Migration de l'uranium, en condition d'altération météorique, dans les verses à stériles granitiques

Aisha Kanzari

▶ **To cite this version:**

Aisha Kanzari. Migration de l'uranium, en condition d'altération météorique, dans les verses à stériles granitiques. Géologie appliquée. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066629 . tel-02288732v2

HAL Id: tel-02288732

https://theses.hal.science/tel-02288732v2

Submitted on 16 Sep 2019

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale GRNE

IMPMC, Equipe PALM

Migration de l'uranium, en condition d'altération météorique, dans les verses à stériles granitiques

Par Aisha KANZARI

Thèse de doctorat de Géosciences Ressources Naturelles et Environnement

Soutenue le 14 septembre 2017

Devant un jury composé de :

Catherine BEAUCAIRE	Rapporteur	Directrice de recherche, CEA
Luca TROMBINO	Rapporteur	Professeur, Università degli studi di Milano
Benoit VILLEMANT	Examinateur	Professeur, ISTEP, UPMC
Michael DESCOSTES	Examinateur	Chargé de recherche, AREVA Mines
Martine GERARD	Directrice de thèse	Chargée de recherche, IMPMC, UPMC
Laurence GALOISY	Directrice de thèse	Maitre de conférences HC, IMPMC, UPMC

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Résumé

En l'espace de cinquante ans l'exploitation minière d'uranium en France a généré 163 millions de tonnes de stériles miniers à l'échelle du territoire. Ces stériles, stockés sous forme de verses sont sujets à une altération météorique accrue par rapport à un massif granitique naturel. Dans le cadre du plan de gestion des matériaux et déchets radioactifs (PNGMDR) les stériles miniers sont l'objet d'une attention particulière visant à caractériser leur impact environnemental.

Cette étude précise la géostructure des verses à stériles avec le développement d'un modèle structural typique pour aboutir à une caractérisation géochimique et minéralogique de ces stériles et permettre d'évaluer la stabilité de l'uranium.

De cette étude, il apparaît très clairement que l'uranium est principalement associé aux phosphates, dans des phases héritées telles que les monazites ou sous formes d'uranyle-phosphates secondaires. Lorsque l'U est associés à des oxyhydroxides de fer amorphes, le phosphore est également présent. Cette étude illustre le rôle majeur que peuvent jouer les oxyhydroxydes de fer et le phosphore dans le piégeage de l'uranium.

Ces phases constituent un piège efficace et relativement stable, permettant de limiter les concentrations en uranium en solution à condition que les conditions environnementales restent stables. Quand bien même des changements d'équilibre auraient lieu, la présence de smectite dans les échantillons de la verse à stériles présente une barrière supplémentaire à la diffusion de l'uranium dans l'environnement.

Mots clés : granite, altération, uranium, phosphate, oxyhydroxydes de fer

Abstract

In a time span of 50 years uranium mining in France generated 163 Mt of waste rocks. These form waste rocks piles which are subjected to enhanced weathering compared to natural granitic outcrops. Therefore, as part of the French radioactive waste and material management plan (PNGMDR), waste rocks are studied in order to assess their potential environmental impact.

This study specifically focuses on the internal structure of waste rock piles complemented by geochemistry and mineralogical data, in order to develop a model that assesses the waste rock pile's weathering state and uranium's stability.

Results show uranium (U) is mainly associated to phosphates, either in primary accessory minerals, such as monazites, or crystallized in secondary uranyl-phosphates. When U is associated to amorphous iron oxyhydroxides, phosphorous is also associated. The importance of iron oxyhydroxides and phosphorous in uranium trapping is clearly demonstrated.

Both iron oxyhydroxides as well as uranyl-phosphates form efficient and stable U traps, limiting U dissolution as long as pH, redox and temperature parameters remain stable. In case of variable conditions, smectite identified in the waste rock pile might also play a role in preventing further uranium diffusion.

Keywords: granite, weathering, uranium, phosphate, iron oxyhydroxide

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes encadrants. Michael, merci de m'avoir confié un sujet aussi intéressant et pluridisciplinaire, merci de ton soutien et de ta bienveillance. Merci également pour tes talents de photographe burlesque, j'ai de beaux souvenirs des moments ridicules de nos missions de terrains. Martine merci de ta confiance et de ton énergie, je garde un très bon souvenir de nos escapades sur le terrain. Merci d'avoir partagé avec moi ton expertise de pédologue/géochimiste/minéralogiste. Laurence, merci de m'avoir transmis le goût de la minéralogie, je me rappellerai toujours de ton cours passionnant d'introduction à la minéralogie qui m'a conduit à l'IMPMC, à la rencontre de Martine et de Michael. Georges, merci de ton aide précieuse et de ton expertise, tes conseils m'ont souvent permis de prendre du recul par rapport à ma thèse.

Je remercie mes rapporteurs, Catherine Beaucaire et Luca Trombino, qui ont pris le temps de lire ce manuscrit et d'y apporter des corrections indispensables. Merci à mes examinateurs, Benoit Villemant et Michael Descostes, ainsi qu'à mes directrices de thèse. Je garderai un très bon souvenir de la soutenance de thèse, merci pour vos questions et une discussion très enrichissante.

Merci à toutes les personnes qui ont participé à ma thèse de près ou de loin et je m'excuse si par inadvertance j'oubliais quelqu'un.

Je remercie tous les membres de l'équipe R&D chez AREVA pour leur accueil et leur bienveillance, je pense à Vannapha et Jérémy qui m'ont emmenée sur ma première mission de terrain dans la Haute-Vienne, je garde de très bon souvenir de ces quelques jours passés avec vous. Je remercie également Aurélia, Marine, Olivier, Hélène et Patricia qui m'ont toujours accueillie avec un grand sourire dans leurs bureaux et m'ont parfois aidé à trouver de précieuses informations. Merci à toutes les personnes d'AREVA DIAM, pour votre aide en recherche bibliographique et votre connaissance des terrains, je pense entre autres à Audrey Gibeaux, Christian Andrès, Gwenaëlle Cadoret et le personnel de la SEPA. Merci à Victoire Luquet de Saint-Germain pour sa relecture attentive de mon chapitre géostructure. Merci à M. Mascarino pour un voyage dans le temps des mines, à travers la France entière. Son enthousiasme pour la mine est précieux. Merci à P. Crochon de m'avoir accordé du temps pour discuter des enjeux de ma thèse dans le cadre du PNGMDR. Un grand merci à M. Dumonteil sans qui nous n'aurions pas eu la même qualité d'échantillonnage, vous êtes une mine d'informations précieuses !

Merci à tous les collègues de l'IRD de Bondy avec qui j'ai commencé mes expériences et le broyage de mes innombrables échantillons. Merci à Florence et Irina pour leur aide précieuse et leurs conseils pour l'ICP-MS. Merci à Sandrine pour son aide au MEB et à Thierry pour son talent avec les lames minces. Je n'oublie pas Mercedes, Fétihé, Magloire et Hugues avec qui j'ai partagé des pauses très sympathiques.

Je remercie également les membres de l'ISTEP, de la Microsonde, Michel Fialin et Nicolas Rividi, du MEB, Omar Boudouma et de l'ICP-MS, Benoit Caron. Merci à Agnès Michel avec qui j'ai fait de nombreuses expériences et qui s'est chargé des attaques acides de mes échantillons, j'ai été ravie de travailler avec toi et de passer quelques jours au château en ta compagnie.

Je souhaite remercier le personnel de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL qui m'a consacré beaucoup de temps pour que nos expériences puissent se faire à froid. Merci à Steven, Pier, Akhil, Hervé et Thierry.

Je remercie aussi mes collègues, permanents et non-permanents de l'IMPMC, en particulier l'équipe sans qui la vie sociale au laboratoire serait bien morne, Jessica, Fériel et Benoit. Vos initiatives pour la fête de la science et le repas de Noël sont géniales ! Merci aux post-docs, Flora et Camille, qui ont été comme des grandes sœurs de thèse. Merci à Ludovic et Benoit qui m'ont aidée pour mes expériences en DRX, à Imène et Sébastien pour leur aide au MEB, à Nicolas qui m'a pris en formation MET, malheureusement le temps m'a manqué pour mettre à profit ce savoir. Merci à Jessica, Fériel, Céline, Mélanie et Sylvain qui m'ont aidée, assistée ou conseillée pendant mes expériences au 5ème. Merci au personnel administratif qui fait un travail monstre et est toujours super efficace, Danielle, Ali, Hortense, Antonella, Nalini. Merci à Jean-Claude et Bachir et les membres de l'AMIS pour quelques pauses festives à la collection des minéraux. Merci à tous ceux que j'ai embêté pour du matériel ou des conseils et qui m'ont orienté avec bienveillance, T. Allard, G. Morin, A. Elmaleh, M. Guillaumet, N. Saint-Martin et A. Soyer. Enfin j'aimerais rendre hommage à Jean-Louis Robert qui nous a quitté en juillet, c'était un chercheur accessible, qui débordait d'enthousiasme et qui était toujours disponible et bienveillant, il laisse un grand vide à l'IMPMC.

J'aimerais également remercier ceux qui ont soutenus avant moi et qui m'ont énormément manqué pendant la rédaction, Louisiane, Supergeek, Clémence, Maya, Niéli, Sara, Florent, Nina etc. Grâce à vous une carrière de graphiste de calendriers comiques m'attend peut être quelque part… Et à ceux qui sont toujours là, qui m'ont encouragée et que j'allais rejoindre en douce dans les réunions nocturnes à la cafeteria pour piquer des crêpes et des gâteaux avant de retourner rédiger, Mathieu, Yohan, Maud, Julie, Mélanie, Johan, Pauline, Pauline, Natan, Domitille, Emmanuelle, Francesca, Manoj etc.

Je remercie mes amis, ma Choubidou, ma Krobidou, Mathilde (Baw !!), ma petite Caliméro, ma coupine Souad, ma Rousse. Merci à mon équipe de bâtards, Anatole, Malick, Davy, Cynthia, Yourgo, Florent, Camichan, Laetitia et Selma, les goûters films au Palace il n'y a rien de mieux pour se détendre entre deux chapitres. Je remercie spécialement mon homme qui a tenu bon pendant ces quatre longues années de thèse, égal à lui-même, patient, compréhensif et drôle, je t'aime. Enfin merci à ma famille, mes parents et particulièrement à ma mère qui m'a toujours encouragée et soutenue pendant mes études et grâce à qui j'aurais pu, si je l'avais voulu, mener une vie de Tanguy.

« Un peu d'enthousiasme mène souvent plus loin que beaucoup de raison. »

Cécile Fée

Table des matières

Résumé 5

Abstract 7

Remerciements 9

Sigles et Abréviations 17

Chapitre 1 Introduction générale et état de l'art 21

1.1 Problématique 22

1.2 L'uranium dans la croute terrestre 25

1.2.1 Toxicité de l'uranium 25

1.2.2 L'uranium, un élément ubiquiste 27

1.2.3 L'uranium en France 29

1.3. Exploitation minière et gestion des produits miniers 30

1.3.1 Les mines d'uranium en France, importance de la région Limousin. 30

1.3.2 Types de produits miniers 32

1.3.3 Stratégie de gestion de ces produits 34

1.4 Les verses à stériles granitiques 35

1.4.1 L'altération du granite 35

1.4.2 Etudes environnementales de mobilité de l'uranium 41

Plan de thèse 47

Chapitre 2 Méthodes analytiques et expérimentales 49

2.1 Stratégie d'échantillonnage 51

2.1.1 Echantillonnage de surface 51

2.1.2 Echantillonnage de profil de verse en profondeur 51

2.1.3 Préparation des échantillons 52

2.2 Analyses minéralogiques et géochimiques 54

2.2.1 Diffraction des rayons X 54

2.2.2 ICP-OES et ICP-MS 56

2.2.3 Perte au feu, soufre et carbone total 58

2.2.4 Microscopie 58

2.2.5 Microsonde électronique 59

2.3 Spéciation de l'uranium 60

2.3.1 Extractions séquentielles 60

Chapitre 3 Analyse géostructurale des verses à stériles 61

3.1 Sélection des sites 62

3.1.1 Site de drainage acide, Lombre 67

3.1.2 Site de production importante de ferrihydrite, Hyverneresse 69

3.1.3 Site récent avec peu de remaniement des verses, Silord 71

3.1.4 Site ancien, sans remaniement des verses, Vieilles Sagnes 73

3.1.5 Site d'exploitation plus ancienne, Margnac 73

3.1.6 Site présentant un affleurement avec une intrusion de lamprophyre, Bellezane 73

3.2 Structure des verses 76

3.2.1 Structure du site de Fanay 79

3.2.2 Structure du site de Pény 86

Chapitre 4 Etude de surface, caractérisation de l'altération et migration de l'uranium 97

Impact of incipient weathering on uranium migration in granitic waste rock piles from former U mines (Limousin, France) 100

Highlights article 101

Abstract 101

1. Introduction 103

2. Materials and methods 104

3. Results 109

4. Discussion 119

5. Conclusion 122

Chapitre 5 Minéralogie et géochimie des stériles miniers 133

5.1 Minéralogie et pétrologie des stériles 134

5.1.1 Fanay 134

5.1.2 Pény 154

5.1.3 Comparaison de la minéralogie entre les sites de Fanay et Pény 173

5.2 Géochimie des stériles 178

5.2.1 Distribution des éléments chimiques dans les « 4 catégories » (cf compartiment géostructuraux des verses) 182

5.2.2 Degré d'altération et bilans iso-élémentaires 189

5.2.3 Géochimie des terres rares et yttrium 211

5.2.4 Géochimie de l'uranium et spéciation 216

Chapitre 6 Micromorphologie, altération et processus de migration de l'uranium 229

6.1 Fanay 229

6.1.1 La verse remaniée du haut, site A 229

6.1.2 Le bas de la verse, à proximité de la zone humide 241

6.2 Pény 256

6.2.1 Le plateau de haut de verse 256

6.2.2 La zone humide 260

Discussion et Conclusion générales 267

Les verses à stériles sont-elles des objets stables dans le temps ? 267

Les verses à stériles contiennent-elles de l'uranium, sous quelle forme et quelle est sa mobilité ? 268

Perspectives générales de la thèse 271

Index 273

Bibliographie 275

Sigles et Abréviations

°C	° Celsius
µm	micromètre
AES	Atomic Emission Spectrometry
Ap	Apatite
Bt	Biotite
Cal	Calcite
CEA	Comissariat à l'Energie Atomique
Chl	Chlorite
CIA	Chemical Index of Alteration
Cl	Clay minerals = Minéraux argileux
cm	centimètre
di	dioctahédrique
DMC	Division Minière de la Crouzille
EDS	Energy dispersive X-Ray spectroscopy
EG	Ethylène Glycol
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FeOx	Oxyde de Fe
Fh-XL	Ferrihydrite X lignes
Fsp	Feldspath
Gbs	Gibbsite
Gth	Goethite
Hem	Hématite
HREE	Heavy Rare Earth Element
ICP	Inductive coupled plasma

Ilt	Illite
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
IS	Minéraux argileux interstratifiés
Jrs	Jarosite
K	° Kelvin
Kfs	Feldspath-K (potassique)
Kln	Kaolinite
kt	kilotonnes
L	litre
LOI	Loss On Ignition (perte au feu)
LPA	Lumière polarisée analysée
Lpc	Lepidocrocite
LPNA	Lumière polarisée non analysée
LREE	Light Rare Earth Element
m	mètre
M. Opt.	Microscope optique
M.O.	Matière organique
Mag	Magnétite
MEB	Microcsope électronique à balayage
MIMAUSA	Mémoire et Impact des Mines d'urAniUm : Synthèse et Archives
mL	millilitres
mn	minute
Mnt	Montmorillonite
MS	Mass spectrometry
Ms	Muscovite
ng	nanogrammes

nm	nanomètre
OC	Orienté et chauffé à 550°C pendant 3h
OEG	Orienté et imprégné à l'élthylène glycol pendant 48h
OES	Optical Emission Spectrometry
OGC	Orienté naturel, imprégnation à l'élthylène glycol et chauffage
ON	Orienté naturel
pds	poids
Pl	Plagioclase
Pt / pts	Point / points
Px	Pyroxène
Py	Pyrite
Qz	Quartz
RM	Roche Mère
Rt	Rutile
s	seconde
Sme	Smectite
t	tonnes
tr	tour
tri	trioctahédrique
Urn	Uranophane
Vrm	Vermiculite
WDS	Wavelength dispersive X-Ray spectroscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

Chapitre 1 Introduction générale et état de l'art

La première partie de ce chapitre expose la problématique de la thèse posée par les verses à stériles. La deuxième partie présente l'état de l'art concernant l'uranium en milieu naturel dans les différents encaissants géologiques connus, sa toxicité et la mise en place des filons d'uranium en France. La troisième partie est un état de l'art des changements géomorphologiques induits par l'exploitation de l'uranium, des types de matériaux produits par l'extraction minière et de la stratégie de gestion de ces produits. Enfin, la dernière partie expose l'état de l'art concernant l'altération météorique du granite et la formation des sols, les études de l'altération des granites uranifères en laboratoire et en place dans le milieu naturel.

