 total mg/kg O2(aq) = 9.09 total mg/kg SiO2(aq) = 0.000001 total mg/kg Al+++ = 0.000001 total mg/kg Fe++ = 1592 total mg/kg Zn++ = 0.000000001 react 1 g Sphalerite flow-through dxplot = 0 dxprint = 0</pre>

3	Après remplacement des ions $Zn^{2+}$ par des ions $Mg^{2+}$ , on fait réagir le fluide avec ~5,5 g de calcaire de la Formation Douleb.	<pre> # React script, saved Tue Aug 10 1999 by (null) data = thermo.dat verify T = 20 swap O2(g) for O2(aq) f O2(g) = 0.2 balance on H+ 1 kg free H2O total mg/kg Cl- = .89 total mg/kg SO4-- = 5322 total mg/kg Ca++ = 0.6311 total mg/kg Mg++ = 666.1092 total mg/kg K+ = 0.07941 total mg/kg Na+ = 3.276 total mg/kg NO3- = 4.616 total mg/kg HCO3- = 0.1290 total mg/kg O2(aq) = 9.09 total mg/kg SiO2(aq) = 0.000001 total mg/kg Al+++ = 0.000001 total mg/kg Fe++ = 1262 react 5.47 g CaO react 0.03 g MgO react 0.06 g SiO2 react 0.04 g Al2O3 react 0.03 g Na2O react 0.006 g K2O suppress Nontronit-Na suppress Nontronit-Mg suppress Nontronit-Ca suppress Nontronit-K dxplot = 0 dxprint = 0 </pre>
---	---	--