1.1 Problématique

Cette étude s'inscrit dans le cadre des demandes R&D formulées au sein du Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR) (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer, 2012, Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2015).

Les dépôts d'uranium se forment dans des massifs rocheux à partir de fluides magmatiques-hydrothermaux de basse température, de 100 à 350°C. Le minerai[1] est principalement sous forme de phases d'uranium réduit, $^{[8]}U^{4+}$, c'est-à-dire sous forme d'uraninite, de pechblende et de coffinite (Fayek, 2013). Dans le monde cinq types de gisements d'uranium sont à l'origine de 75 % des ressources en uranium, il s'agit des gisements sédimentaires gréseux, des complexes bréchiques hématitiques, des gisements métasomatiques, des gisements d'inconformités protérozoïques, et des gisements intrusifs (Fayek, 2013). Chaque année 40 à 60 kt d'uranium sont extraits dans le monde, 55 975 tonnes en 2014 (IAEA et NEA, 2016). En 2014 les trois plus grands pays producteurs d'uranium étaient le Kazakhstan (41 %) le Canada (16 %) et l'Australie (9 %). Les gisements d'uranium ont une teneur qui varie de 1 %, soit 10 000 ppm, à près de 20 %, 200 000 ppm (AREVA, s.d.), comme au Canada où la mine souterraine de Cigar Lake atteint des concentrations de 17,8 %.

Le minerai d'uranium est exploité selon les caractéristiques du gisement, en fonction de sa morphologie mais également en fonction de la concentration du minerai. Les **Mines à Ciel Ouvert** (MCO) sont utilisées pour les gisements peu profonds (moins de 150 m), **les Travaux Miniers Souterrains** (TMS) pour les gisements plus profonds mais également certains gisements peu concentrés. La **Récupération In Situ** (ISR) se fait par forage en injectant dans le gisement une solution lixiviante afin de dissoudre l'uranium. En 2012 l'ISR était à l'origine de la production de 45 % de l'uranium dans le monde (IAEA et OECD Nuclear Energy Agency, 2014)**.** L'ISR est la technique la plus moderne qui permet l'extraction d'uranium des gisements de type roll-front avec un impact paysager limité, sans production de résidus de traitement ou de stériles, en diminuant la production de poussière et les risques pour les mineurs (World Nuclear Association, 2016).

Les produits de l'activité minière sont de deux types, le minerai et les stériles. Le traitement chimique pour l'extraction de l'uranium à partir du minerai génère des résidus de traitement (Figure 1). Ces produits sont définis plus précisément **§1.3.2**. Les MCO et les TMS sont à l'origine de volumes importants de stériles stockés sous forme de verses[2] à proximité des sites

[1] Minerai : roche extraite dont la teneur en uranium est suffisante au moment de l'exploitation de la mine pour être traitée afin d'en extraire l'uranium. La distinction entre stérile et minerai est une notion économique et dépend du rapport coût/bénéfice. A l'époque le minerai était choisi pour contenir une certaine teneur en uranium en dessous de laquelle il n'était pas rentable de le traiter. En France cette teneur, appelée teneur de coupure, était fixée de 100 à 200 ppm. En 1991 pour des raisons économiques cette teneur est ramenée à 400 ppm. Les stériles contenant plus de 300 ppm d'uranium ont été traités séparément du reste et on considère que les stériles composant les verses des anciennes mines sont des roches dont la concentration en uranium est comprise entre 100 et 300 ppm.

[2] Verse à stériles : Lieu où sont déversés les matériaux en vrac.

miniers. Dans le monde les stériles et les résidus de traitement combinés sont estimés à plus de $1{,}3.10^9$ tonnes, dispersés dans plus de 30 pays (IAEA, 2008). Alors que le stockage des résidus de traitement fait l'objet d'études depuis plusieurs années (Abdelouas *et al.*, 1998; Camus *et al.*, 1998; Nos *et al.*, 2013; Schindler *et al.*, 2013; Déjeant *et al.*, 2016; Chautard *et al.*, 2017), ce n'est pas le cas des verses à stériles. Avec l'évolution des connaissances en environnement l'altération des stériles miniers est un sujet crucial dû au volume important de blocs de stériles généré par l'extraction de l'uranium, ce volume est estimé à 900 million m^3 dans le monde (IAEA, 2008), dont 163 millions de tonnes en France (IRSN, 2007a). Bien que leur concentration en éléments toxiques tels que les radionucléides soit faible, de 20 à 300 ppm, la surface spécifique accrue des blocs de granite augmente la capacité de lessivage des polluants par rapport à une formation géologique naturelle. De plus, les blocs de stériles sont souvent réutilisés dans le domaine public pour la réhabilitation de routes, d'habitats, etc.

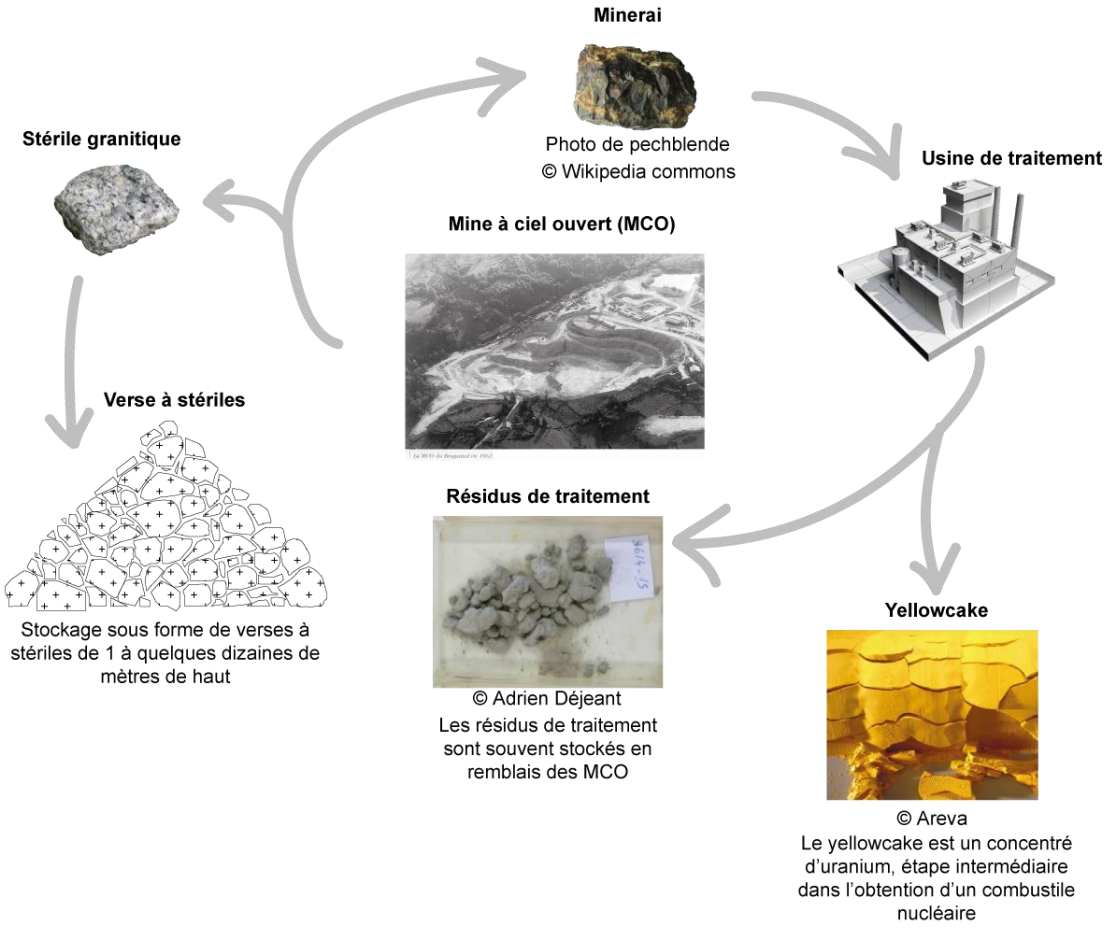


Figure 1 : Cycle de la mine illustré, mettant en évidence les 3 produits distincts de l'activité minière, stériles, résidus de traitement et yellowcake.

Le principal objectif de cette étude est de comprendre l'impact de l'altération des potentielles phases porteuses d'uranium dans les stériles miniers, de tracer et d'identifier les chemins réactionnels régissant la stabilité de l'uranium au sein de ces stériles et de surveiller son accumulation dans l'espace afin de pouvoir modéliser ultérieurement la migration à long terme de l'uranium en aval des verses à stériles.

L'originalité de ce travail repose sur trois aspects :

1. Mener une **étude géostructurale détaillée** des verses à stériles, nécessaire pour mettre en évidence les phénomènes de granoclassement[3] et les processus de pédogénèse afin d'établir un modèle conceptuel de verse à stériles.
2. Développer une méthode de **classification des échantillons** dans le mélange chaotique de la verse à stériles afin de retracer l'histoire géologique des échantillons ainsi que leur évolution au sein de la verse.
3. Combiner des données d'analyses multi-échelle, **depuis le terrain jusqu'à l'échelle moléculaire** afin de suivre l'altération et la migration de l'uranium.

En France les anciennes mines d'uranium appartiennent majoritairement à des régions granitiques, c'est pourquoi cette étude porte spécifiquement sur l'évolution des verses à stériles granitiques du Limousin. Ces endroits sont déjà connus pour leurs zones humides[4] en aval des verses où s'accumulent plusieurs centaines de ppm d'uranium (Bordelet *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013). En lien étroit avec les équipes de surveillance environnementale d'AREVA Mines, des critères spécifiques de sélection des verses à stériles ont été déterminés et ont permis d'évaluer la qualité des sites pour une étude géostructurale. Cinq sites ont fait l'objet d'un échantillonnage de surface. Le site de Vieilles-Sagnes a fait l'objet d'une première étude en profondeur (Boekhout *et al.*, 2015). Les sites de Fanay et Pény ont fait l'objet d'un échantillonnage en profondeur grâce à l'ouverture de tranchées. Des prélèvements d'échantillons de roches à différents degrés d'altération ont été effectués sur différents sites. Une étude fine minéralogique et géochimique des processus d'altération météorique de ces roches a été menée. L'identification des phases porteuses d'uranium, héritées ou néoformées a permis de contraindre les mécanismes mis en jeu. Ces analyses ont permis de reconstituer un profil type de verse à stériles dans cette région de France, de l'horizon supérieur jusqu'au paléosol technique[5] sous-jacent.

En résumé ce travail est structuré par les questions suivantes :

- Après 50 ans de mise en verse les stériles du Limousin sont-ils affectés par l'altération météorique ?
    - Les verses à stériles sont-elles des objets stables dans le temps ?
    - Si non, quels sont les produits d'altération de ces verses à stériles ?
- L'uranium est-il présent dans ces stériles ?

---

[3] Granoclassement : « Tri granulométrique par sédimentation, caractérisé par un classement vertical ou longitudinal. […] Dans le cas de colluvions et de dépôts de solifluxion, les éléments les plus fins sont à l'aval. »(Mathieu et Lozet, 2011).

[4] Zone humide : « terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année» (*Code de l'environnement Art. L.211-1*). La définition de ce terme est complexe et variable en fonction des entités, nationale ou internationale.

[5] Paléosol technique : Sensu stricto un paléosol est « un sol ancien formé dans des conditions écologiques différentes […] [et] enterré sous un dépôt plus récent […] » (Mathieu et Lozet, 2011). Nous définissons ici le paléosol technique comme appartenant au régolithe naturel enfoui sous la verse.

- En quelle quantité ?
- Sous quelles formes ?

- Les phases uranifères sont-elles stables chimiquement et mécaniquement ?
  - Est-ce que les minéraux uranifères identifiés sont réactifs ?
  - Est-ce que l'uranium migre et se concentre dans les sols en profondeur ou en aval des verses à stériles et si oui, comment ?

1.2 L'uranium dans la croute terrestre

1.2.1 Toxicité de l'uranium

L'uranium est un élément chimique (noté U), de la famille des actinides dont le numéro atomique est 92 et la masse atomique de 238,08. Il en existe trois isotopes[6] en proportions variables à l'état naturel ^{234}U (0,005%), ^{235}U (0,711 %), et ^{238}U (99,284 %). La toxicité de cet élément est liée à ses propriétés radiologiques et chimiques. Il est important de comprendre les risques liés à l'uranium afin de comprendre comment et pour quelles raisons il faut contrôler l'uranium dans l'environnement.

1.2.1.1 Toxicité radiologique de l'uranium

L'uranium a été isolé dans la pechblende en 1789 par Martin Klaproth. Jusqu'en 1896 ses propriétés radioactives sont restées inconnues. La radioactivité est découverte après les expériences d'Henri Becquerel sur les sels d'uranium (Becquerel, 1896). ^{238}U et ^{235}U sont les atomes pères définissant deux chaînes de décroissance radioactives conduisant à des isotopes stables du plomb, respectivement ^{206}Pb et ^{207}Pb (Figure 2). La toxicité radiologique de l'uranium est d'autant plus élevée que sa composition isotopique est enrichie en ^{235}U. Ce dernier est fissible suite à la capture d'un neutron et la réaction de fission libère 202,8 MeV par atome ce qui est une quantité importante d'énergie. C'est pourquoi l'uranium enrichi en ^{235}U est le principal type d'uranium utilisé pour la production d'énergie et l'armement. La décroissance radioactive produit trois types de rayonnements, appelés aussi rayonnements ionisants, plus ou moins pénétrants, qui caractérisent la radioactivité (IRSN, s.d.) :

- α (alpha) : ce rayonnement correspond à l'émission d'un noyau d'atome d'hélium, composé de deux protons et de deux neutrons. Sa portée n'est que de quelques centimètres et une feuille de papier peut l'arrêter.
- β (beta) : il en existe de deux types β^- et β^+. Le rayonnement β^- correspond à l'émission d'un électron. Le rayonnement β^+ correspond à l'émission d'un anti-électron, particule chargée positivement. La portée du rayonnement est de quelques mètres. Un matériau comme une feuille d'aluminium est nécessaire pour arrêter ce rayonnement.
- γ (gamma) : ce rayonnement est le plus énergétique, il est très pénétrant et peut parcourir jusqu'à une centaine de mètres. Arrêter les rayonnements gamma nécessite des parois en plomb ou en béton d'un mètre environ.

[6] Isotope : Les isotopes sont les atomes d'un même élément chimique (même nombre de protons et d'électrons) qui diffèrent par leur nombre de neutrons. Ils se distinguent par leur masse.

La dangerosité de ces rayons est fonction de la dose reçue et du type d'exposition, contamination ou irradiation. La contamination signifie que la source radioactive a pénétré l'organisme alors que l'irradiation est l'exposition externe qui cesse lorsque la source radioactive est éloignée. En raison de la dangerosité, des normes d'exposition en débit de dose ont été définis par le code de la santé publique et l'organisation mondiale de la santé (OMS). Plusieurs unités de mesure sont définies pour déterminer la radioactivité (CEA, s.d.; IRSN, s.d.) :

- Le becquerel (Bq), ou dose émise, correspond au nombre de désintégrations produites par un élément radioactif par seconde. Un becquerel est une unité de mesure qui correspond dans le système international à des s^{-1}.
- Le gray (Gy) désigne la dose absorbée par la matière. C'est une unité de mesure qui correspond à des joules par kilogrammes soit, dans le système international à des $m^2.s^{-2}$.
- Le sievert (Sv) est l'effet de la dose absorbée. Un sievert est une unité de mesure qui correspond dans le système international à des $m^2.s^{-2}$. Cette unité permet d'exprimer quantitativement l'impact biologique des rayonnements ionisants spécifique aux êtres humains.

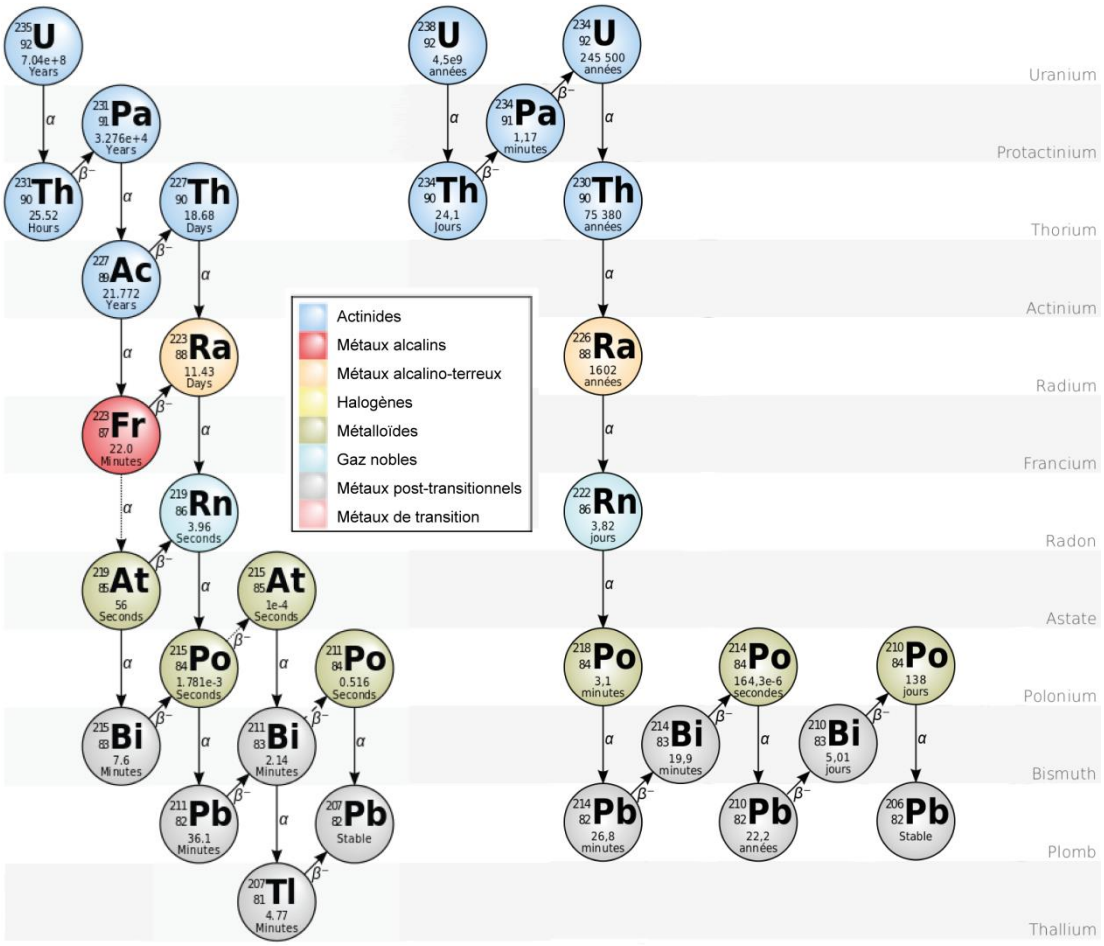


Figure 2 : Chaine de désintégration radioactives des isotopes de l'uranium 235 et 238. ***Par user:Sacamol [CC0], via Wikimedia Commons***

La radioactivité est omniprésente dans l'environnement. De nombreux radio-isotopes naturels existent tels que le carbone 14 et le radon 222, présent dans l'atmosphère, ou le potassium 40, retrouvé dans l'alimentation. Un français reçoit en moyenne une dose annuelle de l'ordre de 4,5 mSv (exposition naturelle : radon, rayonnements telluriques et cosmiques : 2,9 mSv ; exposition médicale et exposition aux radionucléides artificiels : 1,6 mSV). La dose efficace maximale admissible est fixée à 1 mSv par an pour le public en général, en dehors de la radioactivité naturelle et des doses reçues en médecine. Elle est de 20 mSv par an pour les professionnels des environnements nucléaires. En ce qui concerne les sources internes tel que l'eau de consommation, l'OMS recommande une valeur de dose efficace pour les radionucléides ne dépassant pas les 0,1 mSv par an (World Health Organization, 2011). Ces valeurs de débit de dose et de concentration en uranium sont celles au-delà desquelles l'exposition aux radiations est jugée nocive.

1.2.1.2 Toxicité chimique de l'uranium

Naturellement le corps humain contient en moyenne 100 µg d'uranium, provenant principalement de l'alimentation (Priest, 2001). La toxicité de l'uranium est liée à sa solubilité, sous forme d'ions uranyles (UO_2^{2+}), des études sur l'uranium appauvri[7] permettent de mettre en évidence les effets toxiques qui ne sont pas liés à sa radioactivité dans l'organisme. L'uranium, comme le plomb, fait partie des métaux lourds. Ingéré, l'uranium se dépose en partie sur les os, en substitution du calcium. La plus grande partie (90 %) est excrétée dans les urines, cette excrétion engendre une accumulation temporaire d'uranium dans les reins, ce qui a pour effet d'endommager les tubules rénaux. Les dommages sont visibles après des ingestions importantes, de 70 à 100 µg/kg de masse corporelle. L'OMS préconise dans le cas particulier de l'uranium une valeur guide fondée sur la toxicité chimique de 30 $\mu g.L^{-1}$ (World Health Organization, 2012).

1.2.2 L'uranium, un élément ubiquiste

L'uranium est un élément ubiquiste, on le trouve dans les sols et dans les roches de la croûte terrestre en concentration variable (de 2 à 20 ppm), il est également présent dans l'eau de mer à une concentration moyenne de 3,2 ppb (Cuney, 2010). Les minéraux uranifères sont formés sous de très nombreuses conditions, réductrices, oxydantes, hydrothermales, etc. Il en résulte un nombre important et une grande variété de minéraux uranifères, qui constituent près de 5 % des minéraux connus sur terre (Finch et Murakami, 1999). A travers les temps géologiques le nombre d'espèces uranifères augmente (Cuney, 2010; Cumberland *et al.*, 2016) de façon significative après deux épisodes majeurs :

- Il y a environ 2,2 Ga l'oxygénation de l'atmosphère provoque une oxydation terrestre globale. L'uranium, n'existant alors que sous sa forme réduite $^{[8]}U^{4+}$ et relativement stable, s'oxyde et forme de l'uranium plus soluble et donc plus mobile $^{[8]}U^{6+}$. Cette oxydation globale augmente le nombre de minéraux uranifères ajoutant à la liste des minéraux se formant en condition oxydante.

[7] Uranium appauvri : Il s'agit d'uranium appauvri en ^{235}U et donc très faiblement radioactif.

- Durant le crétacé (145 Ma) la disponibilité du phosphore est augmentée par l'apparition des plantes angiospermes. Le phosphore est connu pour sa forte affinité avec l'uranium, près de 400 gisements d'uranium sont supposés avoir été formés durant cette période, dont de nombreux gisements sédimentaires.

Aujourd'hui on compte plus de 4300 espèces minérales uranifères (Hazen *et al.*, 2009). Avant l'épisode d'oxydation $^{[8]}U^{4+}$ est principalement sous sa forme UO_2, l'uraninite. L'uraninite cristallise principalement dans les pegmatites et les granites, elle a une structure cubique. L'uraninite peut intégrer des impuretés tels que le thorium, les terres rares et le calcium (Barthelmy, s.d.; Finch et Ewing, 1992). La pechblende, UO_3 est une forme microcristalline de l'uraninite qui forme des masses sphéroïdales, elle représente le principal minerai d'uranium (Krivovichev et Plášil, 2013). Les autres minéraux primaires les plus répandus sont la coffinite $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, un silicate d'uranium de structure quadratique et les complexes de titane, niobium et tantale (Finch et Murakami, 1999). Un phénomène isolé, lié à la décroissance radioactive, affecte l'uraninite en milieu réducteur, il s'agit de l'auto-oxydation qui produit des minéraux secondaires tels que la schoepite $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}\,12H_2O]$, la ianthinite $[U_2^{4+}(UO_2)_4O_6(OH)_4\,9H_2O]$ et la becquerelite $[Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6\,8H_2O]$, toutes trois orthorombiques, mais la plupart des minéraux secondaires apparaissent en milieu oxydant (Hazen *et al.*, 2009; Hudson Institute of Mineralogy, s.d.).

L'oxydation de l'uraninite forme de nombreux groupe de minéraux uranifères (Langmuir, 1978; Finch et Ewing, 1992; Finch et Murakami, 1999; Hazen *et al.*, 2009; Krivovichev et Plášil, 2013) :

- Les oxydes, hydroxydes et oxyde-hydroxyhydrates, ces minéraux sont les premiers produits de l'altération et sont les précurseurs des groupes suivants. Les produits de l'auto-oxydation de l'uraninite appartiennent à ce groupe.
- Les silicates, dont la coffinite qui est un des seuls minéraux à être à la fois primaire et secondaire. Les silicates sont le produit de l'altération supergène des gisements uranifères. Ils peuvent être séparés en trois groupes, le groupe uranophane, le groupe weeksite et haiweeite et le groupe soddyite. La structure des silicates est majoritairement en feuillets.
- Les carbonates, ils se forment préférentiellement dans des environnements basiques lors de la dissolution de la calcite ou la dolomite. Leur structure cristalline est principalement faite de polyèdres mais comprend également quelques structures en feuillets.
- Les sulfates, dont le plus commun est l'uranopilite $[(UO_2)_6SO_4O_2(OH)_6\,14H_2O]$, ils se forment lorsque $^{[8]}U^{4+}$ est exposé à une solution d'acide sulfurique, en condition de drainage acide minier par exemple.
- Les vanadates, ils se forment généralement à pH basiques et sont peu solubles.
- Les molybdates, qui se forment lors de l'altération de gisements de molybdène associé à l'uranium.
- Les phosphates, forment le groupe le plus hétérogène, il compte de nombreux sous-groupes parmi lesquels :
    - les minéraux du groupe de l'autunite contenant $^{[8]}U^{6+}$ dont la formule générale est $A^{n+}[(UO_2)(TO_4)](H_2O)_mX_k$; avec A^{n+} un cation mono- di- ou trivalent, T = As ou P, X = F ou OH,
    - les phosphuranylites, de formule $[(AnO_2)_3(TO_4)_2X_2]$, où T = P, As et X = O ou OH. Ils apparaissent entre pH 7,5 et 8,5 et ont généralement une structure en feuillets.

Enfin la présence de bactéries est susceptible de modifier la spéciation de l'uranium, directement, par des processus oxydo-réducteurs liés à leur métabolisme, ou indirectement, en modifiant les caractéristiques du milieu (composition chimique, pH, Eh). Elles participent également à sa stabilisation par des mécanismes de bio-adsorption, ou d'accumulation intracellulaire (Mondani *et al.*, 2011).

L'uranium se concentre dans de nombreux encaissants géologiques, aussi divers que le granite, les roches sédimentaires, les carbonates, les grès, les roches volcaniques, etc. Les principaux encaissants sont liés à des discordances et des gisements sédimentaires (Cuney, 2009). Ces gisements d'uranium se sont formés depuis la fin de l'archéen (2,8 Ga) jusqu'au quaternaire (2,6 Ma) et sont exploités dans près de 80 pays à travers le monde. Un inventaire complet des gisements d'uranium connus a été établi par l'IAEA, il est en libre consultation (https://infcis.iaea.org/UDEPO/About.cshtml).

1.2.3 L'uranium en France

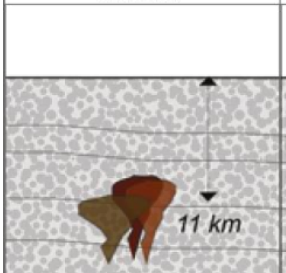
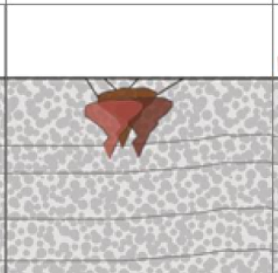
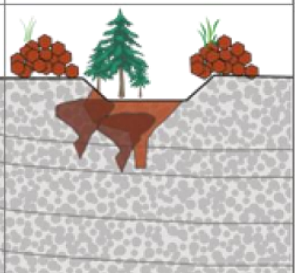
Mise en place du pluton granitique 324 Ma	**Altération hydrothermale Episyénitisation 315 - 270 Ma**	**Altération supergène**	**Altération de surface 1960- aujourd'hui**
			
Uraninites (UO_2) **Monazites** ((Ce-La-Th)PO_4) : U piégé en traces **Zircons** ($ZrSiO_4$) : U piégé en traces	**Coffinites** ($U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$) **Uraninite** (UO_2) / **Pechblende** (U_3O_8)	**Autunites** $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2$ • 10-12 H_2O	**Uranyle-phosphates U sorbé sur minéraux argileux Phases** U^{4+}-P/Al/Si
Scaillet et al. 1992	*Leroy 1978 Ménager et al. 1992*	*Barbier et Ranchin 1969 Leroy 1978*	*Allard et al. 1999 Wang et al. 2013 Bordelet et al. 2013 Boekhout et al. 2013*

Figure 3 : Schéma de l'histoire géologique du granite de St-Sylvestre et correspondance des minéraux uranifères associés.

Entre le Dévonien (416 Ma) et le Permien (251 Ma) a lieu l'orogénèse hercynienne[8] (Brulhet *et al.*, 1979). En Europe et en Asie centrale la majorité des gisements économiques d'uranium sont liés à cet épisode d'orogénèse. Dans le massif central le complexe leucogranitique peralumineux de St-Sylvestre est un témoin de cette orogénèse varisque (S. Scaillet *et al.*,

[8] Hercynien : cycle orogénique paléozoïque, appelé également varisque ou armoricain.

1996). Il est composé de granites à deux micas, grossiers, feuilletés, à grains moyens, riche en uranium (10-30 ppm). Ces roches ont une histoire complexe, avec de nombreux épisodes d'altérations hydrothermales menant à la formation d'épisyénites, roches formant des structures colonnaires liées à la dissolution de quartz. De 295 à 285 Ma, des intrusions de lamprophyre[9] recoupent ces massifs granitiques, lors d'événements tectoniques (Rock, 1984). De 274 à 284 Ma des sulfures (pyrite, marcassite) et du minerai (pechblende et coffinite) sont mis en place suite aux évènements hydrothermaux remobilisant le stock d'uranium et de soufre. Il y a 30 Ma l'activité hydrothermale tardive est suivie par l'altération supergène (J. Leroy 1978). Les minéraux uranifères identifiés dans les massifs granitiques sont, soit, liés à la mise en place du granite (surtout monazite mais aussi zircon et uraninite primaire) soit, liés à la minéralisation hydrothermale (pechblende et coffinite). L'enrichissement en uranium s'étend jusqu'à 5 m autour de la zone minéralisée (Ménager *et al.*, 1992). L'évolution des minéraux uranifères est résumée Figure 3.

1.3. Exploitation minière et gestion des produits miniers

1.3.1 Les mines d'uranium en France, importance de la région Limousin.

Avant 1942 l'uranium est principalement utilisé comme colorant dans le verre, appelé ouraline, et dans des émaux de céramiques. Après la découverte de la première pile à fission nucléaire, par Enrico Fermi en 1942, le développement de l'énergie et des armes nucléaires débute. L'histoire des mines d'uranium en France commence le 18 octobre 1945 lorsque le Général de Gaulle signe une ordonnance créant le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), chargé de l'approvisionnement en uranium du futur programme nucléaire français. En 1948 les trois premières divisions minières sont créées : La Crouzille en mai 1948 dans le Limousin, Grury en mars 1949 en Bourgogne et Lachaux en juin 1949 en Auvergne, cette dernière fermera 6 ans plus tard. A partir de 1956 les activités de prospection du CEA se développent sur tout le territoire (Alpes, Bretagne, Charolais-Beaujolais, Cévennes, Corse, Creuse, Forez, Hérault, Margeride, Normandie, Poitou, Pyrénées, Vendée, Vosges etc.).

[9] Lamprophyre : roche filonienne microgrenue, […] issue de magmas riches en H_2O ayant rapidement cristallisés […]. Les compositions chimiques sont variées, allant de celle du granite à celle du basalte. (Foucault et Raoult, 2010)

Des prospecteurs et des exploitants privés apparaissent, parmi lesquels la CFMU (Compagnie Française des Minerais d'Uranium), SCUMRA (Société Centrale de l'Uranium et des Minerais RAdioactifs), MOKTA, RESS et SIMURA (Société Industrielle et Minière de l'Uranium). En 1976 la COGEMA (COmpagnie GEnérale des MAtières nucléaires, qui deviendra AREVA NC), grande société du cycle du combustible français, est créée, elle englobe toutes les activités de production d'uranium du CEA.

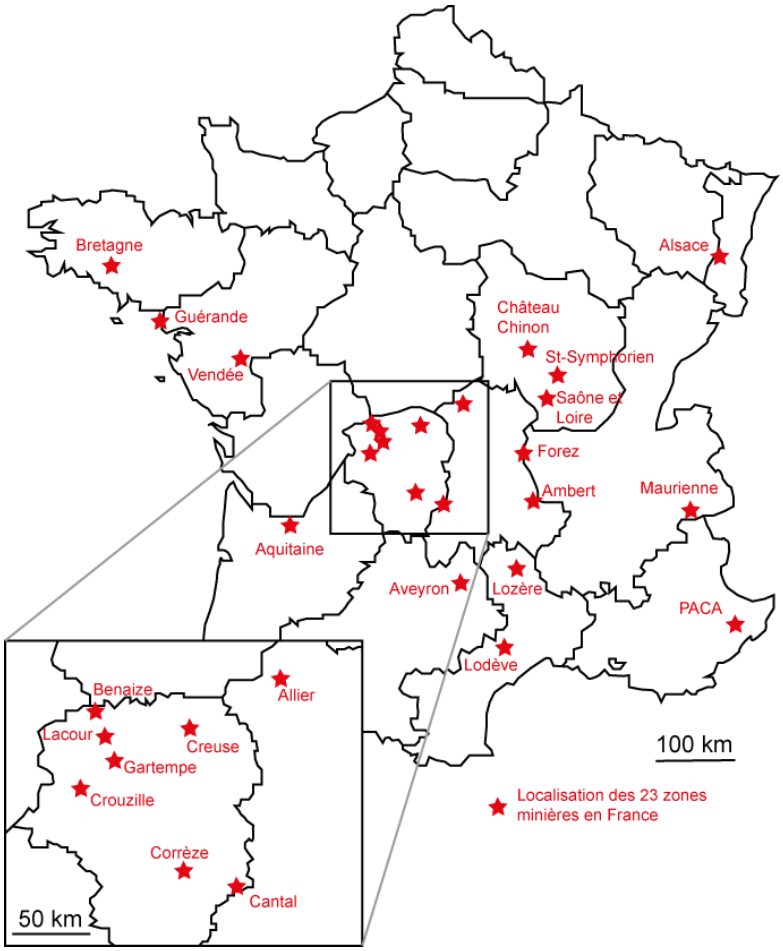


Figure 4 : Carte de France localisant les principales zones minières, ces zones contiennent différents sites pouvant contenir eux-mêmes plusieurs quartiers miniers. La carte a été élaborée à partir de la base de données MIMAUSA de l'IRSN.

La même année est fondé MINATOME qui regroupe, dans le domaine minier nucléaire, les moyens de la Compagnie Française des Pétroles et ceux du groupe Pechiney Ugine Kuhlmann (PUK) (Paucard, 2007; Blanc, 2009). En juin 2001 est créé le groupe Topco qui réunit les entreprises FRAMATOME, COGEMA et CEA Industrie (filiale du Commissariat à l'Energie Atomique) et qui sera renommé sous la direction d'Anne Lauvergeon, en septembre 2001, AREVA, une entreprise unique couvrant toute la chaîne de production énergétique.

Après une période de 50 ans d'exploitation de l'uranium français, la mine de Jouac (dernière mine française d'uranium) ferme en 2001 et marque la fin de l'extraction d'uranium sur le territoire. Aujourd'hui on compte près de 210 anciens sites miniers d'uranium, située de la Bretagne à la Côte d'Azur, réparties dans 23 zones minières. En France plus de 80 % des sites miniers d'uranium sont d'origine granitique. La plupart des anciennes mines se trouvent en Alsace, en Bretagne, en Vendée mais surtout dans l'ancienne région du Limousin, rebaptisée aujourd'hui Nouvelle Aquitaine, dans le département de la Haute-Vienne, qui compte à lui seul une cinquantaine d'anciens sites dans 9 zones minières (Figure 4). Les études effectuées dans cette thèse portent sur les sites miniers de l'ancienne « Division Minière de la Crouzille » (DMC) créée en 1948, dans le Limousin. La DMC a produit 23342 tonnes d'uranium, soit près de 13 millions de tonnes de minerai extrait, jusqu'à sa fermeture 1995. Ces travaux ont

engendrés l'extraction de près de 57 millions de tonnes de stériles, généralement déposés à proximité des lieux d'extraction (AREVA, 2004). La fin des activités minières est décidée en 1990 par la COGEMA et d'importants travaux de réhabilitation ont été mis en œuvre depuis. Aujourd'hui la majorité des anciennes mines appartient au « Business Group » Mines d'AREVA elles font l'objet d'une surveillance attentive. La DMC est rebaptisée en 2002 « Etablissement de Bessines » et ses activités intègrent, aujourd'hui, la surveillance et la gestion des anciens sites miniers.

La surveillance des anciennes mines englobe différents aspects tels que la stabilité mécanique des verses à stériles, le stockage des résidus de traitement, la réhabilitation des paysage etc. Si tous les sites miniers français ont fermé depuis la fin des années 90, dans le monde l'exploitation continue. Les gisements granitiques représentent près de 10 % des mines d'uranium dans le monde (IAEA, s.d.) (Figure 5). Ces gisements granitiques sont « petits » à « moyens » et contiennent de 10 t à 5000 t d'uranium avec des concentrations de 0,05 à 0,5 %.

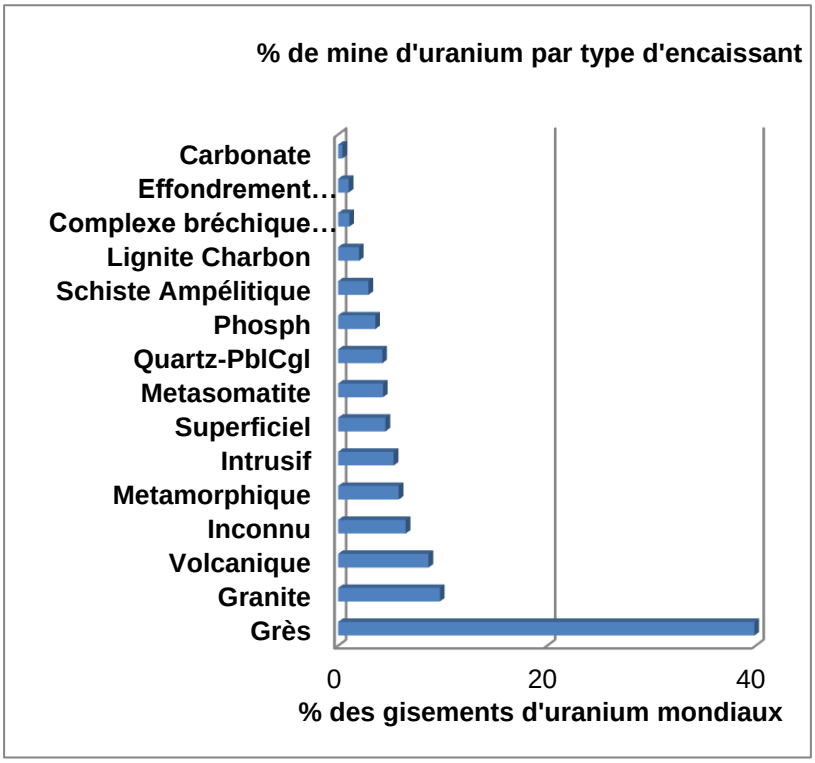


Figure 5 : Le granite est le deuxième encaissant géologique (près de 10%) des mines d'uranium exploitées aujourd'hui. ***(Données d'après IAEA 2009)***

1.3.2 Types de produits miniers

Le cycle de la mine et l'exploitation de l'uranium est à l'origine de plusieurs catégories de produits miniers (Figure 1), du **minerai,** des **stériles**, et des **résidus de traitement**. Il est important de bien comprendre chaque terme afin de ne pas confondre ces produits qui n'ont pas les mêmes concentrations en uranium et autres radionucléides et donc pas la même radioactivité. Avant l'exploitation, lors de la prospection, la morphologie des filons d'uranium, et d'autres facteurs tels que la localisation, la richesse en minerai et les conditions de travail des mineurs, déterminent le type d'extraction. Un filon vertical favorisera une extraction par **Travaux Miniers Souterrains (TMS)**, sous forme de galeries, alors que d'autres filons, plus étendus et moins profonds, seront exploités par des **Mines à Ciel Ouvert (MCO)**. Dans les deux cas l'accès au minerai nécessite l'extraction de roches « **stériles** ». Le terme stérile désigne une roche qui n'est pas porteuse de minerai. Deux types de stériles doivent être distingués :

- **Les stériles francs** : La concentration en uranium est celle du bruit de fond géologique, 20 ppm en moyenne dans la région du Limousin.
- **Les stériles de sélectivité** : La concentration en uranium est en dessous de la « teneur de coupure », teneur en dessous de laquelle il n'était pas rentable de traiter la roche pour en extraire l'uranium. Cette teneur est historique, elle dépend de la période d'extraction et du cours de l'uranium à cet instant sur le marché. La teneur de coupure des sites étudiés dans la DMC a varié de 100 à 300 ppm d'uranium.

Peu importe leur nature, stériles francs et stériles de sélectivité ont été entreposés et stockés sous forme de verses exposées aux intempéries. L'histoire de ces verses ne peut pas être retracée, ou très rarement. Ainsi une verse à stérile repérée aujourd'hui à un endroit donné, peut avoir subi de nombreux déplacements et/ou remaniements au cours de l'exploitation de la mine et de la réhabilitation des sites miniers après exploitation. On retrouve aujourd'hui des verses à stériles partiellement végétalisées (fougères et bouleaux de 2 à 3 mètres de haut). Ces indicateurs végétaux sont un premier indice sur l'ancienneté de la mise en place de la verse.

Les **stériles** sont bien distincts des **résidus** de traitement. Les résidus de traitement constituent le produit récupéré après extraction de l'uranium dans le minerai. Par conséquent les résidus de traitement contiennent peu voire plus d'uranium, mais tous les éléments fils de la chaine radioactive demeurent dans l'échantillon (Abdelouas, 2006). Les résidus de traitement ont une radioactivité élevée sans pour autant contenir beaucoup d'uranium. C'est en anglais que la distinction entre stériles et résidus de traitement est plus délicate. « Waste rocks » et « residues » désignent les stériles (IAEA, 2008), « mill tailings » et « mill residues », les résidus de traitement et « waste » en général comme les produits, stériles et résidus de traitement y compris.

La notion de **verse à stériles** doit également être définie. Sensu stricto, AREVA définit une verse à stériles comme « toute modification de la topologie du site par ajout de stériles lors de l'activité de la mine ou de son réaménagement. Sont donc exclus de ce recensement les remblayages partiels ou totaux de mines à ciel ouvert, les pistes d'accès, les stockages de résidus de traitement et leurs couvertures constituées de stériles miniers, les anciens carreaux miniers[10] et aires de dépôts de minerai. » (Gerland, 2015).

La verse à stériles est à distinguer de la « **zone d'emprise minière** », cette dernière n'est pas strictement définie mais comprend les domaines d'exclusion de la « verse à stériles». Dans ce manuscrit cette zone est assimilée à la verse, ce qui permet par ailleurs d'étendre les résultats de l'étude « d'impact » à des sites dont l'histoire de mise en place de la verse à stériles n'est pas connue. Les termes sont conservés afin de respecter une homogénéité dans la nomenclature. Mais pour plus de clarté sur les objets d'étude le terme de « **verse remaniée** » est ajouté. La verse remaniée désigne un sous ensemble de la zone d'emprise minière ne contenant que des stériles miniers et des sols n'ayant pas subi de traitement chimique. Ainsi le concept de verse remaniée comprend les stériles de remblais des MCO, les stériles utilisés sur des chemins et toutes les étendues de stériles miniers, à l'exclusion des zones contenant les

[10] Carreau minier : Infrastructures construites par l'Homme, servant à l'exploitation de la mine. Ce terme ne concerne que les bâtiments (pas les produits de l'exploitation tels que les stériles ou les résidus de traitement).

résidus de traitement. Il est capital dans cette étude d'exclure totalement la possibilité de contamination par les résidus de traitement des verses à stériles.

1.3.3 Stratégie de gestion de ces produits

Depuis l'apparition du droit de l'environnement en 1976, l'ouverture des sites miniers est conditionnée par une étude approfondie de l'environnement, de la faune et de la flore, et tout projet d'exploitation doit être accompagné d'un projet de réhabilitation (Paucard, 2007). Aujourd'hui, il existe de nombreuses institutions pour garantir la sécurité des populations face à de potentiels risques environnementaux. En ce qui concerne la radioprotection l'ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire) a trois missions principales. La mission de participer, avec le gouvernement, à la réglementation en prenant des décisions techniques sur les projets de décrets et d'arrêtés ministériels. La mission de contrôle en vérifiant le respect des règles par les installations nucléaires, les utilisateurs de rayonnements ionisants et les expéditeurs de matériaux radioactifs (EDF, AREVA, CEA, IRSN, hôpitaux, centres de recherche etc.). Enfin il lui incombe d'informer le public, y compris en cas de situation d'urgence radiologique, afin d'assurer un contrôle légitime, transparent et reconnu des citoyens. En 2003 un premier Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs (PNGMDR) est lancé par le ministère de l'écologie et du développement durable. Ce plan est constitué d'un Groupe d'Expertise Pluraliste (GEP), piloté par l'ASN. Le GEP réunit des représentants de l'administration, des producteurs de déchets radioactifs, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs), l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire), la CNE (Commission Nationale d'Evaluation) et des représentants d'associations de protection de l'environnement. Le département R&D du pôle AREVA Mines participe aux études environnementales après la fermeture des mines qui sont réalisées par le service Après-Mines France d'AREVA. Pour les plus grosses exploitations, des études COGEMA sont disponibles, mais lorsque les sites étaient exploités par des prospecteurs indépendants l'historique des travaux est en général très peu documenté.

Dans le cadre du PNGMDR la totalité des anciens sites miniers ont fait l'objet du recensement des verses à stériles par AREVA NC entre 2013 et 2015 (Gerland, 2015). Il est rappelé qu'étant donné la définition économique des stériles miniers et bien que ce ne soient pas des « déchets miniers » au sens du code de l'environnement, « le problème des stériles rejoint le problème de la protection de la population dans les régions à radioactivité naturelle plus élevée que la moyenne » (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer, 2012, Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, 2009, Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2015). La recommandation définie concernant les stériles miniers est la suivante :

- « Gérer les stériles : mieux connaitre leurs utilisations et réduire les impacts si nécessaire. » Notamment en recensant les stériles qui ont été réutilisé dans l'espace public et le débit de dose associé (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer, 2012, Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2015).

Jusqu'à aujourd'hui, les stériles n'ont pas été traités, il s'agit de roches naturelles dont la concentration en produits toxiques est faible. Le traitement d'un tel produit serait couteux et libèrerait des produits toxiques, tel que l'uranium qui y est naturellement concentré. Avant

toute décision de réhabilitation de site il est nécessaire de caractériser les verses à stériles en répondant aux questions suivantes :

- Les verses à stériles sont-elles des objets stables dans le temps ?
- Les verses à stériles contiennent-elles de l'uranium ?
  - En quelle concentration ?
  - Sous quelle forme ?
  - Est-il mobile ?

1.4 Les verses à stériles granitiques

Afin de discuter de la stabilité des verses à stériles granitiques dans un premier temps les bases de l'altération du granite sous forme de massif granitique sont exposées. Dans un second temps les études existantes sur la mobilité et la spéciation de l'uranium dans l'environnement sont présentées, les expériences de laboratoire sont comparées aux observations de terrain.

1.4.1 L'altération du granite

L'étude de la mobilité de l'uranium en contexte granitique nécessite une compréhension particulière de d'altération du granite dans un premier temps. Cet encaissant n'étant pas sous sa forme initiale de massif granitique mais sous forme de blocs de roches il sera d'autant plus complexe de retracer l'histoire géologique des échantillons. Une stratégie d'analyse multi-échelle, similaire à celle de l'étude des régolithes, du terrain à l'échelle nanométrique, est mise en place pour l'étude des verses à stériles. Un régolithe désigne le profil d'altération supergène de la roche mère jusqu'aux horizons de sols les plus superficiels incluant les paléosols, les sols colluviaux, et les horizons organiques les plus récents, à peu près « tout de la roche mère à l'atmosphère » (Eggleton, 2001; Scott et Pain, 2009). L'étude de la formation d'un régolithe fait appel à de nombreuses connaissances dans les domaines tels que la géomorphologie, la géostructure, les processus d'altération météorique, la minéralogie, la géochimie ou la géomicrobiologie.

1.4.1.1 Structure d'un régolithe et altération météorique

Structure d'un régolithe

Le régolithe, formé à partir de l'altération de la roche mère, est composé de plusieurs couches superposées. Dans un modèle type de régolithe, de la surface vers la profondeur, les horizons d'un profil sont séparés en fonction de leurs caractéristiques de structure, texture, d'abondance d'éléments grossiers, de couleur, d'enracinement ou d'autres traits pédologiques. Les horizons les plus communs sont (Baize et Jabiol, 1995; Duchaufour, 2001; Eggleton, 2001; Scott et Pain, 2009) :

- L'horizon O: produit de la dégradation de la matière organique en surface du régolithe qui concentre acides humiques, carbonates et nitrates. Le sol peut être subdivisé en deux horizons :
  - L : La litière fraiche, constituée de matière organique non dégradée.

    - F : La couche de fermentation de matière organique en cours de dégradation.
- Les horizons A, E et B constituant le solum[11]. A est un horizon mixte de matière organique et de matière minérale constituant le sommet des profils de sol. E est un horizon de lessivage intense, sol éluvial, contenant très peu de matière organique. Les oxydes de fer de manganèse et les minéraux argileux ont migré vers les horizons sous-jacents. B est un horizon de sol illuvial, enrichi en minéraux argileux et oxydes provenant de l'altération des horizons sus-jacents.
- L'altérite ou le saprolite, horizon C : il s'agit d'un horizon dans lequel l'altération chimique est plus importante que dans le saprock mais reste modérée. Les minéraux primaires sont toujours visibles mais plus de 20 % des minéraux sensibles à l'altération, silicates ferromagnésiens et feldspath sont dissous. La dissolution de ces minéraux est à l'origine d'une perte en magnésium, calcium, sodium et potassium. Les premiers minéraux argileux se forment (chlorite, smectite, kaolinite).
- Le saprock : c'est la partie superficielle de la roche-mère partiellement altérée, affectée essentiellement par une altération mécanique.

Processus d'altération météorique

Les processus initiaux à l'origine du régolithe sont la fragmentation des roches et l'altération des matériaux parents (Baize et Jabiol, 1995; Baize, 2016), ces processus forment les horizons tel que le saprock et l'horizon C. La **fragmentation mécanique des roches** cohérentes accompagne souvent les processus d'altération chimique. Elle est provoquée par des contraintes physiques, comme les épisodes tectoniques ou des contraintes de développement des racines liées à la végétation, qui ont pour effet d'augmenter la surface spécifique de la roche. L'**altération des matériaux parents** associe l'altération chimique et l'érosion. L'**altération chimique** est restreinte aux interactions entre les eaux de précipitations (eaux de pluies contenant des acides organiques ou inorganiques provenant de la pédogénèse) et les roches et leurs produits d'altération (Nesbitt et Young, 1989) cette altération est particulièrement importante dans le solum. Le taux d'altération chimique est fonction du pH, de la température et de la présence et du développement de la couverture de sol en surface. Plus cette couche de sol s'épaissit et s'appauvrit en minéraux primaires, plus l'altération chimique est ralentie (Oliva *et al.*, 2003). Dans les massifs granitiques européens soumis à des conditions climatiques tempérées, l'altération est rapportée à des profondeurs de 6 à 60 m de profondeur (Barbier et Ranchin, 1969; Le Pera *et al.*, 2001; Jerden et Sinha, 2006; Migoń et Vieira, 2014). L'**érosion** est induite par l'altération supergène, restreinte au premiers 50 m de surface (Scott et Pain, 2009), elle n'est pas uniforme en profondeur car elle est fonction des fissures qui affectent le régolithe et de sa lithologie. Elle a pour effet de retirer les couches supérieures du sol ou de la roche meuble.

En climat tempéré les principaux processus affectant le profil de sol sont la décarbonatation, la lixiviation, l'illuviation, la podzolisation et les cycles d'oxydoréduction (Duchaufour et Souchier, 1978; Mokma et Buurman, 1982; Eggleton, 2001; Baize, 2016) (Figure 6). La **décarbonatation** et la migration des cations Ca^{2+} provoque une accumulation de calcite secondaire dans l'horizon C. La **lixiviation** est le mécanisme de dissolution et de migration des ions dans les

[11] Solum : Horizons affectés par des processus pédogénétiques important, avec une altération chimique marquée ; typiquement les horizons A, E et B.

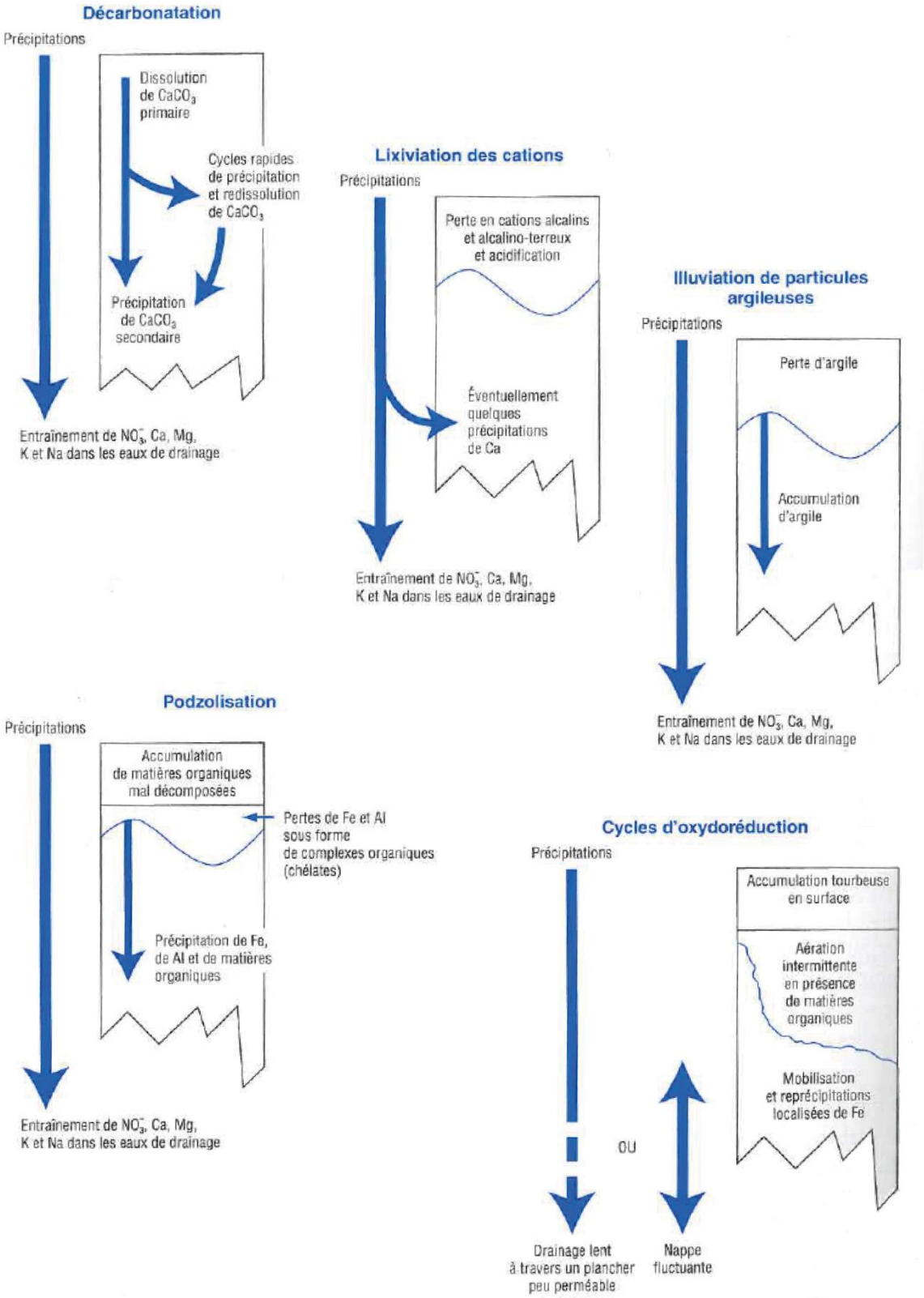


Figure 6 : Processus pédogénétiques caractéristiques de climats tempérés, extrait de *Baize 2011 – Fig. 28.1.*

horizons sous-jacents. L'**illuviation** désigne l'accumulation ou le dépôt de matière provenant d'un autre horizon de sol. La **podzolisation** est un processus de lessivage important du fer qui conduit à la formation d'un podzol, horizon riche en matière organique, aluminium et produits amorphes. Enfin les **cycles d'oxydoréduction** correspondent à une alternance dans un profil de sol de milieu réduit et oxydant en fonction du niveau de la nappe d'eau.

La mesure du taux d'altération est un calcul complexe. En général le taux d'altération des roches n'est pas fonction de la résistance des minéraux les plus stables mais de la fragilité de ses minéraux les plus réactifs. De nombreuses études sur les rythmes d'altération des roches ont été réalisées en assimilant ce taux d'altération à ceux de leurs minéraux les plus solubles, (Lasaga *et al.*, 1994; Malmström *et al.*, 2000; Scott et Pain, 2009), ces minéraux sont la biotite et le plagioclase (Nesbitt et Young, 1989; White et Brantley, 1995; White *et al.*, 2002; Wongfun *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2016), ils correspondent aux minéraux les moins stables dans le diagramme de stabilité de Goldich. Dans le cas du granite la dissolution de ces minéraux suffit à déstabiliser toute la roche.

Les travaux de modélisation, basés sur la thermodynamique permettent de calculer le taux d'altération chimique pour un granite, assimilé à celui du feldspath, de 1.10^{-12}.mol.m^{-2}.s^{-1} (Lasaga *et al.*, 1994). Les feldspaths sont très importants dans les processus d'altération car ce sont les minéraux les plus abondants de la croûte continentale supérieure. Certaines techniques utilisant la géochimie isotopiques peuvent être utilisées pour dater des régolithes, il existe plusieurs isotopes permettant de tracer l'altération en fonction des âges des phénomènes d'intérêt. Le ^{14}C est utilisé pour des âges compris entre 10^2 et 10^4 ans, K/Ar et ^{40}Ar/^{39}Ar pour des âge de 10^5 à 10^8 ans et ^{10}Be, ^{36}Cl, ^{26}Al pour des âges de 10^2 à 10^7 ans (Scott et Pain, 2009). En Angleterre l'utilisation du carbone 14 dans les substances humiques d'un profil de sol granitique permet de les dater de 4000 à 15000 ans et d'en déduire, par rapport à l'épaisseur du sol, le taux d'altération entre $2,6.10^{-13}$.mol.m^{-2}.s^{-1} et $4,1.10^{-13}$.mol.m^{-2}.s^{-1} (Parry *et al.*, 2015). La taille des minéraux compte également dans l'intensité de l'altération d'un profil. A chimie et minéralogie équivalentes, plus les grains sont fins plus la roche s'altère rapidement (Mareschal *et al.*, 2015). Enfin la végétation (Lee et Parsons, 1999), les microbes et la présence de méso-organismes (termites, vers de terre etc.) ont aussi une influence majeure dans la structure et l'altération des régolithes.

Toutes les caractéristiques de l'altération des régolithes sont intrinsèquement liées, plus les sols sont vieux, plus les taux de dissolution sont faibles. Plus les sols sont profonds, moins ils sont dissous (Parry *et al.*, 2015). Les taux de dissolutions les plus importants sont à la surface du profil et à l'interface profil/roche mère. Il n'existe pas de valeur fixe de taux de dissolution qui s'appliquerait à tous les régolithes, chaque profil d'altération est fait d'un équilibre dynamique particulier entre érosion, lessivage, dépôts et développement de la végétation.

1.4.1.2 Signature minéralogique et géochimique des profils

La minéralogie des régolithes dépend du matériau parent, il s'agit des produits d'altération de la roche mère ou de fragments des minéraux primaires constituants la roche mère. Les minéraux secondaires dans les régolithes se forment à faible température, en condition d'hydratation et vont être spécifiques du milieu, oxydant ou réducteur. Ces minéraux secondaires sont typiques de l'altération de surface. Une forte hydrolyse engendre le remplacement d'un cation par un ion hydrogène et en condition oxydante le fer ferreux

s'oxyde en fer ferrique. Ces deux réactions chimiques permettent de prévoir la minéralogie des produits secondaires les plus communs, les minéraux argileux et les oxydes de fer (White et Brantley, 1995). Ces minéraux secondaires sont accompagnés de minéraux primaires résiduels tels que le quartz et le zircon qui sont très résistants. La plupart des minéraux formés lors de l'altération météorique dans les régolithes sont loin de correspondre aux structures cristallines idéales, ils comportent de nombreux défauts dans leur réseau cristallin et sont parfois de très petite taille (2 µm), ce qui rend l'identification difficile (Scott et Pain, 2009).

La plupart des minéraux les plus sensibles à l'altération contiennent du fer ferreux, dès que la roche atteint le front d'oxydation d'un profil de régolithe le fer s'oxyde et la structure du minéral évolue. Une expérience d'altération (Takaya, 2014) de granite en grains millimétrique à pH variable (de 3 à 5) démontre l'importance du pH dans l'altération de ces minéraux. A pH faiblement acide (pH = 5) l'altération du plagioclase est prédominante, alors qu'à pH acide (pH = 3) c'est l'altération de la biotite qui prédomine, ce que l'auteur explique par le rôle tampon du plagioclase. En fonction des éléments en solution (calcium, sodium et potassium) des calculs d'indice de saturation (SI) permettent d'estimer la probabilité de précipitation de certaines espèces minérales secondaires.

		pH initial = 5.0	
		(7 jours)	(56 jours)
Granite en grains millimétriques	Al(OH)3 (amorphe)	-0.41	-0.18
	Gibbsite	**2.28**	**2.51**
	Fe(OH)3 (amorphe)	**0.15**	**0.3**
	Goethite	**6.04**	**6.19**
	Ca-montmorillonnite	-7.12	-2.9
	Illite	-9.6	-5.11
	Kaolinite	-0.12	**2.28**
	SiO2 (amorphe)	-4.01	-3.05
	Quartz	-2.77	-1.81

Tableau 1 : Indice de saturation de minéraux et de phases amorphes en solution aqueuses calculées d'après l'expérience de laboratoire de Takaya (2014). Les valeurs positives sont indiquées en gras.

A pH faiblement acide (pour une expérience menée en laboratoire pendant 7 à 56 jours) la gibbsite, la goethite la kaolinite et des oxyhydroxydes de fer amorphes sont susceptibles de précipiter (Tableau 1 (Takaya, 2014)). A une échelle beaucoup plus importante les premiers résultats d'analyse géochimique de la verse à stériles granitique du projet de Diavik (Smith, Bailey, *et al.*, 2013) suggèrent un effet tampon sur le pH de la dissolution des oxyhydroxydes d'aluminium et de fer. La modélisation par rapport aux éléments mis en solution après un an d'expérience indique une probable précipitation d'oxyhydroxydes de fer, de jarosite et de gibbsite entre autres (Tableau 2) constitué d'après les données de l'article (Smith, Bailey, *et al.*, 2013)). Dans ces deux études la gibbsite revient comme un potentiel minéral secondaire de l'altération débutante des granites en conditions de pH faiblement acide. En milieu naturel la gibbsite est observée dans des conditions de forte altération, en milieu tropical par exemple (Mathieu *et al.*, 1995; Nguetnkam *et al.*, 2008; Yusoff *et al.*, 2013; Sanematsu *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016; da Silva *et al.*, 2016). Elle est par ailleurs également rapportée comme constituant les fractions argileuses de massifs granitiques en climat tempéré (Begonha et Braga, 2002; Braga *et al.*, 2002a). Après une longue période d'altération, quel que soit le climat, les mêmes produits d'altération peuvent être observés (Tardy *et al.*, 1973; Gerard *et al.*, 2007).

Eléments ou groupes de minéraux dissouts	Minéraux secondaires susceptibles de précipiter
Sulfures	Ferrihydrite
	Goethite
Sulfates	Basaluminite
	Alunite
	Jarosite
Aluminium	Gibbsite
	Diaspore
	Boehmite
Fer	Ferrihydrite
	Goethite
	Lepidocrocite
	Oxydes de Fe (Hématite, Magnétite, Maghémite)

Tableau 2 : Tableau compilé à partir des données de Smith (2013). Ce tableau correspond à la liste exhaustive des espèces susceptibles de précipiter, d'après les calculs MINTEQA2 de saturation des éléments en solution.

Dans un « bilan » géochimique les éléments lixiviés, ceux qui s'accumulent de façon statique (accumulation relative) sont distincts de ceux qui s'accumulent comme éléments exogène après lessivage (accumulation absolue) (Chatelin, 1970).

L'interprétation des bilans géochimiques se base sur le postulat que certains éléments sont stables, comme les éléments composants des minéraux résistants aux attaques acides (ce sont les invariants géochimiques). Les invariants communément utilisés sont le zirconium et le titane (Egli et Fitze, 2000) car ils entrent respectivement dans la constitution des minéraux zircon et rutile, deux minéraux très résistants à l'altération. le problème de l'utilisation de ces éléments est lié à leur faible concentration dans les roches impliquant des modifications considérables dans les bilans pour de faibles variations absolues (Chatelin, 1970). Une technique de calcul de variation repose sur le calcul des bilans iso-élémentaires prenant en compte un invariant et une roche mère de référence (Middelburg *et al.*, 1988). Des indices d'altération peuvent également être utilisés afin de classer les échantillons par « degré d'altération ». Ces indices sont calculés à partir des éléments majeurs, aluminium, sodium, potassium, calcium. Il en existe plusieurs (Nesbitt et Young, 1984, 1989; Nesbitt et Wilson, 1992; Ohta et Arai, 2007; Price et Velbel, 2003; Ceryan, 2015; Scarciglia *et al.*, 2016) :

le « Chemical Index of Alteration » (CIA), utilisé dans de nombreuses études de paléosol, il décrit la transformation de feldspath en minéraux argileux, le « Chemical Index of Weathering » (CIW), similaire au CIA, ne prend pas en compte le potassium, le « Plagioclase Index of Alteration » (PIA) pour une caractérisation spécifique des plagioclases dans les échantillons, et le « Vogt's Residual Index » (V), utilisé pour déterminer la maturité des sédiments résiduels (Price et Velbel, 2003).

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)} 100$$

$$CIW = \frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O)} 100$$

$$PIA = \frac{(Al_2O_3 - K_2O)}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)} 100$$

$$V = \frac{(Al_2O_3 + K_2O)}{(MgO + CaO + Na_2O)}$$

Ces indices ne prennent pas en compte tous les éléments, il faut donc choisir celui qui correspond le mieux au type de roche analysé. Ces indices, considérant l'aluminium immobile, et les bilans iso-élémentaires, calculés avec des éléments immobiles de minéraux résistants, sont complémentaires dans une description complète des tendances géochimiques.

1.4.1.3 Géomicrobiologie

Tout un pan de l'étude de l'altération des roches est dédié à l'interaction avec le vivant, il s'agit de la géomicrobiologie. Le développement bactérien et végétal à la surface des minéraux joue un rôle important dans la formation des régolithes. De nombreuses études montrent le rôle de la végétation, tel que les lichens, dans l'altération mécanique des roches (Banfield *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2000; Jackson, 2015; Lee et Parsons, 1999; Rios *et al.*, 2002). Beaucoup de bactéries sont également reconnues pour leur influence sur l'équilibre des conditions oxydo-réductrices dans les sols, ce qui peut modifier les équilibres chimiques des minéraux. Elles jouent également un rôle important dans le piégeage de certains polluants comme les métaux lourds et l'uranium (Zouboulis *et al.*, 2004; Wilkins *et al.*, 2006; Cai *et al.*, 2007). Cet aspect, bien que très important, n'est pas abordé dans cette thèse.

1.4.2 Etudes environnementales de mobilité de l'uranium

Depuis peu, il y a une prise de conscience de l'importance des études de réhabilitation de site après l'activité minière (Anderson et Butler, 2017; Jamieson *et al.*, 2015). Pour les anciens sites miniers (de plus de 20 ans) la gestion se fait généralement après la réhabilitation, quand les conséquences environnementales de drainage acide ou de lessivage de contaminants sont déjà mesurées dans l'environnement. Afin que les changements et l'impact environnemental puissent être suivis dans le temps, autant au niveau de la réactivité géochimique, que sur le plan de l'évolution géomorphologique, certains sites, plus récents, font l'objet d'une surveillance continue (minéralogique, géochimique et géomorphologique) dès le début de la réhabilitation par le biais d'une instrumentation interne (capteurs pH, température, mesures chimiques) (Smith, Moncur, *et al.*, 2013; Amos *et al.*, 2015; Hancock *et al.*, 2016) . Les premiers résultats de cette surveillance mise en place en 2012, sur des stériles granitiques du site de Diavik, au Canada, indiquent un lessivage important des sédiments pendant les premiers temps après la mise en place de la verse. Ce lessivage est à l'origine d'un dépôt important de matériau sablo-limoneux en pied de verse. Le taux de sédiments lessivés se stabilise après le développement de la végétation pour atteindre un taux similaire à celui d'un sol naturel (Hancock *et al.*, 2016). Les résultats à long terme de ces études seront très importants dans les cinquante prochaines années.

En attendant, de nombreux sites miniers abandonnés doivent faire l'objet d'une étude moins sophistiquée, sans instrumentation et sans connaitre la topologie et la composition du terrain sur lequel les stériles ont été déposés. Dans ce domaine les études sur les stériles miniers sont

relativement récentes (Tran *et al.*, 2003; Hughes *et al.*, 2007; Goumih *et al.*, 2013; Jamieson *et al.*, 2015). Celles portant sur les anciennes mines d'uranium sont principalement localisées au Portugal dans les granites des Beiras, cependant elles se concentrent sur les sols et les cours d'eau impactés et non sur les verses à stériles (Cabral Pinto *et al.*, 2014; Neiva *et al.*, 2014). Les études hydrologiques dans les zones d'impact miniers révèlent souvent une variation dans le marquage environnemental des cours d'eau entre l'amont et l'aval de sites miniers (Phrommavanh *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013; Neiva *et al.*, 2014; Leermakers *et al.*, 2016).

1.4.2.1 Simulations en laboratoires

Diverses études de laboratoire ont été menées sur le comportement des granites en condition de lessivage acide. D'autres servent à mettre en évidence des processus de cristallisation de minéraux uranifères secondaires ou de sorption de l'uranium dans des conditions acido-basique et oxydo-réductrice données. Ces études de laboratoires sont importantes pour trouver des méthodes de remédiation de sites marqués et pour comprendre les phénomènes naturels dans les verses à stériles, les résidus de traitement, les sols naturels mais aussi les zones humides.

L'étude du lessivage en colonne de blocs provenant de la verses à stériles de Bertholène en France, dans l'Aveyron (Cathelineau *et al.*, 1993), conclue que les roches en condition de drainage acide ont la même réactivité que les résidus de traitement. Une étude similaire a été menée directement sur des sédiments de la Province de Guangdong, en Chine, les quantités d'uranium et de thorium mises en solutions par le lessivage en colonne ont été corrélée à l'apport induit par les activités anthropiques dans la rivière (Wang *et al.*, 2016).

Les études en laboratoire portant sur des sables ou des granites en poudres sont un indicateur de ce qui pourrait se passer dans le milieu naturel, dans un cas extrême de drainage acide. Cela donne un pôle extrême des produits d'altération possibles dans le scénario le plus pessimiste car il faudrait, pour se reposer sur ces méthodes, que les roches sur le terrain subissent d'abord une altération mécanique très importante, puis un lessivage chimique intense. Or, en milieu naturel, le granite est sous forme de massif ou de blocs, l'altération est alors un équilibre dynamique. La dissolution des phases les plus sensibles déstabilise la structure et provoque une légère altération mécanique, ce qui libère de la surface disponible à la réactivité chimique et ainsi de suite. L'eau qui percole à travers les verses peut être légèrement acide mais rarement à un pH < 3. Enfin l'obtention de données en laboratoire est limitée dans la durée de quelques jours à plusieurs mois, ce qui ne permet pas de se projeter sur les mécanismes géochimiques de longues durées, de plusieurs années voire plusieurs siècles.

D'autres études en laboratoire s'intéressent à des réactions chimiques spécifiques, avec un nombre d'éléments limités, dans des conditions de pH et de température contrôlées. Ces expériences apportent beaucoup aux études environnementales, car elles affinent les processus chimiques qui peuvent être soupçonnés dans le milieu naturel, en apportant la preuve de l'influence d'un élément particulier. Dans le cas des processus de piégeage de l'uranium de nombreuses études se consacre à mettre en évidence le rôle important du phosphore.

L'uranium sous sa forme d'ion uranyle est susceptible d'être piégé par des phénomènes de sorption à la surface de minéraux argileux ou d'oxyhydroxydes de fer, ou de précipitation de phosphates d'uranium, dans une gamme de pH légèrement acide (Sandino et Bruno, 1992;

Payne *et al.*, 1996; Cheng *et al.*, 2004, 2007; Mehta *et al.*, 2014; Troyer *et al.*, 2016; Comarmond *et al.*, 2016).

La présence d'oxyhydroxydes de fer favorise la formation de complexes ternaires de fer d'uranium et de phosphore et stabilisent $^{[8]}U^{6+}$. Il est également montré qu'avec une concentration croissante en phosphore, la sorption de l'uranium sur les oxyhydroxydes de fer est renforcée (Payne *et al.*, 1996; Cheng *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2010; Munasinghe *et al.*, 2015). Les complexes ternaires d'oxyhydroxydes de fer, d'uranium et de phosphore décrits sont confirmés par des expériences de spectroscopie (Bostick *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 2012). Ces complexes ternaires sont soupçonnés être à l'origine de la précipitation de phosphates d'uranium secondaires (Munasinghe *et al.*, 2015).

En ce qui concerne la sorption sur les minéraux argileux, le phosphore permet également une sorption accrue des ions uranyles. A partir d'une certaine concentration en phosphore, les minéraux argileux jouent le rôle de catalyseur pour la précipitation de phosphates d'uranium (Munasinghe *et al.*, 2015; Troyer *et al.*, 2016). Dans d'autres études de laboratoire les conditions de précipitation des phosphates d'uranium ont pu être précisées, en fonction des concentrations en solution mais surtout en fonction du pH, ainsi dans une gamme de pH de 4 à 6 l'ajout de calcium et de phosphore dans une solution d'uranium permet la précipitation d'autunite (Mehta *et al.*, 2016).

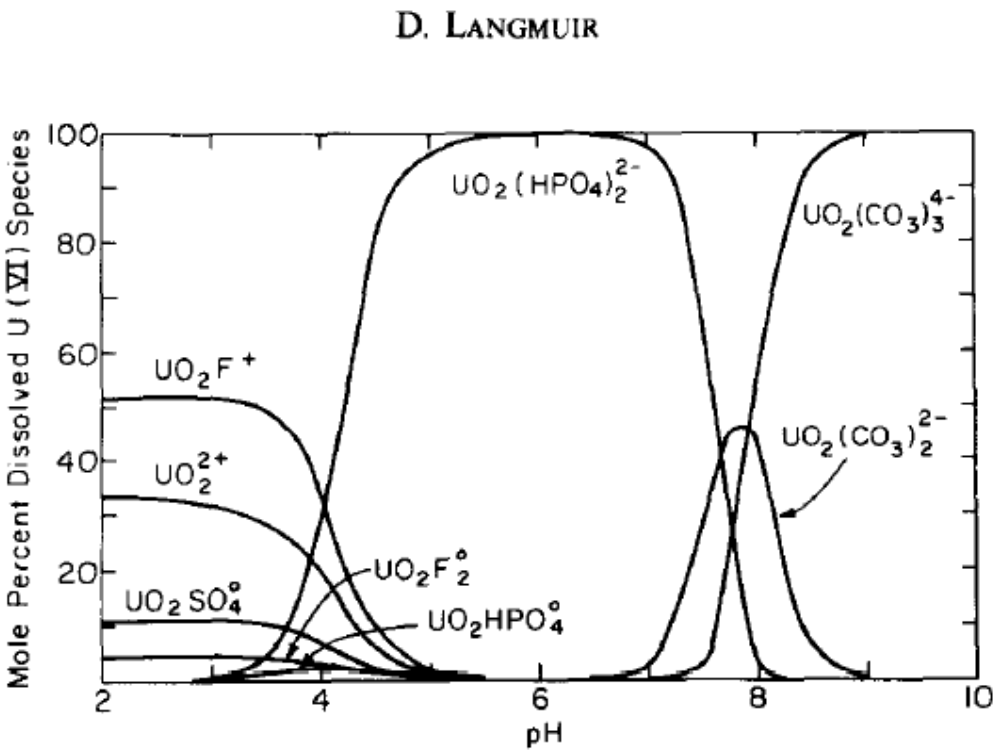


Figure 7 : Diagramme de spéciation de l'uranium dans les eaux de la « Wind River Formation » dans le Wyoming, à 25°C, $P_{CO2} = 10^{-2,5}$ atm, ΣF = 0,3 ppm, ΣCl = 10ppm, ΣSO_4 = 100ppm, ΣPO_4 = 0,1ppm, ΣSiO_2 = 30ppm. Extrait de *Langmuir 1978*.

Ces réactions de précipitations peuvent être modélisées par les calculs d'équilibres chimiques et les constantes de réactivité des espèces mises en solution (Langmuir, 1978). Une étude

complète de ces équilibres pour l'uranium à basse température, 25°C, montre que dans les eaux naturelles l'uranium forme des complexes dépendants du pH et du potentiel d'oxydoréduction de l'environnement. Lorsque plusieurs espèces sont mises en compétition en solution les complexes fluorés prédominent à pH acide, les complexes de phosphore prédominent à pH compris entre 4 et 7,5, malgré la faible concentration de phosphore par rapport aux autres espèces, et les complexes carbonatés prédominent à pH basique (Figure 7). Il est également souligné que la sorption des ions uranyles par des matériaux naturels est maximale pour des valeurs de pH entre 5 et 8,5.

1.4.2.2 L'uranium dans les granites en contexte minier

En 1992, quinze zones ont été étudiées dans la région du Limousin afin de déterminer la teneur en uranium moyenne des stériles granitiques entreposés sur site (AREVA, 2004). La stratégie d'étude a consisté, après contrôle de l'homogénéité de la radioactivité sur site, en un prélèvement aléatoire de huit à dix godets de 1 t (constitués de produits ayant une granulométrie inférieure à 0,5 m). La radioactivité de ces godets a ensuite été mesurée au contact sur godet et sur camion au SPP2[12]. Les échantillons sont ensuite passés à la station d'échantillonnage afin de récupérer un échantillon de 1 kg, représentatif du lot, pour analyses minéralogiques et chimiques. La teneur moyenne en uranium trouvée était toujours en dessous de la teneur de coupure, comprise entre 33 et 108 ppm, avec une concentration moyenne en uranium de 58 ppm (**Annexe 1.1**) (AREVA, 2004). Ces faibles concentrations en uranium, caractéristiques des valeurs attendues pour les stériles ne suffisent pas à discuter de la forme et de la stabilité de l'uranium, ni de sa localisation préférentielle dans les verses à stériles.

En ce qui concerne la stabilité de l'uranium une étude de terrain en Nouvelles-Galle du Sud, en Australie, montre la réactivité chimique des porteurs de l'uranium dans le granite et conclue que le granite ne constitue pas une barrière efficace à la migration des radionucléides car il s'agit en fait d'une source d'uranium (Guthrie et Kleeman, 1986). Si les minéraux primaires du granite ne sont pas une barrière à la migration de radionucléides de nombreuses études démontrent le rôle stabilisateur des produits de l'altération du granite, les minéraux argileux, les oxydes de fer et les espèces dissoutes disponibles en solution, le sodium, le magnésium, le calcium, la silice, le phosphore etc. (Cumberland *et al.*, 2016).

La plupart des études environnementales prennent en compte la minéralogie de l'uranium. Les monazites et les zircons sont des minéraux accessoires stables, utiles à la datation de nombreuses roches (Scherrer *et al.*, 2000). Après des épisodes diagénétiques ou hydrothermaux, la dégradation des monazites induit la mobilité de l'uranium et des terres rares associées. Des précipitations de minéraux secondaires tels que la florencite ou le rhabdophane sont observées (Read *et al.*, 2002; Evans *et al.*, 2002; Broska *et al.*, 2005). Ces minéraux peuvent également précipiter à la suite de la dissolution de l'apatite (Sanematsu *et al.*, 2015).

[12] SPP2 : Scintillomètre, de la marque Saphymo, de terrain. Il permet la mesure de la radioactivité ambiante.

L'étude in-situ du granite des Beiras, appartenant à la chaine hercynienne du Portugal, révèle la précipitation de minéraux secondaires de l'uranium à partir de l'altération météorique des minéraux primaires, coffinite, [$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$], thorite, [$(Th,U)SiO_4$], et uraninite, [UO_2] (Cabral Pinto *et al.*, 2014). Les minéraux secondaires identifiés sont des phosphates d'uranium et des oxyhydroxydes de fer porteurs d'uranium. Dans les anciens sites miniers uranifères du granite des Beiras, une étude du site de Pinhal do Souto souligne le rôle des minéraux argileux, des oxyhydroxydes de fer et de la matière organique dans la sorption de l'uranium, provenant majoritairement de minerai d'autunite [$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10\text{-}12H_2O$] et de torbernite [$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$] (Neiva *et al.*, 2014). A Coles Hill (Virginie, Etats-Unis d'Amérique) les études de terrain mettent en évidence la prédominance de la précipitation de phosphates d'uranium lors de l'altération du minerai de coffinite et d'uraninite, dans les sols, à la surface d'un granite uranifère, comme dans les aquifères (Jerden *et al.*, 2003; Jerden Jr et Sinha, 2003; Jerden et Sinha, 2006).

Dans la mine de Pény, en France dans le Massif Central, l'étude de l'oxydation de minerai dans l'eau a permis d'identifier des gels d'uranium secondaires composés d'un mélange d'aluminosilicates peu ordonnés et d'oxyde de fer hydratés (Allard *et al.*, 1999). Ces produits sous forme de gel de silice ont également été identifiés dans la zone humide en aval de sites miniers dans la même région (Wang *et al.*, 2013). Les zones humides concentrent naturellement des quantités importantes de métaux et métalloïdes par rapport aux sédiments. Une étude dans le Colorado (Etats-Unis d'Amérique), à « Roosevelt National Forest » (Schumann *et al.*, 2017) révèle une concentration naturelle d'uranium dans des zones humides contenant plus de 3000 ppm d'uranium alors que les sédiments de lac n'en contiennent que 300 ppm. Les zones humides sont des zones riches en matière organique, minéraux argileux et biominéraux, affectants la mobilité de l'uranium par des phénomènes de piégeage (Kaplan *et al.*, 2016; Koster van Groos *et al.*, 2016; Morin *et al.*, 2016; Schumann *et al.*, 2017). En suisse, dans la vallée de Dischma, une étude de sols a révélé des concentrations allant jusqu'à 4000 ppm (Regenspurg *et al.*, 2010). Dans ces sols il a été montré que plus de 95 % de l'uranium est principalement contenu dans la matière organique. Dans les deux cas, zones humides ou sols il s'agit d'un apport exogène d'uranium de sources situées en amont.

Résumé

Il y a peu d'uranium dans les stériles, mais il y a des millions de tonnes de stériles dont la surface spécifique élevée favorise l'altération. D'après les études menées sur les verses à stériles, la concentration en uranium ne devrait pas excéder 300 ppm (AREVA, 2004), teneur de coupure maximale des anciens sites miniers du Limousin. La concentration en uranium devrait d'ailleurs être inférieure à cette teneur, la moyenne des concentrations dosées étant de 60 ppm.

Les études environnementales montrent que la verse est un objet altéré avec une surface spécifique de réactivité importante. Le développement de la végétation, des sols ou de faciès d'altération des blocs permet d'obtenir des premiers indices sur la stabilité mécanique et chimique des verses dans le temps. L'altération des massifs granitiques naturels est à l'origine d'enrichissement en uranium dans les sols et les zones humides en aval. Dans les produits d'altération des granites, dans les zones humides, les sols et les aquifères, l'uranium est souvent porté par des phases secondaires stables en milieu oxydant.

En ce qui concerne la forme de l'uranium, une étude minéralogique de l'échelle macroscopique à nanométrique sera menée sur les échantillons les plus riches en uranium. Des monazites et des zircons, minéraux accessoires stables contenant de l'uranium en traces sont attendus. En fonction de la profondeur des échantillons il se pourrait que certains sols anoxiques, contiennent de l'uranium sous sa forme réduite. Il ne devrait pas y avoir dans les stériles de minerai de type pechblende ou coffinite. En surface ce sont des phases oxydées qui sont attendues et la spéciation de ces phases uranifères permettra de discuter de leur stabilité. D'après les études de terrains, les principaux pièges pour l'uranium, sous sa forme oxydée, sont les minéraux argileux, par les processus de sorption, les oxyhydroxydes de fer, par sorption également, les phosphates d'uranium tel que l'autunite, les gels de silice amorphes et la matière organique.

Plan de thèse

Ce manuscrit de thèse est présenté en six chapitres :

Le **Chapitre 1, Introduction,** est un état de l'art des connaissances sur l'uranium, son exploitation minière, la stratégie de gestion des produits des mines en France, l'altération des verses à stériles granitique et la mobilité de l'uranium dans les granites.

Le **Chapitre 2, Méthodes analytiques et expérimentales,** traite des méthodes analytiques et expérimentales utilisées pour l'échantillonnage, les analyses de minéralogie, de géochimie et l'analyse de la spéciation de l'uranium.

Le **Chapitre 3, Analyse géostructurale des verses à stériles,** est consacré à l'analyse des processus pédogénétiques dans verses à stériles à l'échelle du terrain. Une évolution chronologique des verses à stériles basée sur les observations de terrain est proposée.

Le **Chapitre 4, Etude de surface, caractérisation de l'altération et migration de l'uranium**, expose les résultats d'une étude **de surface** des verses à stériles granitiques. Ce chapitre est un article en anglais soumis à *Journal of Geochemical Exploration*, intitulé « Impact of incipient weathering on uranium migration in granitic waste rock piles from former U mines (Limousin, France) ».

Le **Chapitre 5, Minéralogie et géochimie des stériles miniers**, présente les résultats des analyses des échantillons totaux et de séparations granulométriques. La minéralogie et la géochimie sont présentées pour une discussion préliminaire sur les tendances globales d'enrichissement ou de lessivage des minéraux primaires et de l'uranium. La spéciation de l'uranium est discutée par rapport aux résultats d'analyse séquentielle sur une sélection d'échantillons riches en uranium.

Le **Chapitre 6, Micromorphologie, altération et processus de migration de l'uranium**, présente les résultats des analyses à micro-échelle (Microscopie optique, microscopie éléctronique à balayage et microsonde) des processus d'altération et de néoformation des minéraux dans la verse.

Enfin **la Discussion** et **Conclusions générales et Perspectives générales de la thèse**, permettent d'établir une synthèse des résultats de l'échelle macroscopique de terrain à l'échelle microscopique, voir moléculaire, concernant les processus de l'altération et la spéciation de l'uranium. A partir des résultats obtenus des perspectives d'études sont suggérées afin d'améliorer les connaissances sur la réactivité des stériles miniers.

Chapitre 2

Méthodes analytiques et expérimentales

L'étude des verses à stériles nécessite des méthodes analytiques apportant des informations texturales, pédologiques, minéralogiques, chimiques et de spéciation. Ces analyses couvrent un vaste domaine allant de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Dans ce chapitre les étapes suivies dans notre étude seront exposées, de même que la stratégie d'échantillonnage, la préparation des échantillons, les différentes méthodes analytiques (chimiques et minéralogiques) et les paramètres expérimentaux choisis. Chaque méthode employée est brièvement décrite. Un schéma de synthèse est présenté ci-dessous (Figure 8).

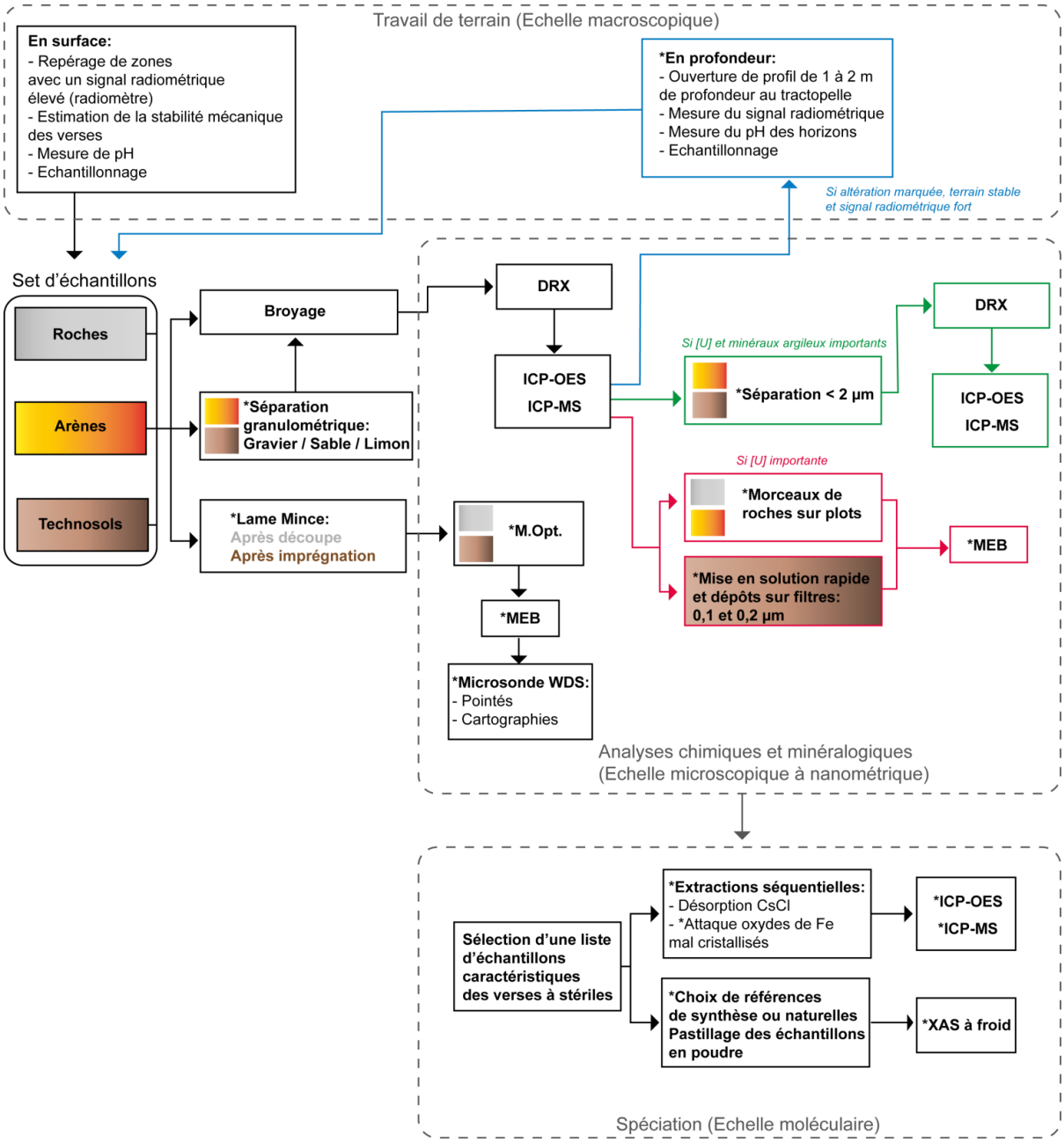


Figure 8 : Schéma général de la procédure de sélection de traitement et d'analyse des échantillons de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Les étapes indiquées avec * sont des étapes sous conditions qui ne sont pas appliquées à tous les échantillons.

2.1 Stratégie d'échantillonnage

2.1.1 Echantillonnage de surface

Dans un premier temps des échantillons ont été prélevés à la surface des verses à stériles, afin d'identifier leur état d'altération, leur nature granitique ou autre (sédimentaire, lamprophyre) et de procéder aux premières analyses minéralogiques et chimiques. L'échantillonnage de surface s'est fait avec l'appui d'un appareil de mesure radiométrique afin de déterminer les zones dont le signal pourrait provenir d'une concentration particulièrement élevée en uranium, qui pourraient ensuite être explorées en profondeur. Une première estimation de l'état d'altération des blocs de stériles est faite au son du marteau, plus le son est mat, plus le bloc est altéré.

Cette étude préliminaire de surface a permis de contraindre l'étude en profondeur à deux principaux sites, Pény et Fanay, cette sélection est expliquée au **Chapitre 3**.

2.1.2 Echantillonnage de profil de verse en profondeur

A l'aide d'un tractopelle, des tranchées nettes ont été creusées afin de pouvoir échantillonner des profils de verses de 1 à 2 m de profondeur. Les variations de signal radiométrique ont été mesurées horizontalement, le long des tranchées et verticalement, en profondeur dans les profils. Les observations de textures (répartition granulométrique), le développement de racines de couleurs et la continuité horizontale de ces caractéristiques permettent de définir des unités pédologiques (horizons, niveaux ou taches) dans les profils de technosols découverts.

Le pH est mesuré sur le terrain dans ces différentes unités et, dans la mesure du possible, 1 kg d'échantillon de chaque « unité pédologique » est prélevé, la description détaillée des profils de sols est développée dans le **Chapitre 3**.

Les échantillons de roches, sols ou produits d'altération sont conservés dans des sachets en plastique. Au laboratoire, les échantillons sont séchés à l'air, s'ils sont peu humides. Pour une humidité plus importante, concernant des échantillons prélevés à proximité, ou dans les zones humides, une fraction de l'échantillon est extraite pour séchage par pompage en dessiccateur à température ambiante pendant 24 à 72 h.

Deux points de la zone humide de Pény ont été échantillonnés à la tarière. Ces prélèvements dans les zones humides[13], effectués sous l'eau et donc isolés de l'oxygène atmosphérique, sont

[13] Zone humide : « terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année» (*Code de l'environnement Art. L.211-1*). La définition de ce terme est complexe et variable en fonction des entités, nationale ou internationale.

anoxiques. Ces prélèvements sont directement transférés dans une boite hermétique, équipée de pièges à oxygène pour le transport, afin de conserver leur caractère anoxique. Au laboratoire les échantillons sont traités en boite à gants, chaque horizon défini (cf. **Chapitre 3**) est séparé en deux et séché au dessiccateur. Une moitié est remise en milieu oxique pour broyage, analyses chimiques et minéralogiques.

2.1.3 Préparation des échantillons

2.1.3.1 Séparations granulométriques

Les séparations granulométriques sont de deux types, les séparations à sec avec un jeu de tamis et les séparations en eau pour l'extraction de la fraction argileuse (< 2 µm). Les tailles de grains sont résumées dans le Tableau 3.

Granulométrie			
Argile	0,2 à 2 µm		
Limon	2 à 63 µm		
Sable	63 µm à 2 mm	Sable fin	63 µm à 0,5 mm
		Sable grossier	0,5 à 2 mm
Graviers	2 mm à 1 cm		

Tableau 3 : Nom et tailles des différentes fractions granulométriques. Lors de la séparation à sec du limon. La fraction limoneuse contient forcément la fraction argileuse et sa granulométrie va de 0 à 63 µm.

Séparation à sec

Un ensemble de tamis a permis, sur certains échantillons de surface, de séparer les échantillons de sol ou d'arène en fonction de leur granulométrie, graveleuse, sableuse ou limoneuse. Etant donné que ces séparations se font à sec, la fraction limoneuse comprend tout ce qui est en dessous de 63 µm, fraction argileuse inclue. L'analyse des fractions granulométriques est comparée à celle de « l'échantillon total ».

Séparation de la fraction argileuse (< 2 µm)

La séparation de la fraction argileuse se fait par décantation de 10 g de matière < 2 mm pendant 5 h dans une allonge jaugée de 1000 mL. La première étape consiste à éliminer la fraction graveleuse (> 2 mm, pesée et conservée séparément). Au-dessus d'un bécher l'échantillon est tamisé afin de récupérer 10 g +/- 0,1 g d'échantillon < 2 mm. La fraction < 2mm est diluée dans l'eau MilliQ et traitée aux ultrasons, pendant 15 min, afin de disperser d'éventuelles particules agglomérées. Cette solution est versée dans l'allonge jaugée de 1000 mL. Une fois remplie l'allonge est fermée avec le bouchon et agitée énergiquement pendant 5 min (Figure 9a), puis laissée à décanter pendant 5 h. Après décantation le surnageant est siphonné à 30 cm sous la jauge pour récupérer, dans un bécher d'un litre, la solution contenant la fraction de l'échantillon < 2 µm (Figure 9b).

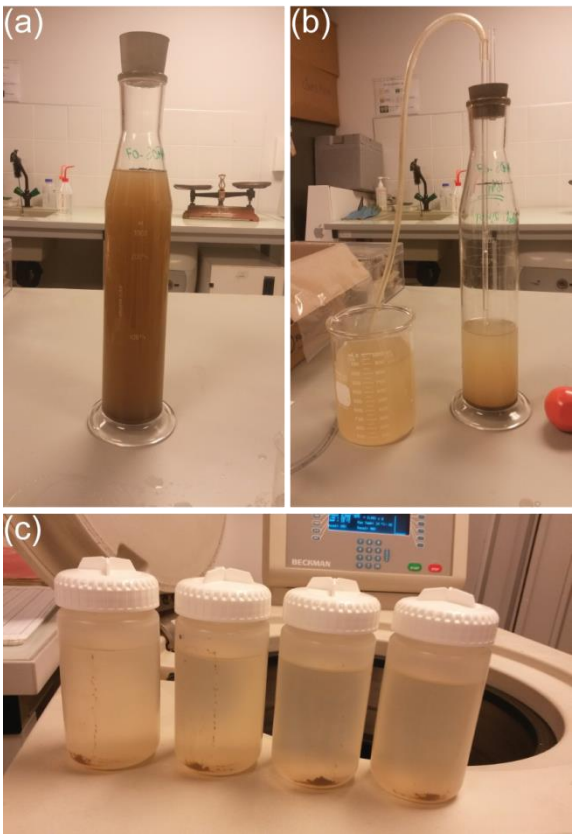


Figure 9 : (a) Allonge de 1000 mL après agitation, les premiers grains les plus grossiers sont déjà au fond de l'allonge. (b) Etape de récupération du surnageant après 5 h de décantation. (c) Flacons après une heure de centrifugation, la fraction argileuse est concentrée dans le culot et le surnageant est limpide.

Cette solution doit alors être partagée entre un nombre pair de flacons de centrifugation de 500 mL. Chaque flacon est pesé, avec son bouchon, et sa masse ajustée à une valeur commune à tous, avant centrifugation à 20°C (température maximum 24,5°C), 4000 tours par minute pendant 60 minutes**.** Après centrifugation le surnageant est récupéré sans déstabiliser le culot (Figure 9c). Le culot, qui correspond à la fraction < 2 µm, est placé dans des coupelles pour séchage à l'étuve pendant 24 h à 48 h à 35°C. Le surnageant n'est pas analysé.

2.1.3.2 Broyage

Afin de procéder aux analyses minéralogiques et chimiques les échantillons de granites doivent être réduits en poudre fine. Le broyage de la roche se fait avec un broyeur à billes, en agate, dans un premier temps, puis à la main dans un mortier en agate pour un broyage plus fin. L'agate est une forme de silice, de dureté égale à 7, équivalente à celle du quartz contenu dans le granite et supérieure à la dureté des autres minéraux constituants (feldspath, micas, pyroxènes). Un mortier en agate évite la pollution des échantillons qui peut avoir lieu en broyeur de porcelaine ou métallique. Les poudres sont utilisées pour les analyses par DRX et ICP-MS et OES. Il est d'usage dans les analyses de sols que les échantillons fassent l'objet d'un traitement préliminaire par l'eau oxygénée, H_2O_2 afin d'éliminer la matière organique. Dans les échantillons étudiés, la matière organique est présente en très faible quantité. Seuls les échantillons prélevés dans la zone humide en bas de la verse à stériles de Pény contiennent de nombreuses racines qui ont été triées à l'œil nu ou sous binoculaire et retirées manuellement avant le broyage. Le traitement par H_2O_2 n'a pas été appliqué afin de préserver d'éventuels minéraux micrométriques néoformés (Bordelet, 2014).

2.1.3.3 Préparation litho-lamellaire

Des lames minces polies ont été réalisées à l'IRD par Thierry Pilorge sur deux types d'échantillons, les roches et certains technosols. Dans le cas des roches, la préparation est relativement simple. Des « sucres » (prismes de roches) sont découpés dans l'échantillon, collés sur une lame de verre et progressivement rabotés par meulage puis poncés et polis jusqu'à atteindre une épaisseur 30 µm. Dans le cas des technosols, humides, l'échantillon est d'abord plongé dans un bain d'acétone pendant un mois, afin de provoquer un échange eau-acétone dans le réseau poral. Un mélange résine/acétone est ensuite utilisé afin d'indurer les échantillons. Une fois la résine séchée, les blocs obtenus sont traités comme les échantillons

de roches. Ces lames sont ensuite observées au microscope optique, voire au microscope électronique à balayage (MEB) et analysées à la microsonde électronique.

2.2 Analyses minéralogiques et géochimiques

2.2.1 Diffraction des rayons X

2.2.1.1 Principe de la méthode et paramètres de mesures

La diffraction des rayons X est une technique fondée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X, dont la longueur d'onde est du même ordre que les distances interatomiques, et un réseau périodique d'atomes constituant les phases étudiées. Elle donne des informations sur la nature, la structure, et l'orientation des cristaux. Un balayage angulaire permet de couvrir l'ensemble des distances réticulaires présentes dans les phases analysées. Un diffractogramme, qui montre les intensités diffractées en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon, consiste donc en une série de raies caractéristiques de chacune des phases, qui peuvent être identifiées par leurs positions et leurs intensités relatives, en comparaison avec une base de données.–La position angulaire θ des raies de diffraction est fonction des distances interéticulaires (d_{hkl}) dans les cristaux et de la longueur d'onde (λ) du faisceau de rayons X utilisé. Elle obéit à la loi de Bragg, avec n un entier positif, appelé ordre de la réflexion, en pratique n = 1 :

$$\sin\theta = n\lambda/2d_{hkl}$$

Les raies de diffraction peuvent être indexées selon leurs indices de Miller (hkl) qui caractérisent les plans cristallographiques.

Le diffractomètre utilisé est un X'Pert Pro MPD, de marque Panalytical, muni d'une anticathode Cu, opérant à 40 kV et 40 mA. Un filtre de cobalt permet d'éliminer la raie K_β du cuivre. Avant chaque série d'analyses le diffractomètre est calibré à l'aide d'un étalon de silicium. Deux types d'analyses ont été réalisés :

- Des acquisitions de diffractogrammes sur poudre naturelles, désorientées, de 3° à 70° en 2θ, afin d'identifier les différentes phases. Les diffractogrammes sont enregistrés avec un pas de 0,016° pour un temps de comptage de 700s par pas, soit un temps de comptage de 6 h environ par enregistrement. On a choisi une fente de divergence de 0,25°, une fente antidiffusion de ½, dont la hauteur est de 0,76 mm, et un masque de 15 mm. La pastille est en rotation avec une période de 2 s afin d'optimiser la désorientation des poudres.

- Trois séries d'acquisitions ont été effectuées sur des dépôts de poudres orientés. Dans un premier temps on a enregistré le diffractogramme de chaque poudre naturelle, puis celui de l'échantillon traité par l'éthylène glycol et enfin celui du même échantillon chauffé à 550°C pendant 3 h. Ce protocole est conventionnellement appelé OGC (Orienté, Glycolé, Chauffé). Ce traitement, qui a pour but d'identifier les différents

minéraux argileux par les caractéristiques de leurs raies basales, principalement la raie 001, ont été limités au domaine angulaire 3° à 15° 2θ. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 300s par pas, soit 30 minutes environ par enregistrement. On a choisi une fente de divergence de 0,25°, une fente antidiffusion de ½, dont la hauteur est de 0,76 mm et un masque de 15 mm. Le dépouillement des diffractogrammes se fait grâce aux bases de données PDF-2, COD 2016 et à celles de la littérature (Brindley et Brown, 1980), il a été facilité par les logiciels X'Pert Data Viewer et X'Pert HighScore Plus.

2.2.1.2 Préparation des échantillons

Les pastilles de poudre désorientées ont été préparées avec un volume de poudre constant afin de pouvoir comparer les intensités relatives mesurées sur les différents diffractogrammes. La poudre désorientée est compactée dans un porte-échantillon en acier.

Les dépôts orientés sur pastille de pyrex se font en dispersant la poudre (la fraction < 2 µm de préférence) dans de l'eau Milli-Q® avant le dépôt sous forme d'un ménisque. Après un séchage de 12 h, le dépôt orienté est prêt pour le premier enregistrement, sur dépôt « orienté naturel » (ON). Une fois le diffractogramme enregistré, la pastille de pyrex qui supporte l'échantillon est placé sous une cloche en atmosphère saturée par l'éthylène glycol. Après 24 h d'imprégnation la pastille est prête pour le second diffractogramme « orienté et imprégné d'éthylène glycol » (OEG). Enfin, pour le dernier enregistrement la pastille est chauffée à 550°C pendant 3 h, après quoi elle est prête pour l'acquisition du dernier diffractogramme « orienté et chauffé » (OC). Ces différentes étapes permettent l'identification des minéraux argileux, elles sont appelées « traitement OGC » dans la suite du manuscrit.

L'identification des minéraux argileux se fait grâce à la mesure de la distance basale qui dépend de la nature des cations et de l'état d'hydratation du minéral argileux et de la présence éventuelle de molécules autres que H_2O dans l'espace interfoliaire (Brindley et Brown, 1980). Dans le cas de mesure à l'air, l'hydratation, fonction des conditions atmosphériques, n'est pas contrôlée, c'est pourquoi l'étape d'imprégnation à l'éthylène glycol est capitale pour l'identification des minéraux argileux gonflants tels que les smectites. En pénétrant l'espace interfoliaire en substitution de l'eau, l'éthylène glycol provoque un gonflement homogène des feuillets, la distance basale augmente jusqu'à environ 1,7 nm.

Deux régions des diffractogrammes sont porteuses d'information : le domaine des petits angles où s'observent les raies basales 001 des différents minéraux argileux et de leurs états d'hydratation et un domaine aux grands angles où s'observent les bandes hk bidimensionnelles, caractéristique des feuillets eux-mêmes. L'observation du domaine des petits angles permet, entre autres, de distinguer les phyllosilicates 1 :1, comme par exemple la kaolinite, dont la distance basale est 0,715 nm, des phyllosilicates 2 :1 (1 nm à l'état anhydre, et 1,2 nm dans l'état d'hydratation à une couche d'eau et 1,5 nm, pour deux couches d'eau), des chlorites (1,4 nm). Aux grands angles, on observe une large bande, dite 06,33, convolution de raies 060, 061, $33\bar{1}$, etc., dont les distances sont caractéristiques de la composition du feuillet silicaté. En particulier, à partir des maximas de la bande d'intensité 06,33 des distances inter-réticulaires peuvent être mesurées, permettant de distinguer les phyllosilicates dioctaédriques (deux tiers d'occupation octaédrique) avec une distance de 0,150 à 0,151 nm, des trioctaédriques (sans sites octaédriques vacants), avec une distance comprise entre 0,153 et 0,155 nm.

2.2.2 ICP-OES et ICP-MS

2.2.2.1 Principe de la méthode et paramètres de mesures utilisés

Le système ICP (*Inductive Coupled Plasma*) est compatible avec plusieurs systèmes de détection, AES (*Atomic Emission Spectrometry*), OES (*Optical Emission Spectrometry*) et MS (*Mass Spectrometry*).

Ces techniques utilisent un échantillon solubilisé, sous forme liquide. Le liquide est prélevé puis vaporisé afin d'obtenir un aérosol dont les gouttelettes sont inférieures à 10 µm de diamètre. Les molécules sont alors décomposées et les atomes ionisés par application d'un champ magnétique intense dans un plasma d'argon a une température comprise entre 6.10^3 et 10^4 K.

Les systèmes AES et OES : Ces techniques sont généralement utilisées pour la mesure des éléments majeurs. Elles s'appuient sur le fait que les atomes excités dans le plasma émettent un photon lorsqu'ils retournent à leur état fondamental. Ce photon a une énergie et donc une longueur d'onde caractéristique de l'élément. Ce signal est alors converti en nombre de coups et en concentration grâce à l'étalonnage par des standards de concentrations connues.

Le système MS : Dans le système de spectrométrie de masse les ions sont séparés selon leur rapport masse/charge. Le système le plus commun associé au spectromètre de masse est un aimant quadrupolaire qui dévie les ions en fonction de ce rapport. Ce filtre ionique permet d'obtenir des informations isotopiques. L'ICP-MS permet de déterminer la quantité de nombreux éléments chimiques présents en très faibles concentrations allant jusqu'à quelques $ng.L^{-1}$ en solution. C'est pourquoi elle est utilisée, pour les mesures des éléments en traces.

La conversion de l'intensité du signal en concentration est effectuée à l'aide d'une courbe d'étalonnage multi-élémentaire. L'analyse des étalons géochimiques de roche granitiques permet de valider la justesse des concentrations dérivées de la courbe d'étalonnage. Il s'agit de standards dont les concentrations sont certifiées par des groupes de travail internationaux, GSN, provenant des Senones dans les Vosges, et MAN, provenant du granite de Beauvoir dans le Massif Central (CRPG, s.d.).

2.2.2.2 Préparation des échantillons

La « minéralisation » (i.e. mise en solution par ajout d'acides forts) pour l'analyse ICP-MS en phase liquide a été faite à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) par Agnès Michel selon le protocole décrit ci-après :

50 mg d'échantillon en poudre fine sont mélangés dans des tubes en téflon avec 1 mL HF (50%) et 1 mL HNO_3 (69%) préalablement distillés. Les tubes fermés sont chauffés à 90°C pendant une heure. Les acides sont ensuite éliminés par évaporation à une température n'excédant pas 60°C, pour éviter la perte des éléments volatils, pendant trois à quatre heures.

Bien que la réaction entre les silicates et l'acide fluorhydrique produise du tétrafluorure de silicium (SiF_4) hautement volatil, le fluor, ajouté en excès, reste très concentré en solution. Afin

d'éliminer les fluorures insolubles qui auraient pu se former lors de la phase d'évaporation, une reprise par l'acide borique (H_3BO_3) suivie d'une nouvelle évaporation est nécessaire.

1 mL d'une solution HNO_3 (35 %) + H_3BO_3 (0,16 mol/L) est ajouté au résidu sec afin de dissoudre les fluorures par formation de complexes HBF_4. La solution est ensuite évaporée à 60°C jusqu'à formation d'un gel qui est repris dans 50 mL de HNO_3 à 2 %.

Cette solution est à son tour diluée 10 fois pour l'analyse des éléments en traces (Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zr) et 100 fois pour la mesure des éléments majeurs (Na, Mg, Al, K, Ca, P, Mn, Ti, Fe). En fonction de la sensibilité de l'appareil utilisé, l'analyse des échantillons peut nécessiter des dilutions supplémentaires si le seuil de saturation est atteint. La calibration est établie à partir d'une gamme d'étalonnage dont un étalon servira également à la mesure de la dérive de l'appareil. Cet étalon est mesuré à intervalle régulier, tous les 5 échantillons, afin de corriger le signal obtenu d'une possible dérive. Deux granites de référence, GSN et MAN, sont utilisés pour évaluer la justesse des mesures. Ces références ont été choisies car elles ont une composition proche de celle des échantillons étudiés, avec des effets de matrice[14] similaires. La comparaison des valeurs de référence des standards GSN et MAN avec les valeurs obtenues par nos expériences montrent que les effets de matrice sont négligeables.

Les premières analyses des échantillons de surface, les analyses des solutions après désorption et les analyses des fractions argileuses ont été réalisées dans nos laboratoires (IPGP, IRD et IMPMC). Les analyses ont été effectuées sur un ICP-MS quadrupole Agilent 7500cx, à l'Institut de Recherche et Développement, IRD, à Bondy, et un ICP-MS Agilent 7900, à l'IPGP, à Paris. L'ICP-OES 5100 SVDV Agilent (plateforme ALIPP6 de l'UPMC) a été utilisé pour les analyses des éléments en solution après les expériences de désorption qui sont décrites dans la suite (**§1.3.1**), pour les éléments en concentration > 10 ppb en solution, en particulier pour les éléments majeurs dont les équivalents sont > 1 % en poids d'oxydes. Etant donné le nombre important d'échantillons, l'analyse de la silice et celle des échantillons prélevés en profondeur ont été effectuées au laboratoire de géochimie ALS, à Séville (Espagne). Plusieurs techniques, détaillées ci-dessous, ont été combinées en fonction de la concentration des éléments :

ME-ICP06 : Fusion de l'échantillon pulvérulent par le métaborate de lithium avant analyse par ICP-AES des éléments majeurs (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Sr et Ti). La fusion par le métaborate de lithium est d'un grand intérêt puisqu'elle permet le dosage du silicium, ce qui n'est pas le cas de l'attaque fluorhydrique, autre méthode classique de mise en solution des roches, qui l'élimine sous forme SiF_4, volatil.

ME-MS-81 : Fusion de l'échantillon par le métaborate de lithium suivie d'une attaque acide pour analyse par ICP-MS des éléments en traces (Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb et Zr).

U-XRF05 : Lorsque la concentration en uranium est élevée l'analyse est effectuée par fluorescence des rayons X (XRF) sur une pastille de l'échantillon de poudre. Cette analyse permet de mesurer des concentrations allant jusqu'à 1 % d'uranium en poids.

[14] Effet de matrice : « Influence des éléments du milieu analysé sur l'élément dosé. » (Pinta et Riandey, 1968)

2.2.3 Perte au feu, soufre et carbone total

Ces mesures ont été faites par le laboratoire de géochimie ALS à Séville en Espagne :

OA-GRA05x : La perte au feu (notée LOI pour *Loss On Ignition* dans la suite du manuscrit) correspond à la fraction massique perdue par l'échantillon entre 110°C et 1000°C. Le chauffage préalable à 110°C permet d'éliminer l'hydratation relative des échantillons qui n'est pas caractéristique de sa composition mais de son environnement. La perte de masse enregistrée entre 110°C et 1000°C est liée à la calcination de matériaux divers, dont la matière organique, et au départ de l'eau constituant certains composants du sol, tels que les minéraux argileux.

Cette mesure est nécessaire pour obtenir une analyse élémentaire complète avec un total qui « boucle » à 100 %, dans lequel on considère les éléments analysés sous formes d'oxydes.

ME-IR-08 : Mesures du carbone et du soufre total par four « Leco ». Il s'agit d'un four qui chauffe à hautes températures les échantillons afin de provoquer la combustion de C à 1050°C et de S à 1350°C. Après combustion à différents paliers le gaz produit (CO_2 à 1050°C et SO_2 à 1350°C) est analysé par un système de détection Infra-rouge, l'intensité du signal à une longueur d'onde caractéristique est alors convertie en concentration.

Les limites de détections des éléments analysés par les méthodes décrites ci-dessus sont récapitulées dans un tableau **Annexe 2.1**.

2.2.4 Microscopie

2.2.4.1 Microscopie optique

Les lames minces polies des échantillons ont été étudiées au microscope optique. Les espèces minérales qui n'ont pas de biréfringence, tels que les cristaux isotropes ou les minéraux opaques, sont identifiés en lumière réfléchie ou au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

2.2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Principe de la méthode et paramètres de mesures utilisés

Le microscope électronique à balayage (MEB) est employé ici pour obtenir des images, avec une excellente résolution, des phases minérales microscopiques à nanométriques contenues dans les échantillons. Les analyses ont été effectuées avec un MEB Zeiss ULTRA55, doté d'une source électronique type FEG-Schottky : canon à émission de champ et équipé de la colonne électronique Ultra Haute Résolution Gemini®, permettant l'analyse d'échantillons à l'échelle nanométrique. L'appareil contient deux canons à électrons secondaires permettant de voir la topographie, InLens et SE2, et deux canons à électrons rétrodiffusés, AsB, avec lesquels on observe le contraste entre les numéros atomiques (Z) des éléments chimiques et donc potentiellement de l'uranium. Parallèlement, des analyses par microsonde EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique des phases observées. Les analyses élémentaires sont enregistrées à une tension de 15 keV. A cette tension, la dimension de la «poire d'interaction» avec l'échantillon est comprise entre 1 et 2 microns cubes, les analyses chimiques de matériaux hétérogènes sur un tel volume

doivent donc être considérées avec précautions et tenir compte de la taille des objets analysés.

Préparation des échantillons

Plusieurs modes de préparation ont été utilisés pour l'observation des échantillons. Tout d'abord des observations sur lames minces. Les lames sont simplement fixées sur un plot avec du ruban adhésif carboné et les côtés recouverts d'adhésif cuivré afin de faciliter l'écoulement des charges électriques de surface, qui peuvent brouiller l'observation (Figure 10a). Les observations sur lames minces sont idéales pour un repérage au microscope optique avant les analyses à la microsonde EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) ou WDS (*Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Pour observer la morphologie tridimensionnelle des minéraux, des morceaux de roches millimétriques ont été fixés sur des plots de 1 cm de diamètre. Ces morceaux sont habituellement fixés avec de la laque d'argent, mais l'argent a un pic majeur qui apparaît dans la même région que le thorium. Pour éviter toute interférence, la laque d'argent a été remplacée par de la laque de carbone (Figure 10b). Des essais de dépôt de poudre des échantillons de sols ont été réalisés sur la laque de carbone mais les fragments s'enfonçaient dans la laque ce qui rendait plus difficile l'observation de la morphologie de ces petites particules. De plus les poudres sont constituées de nombreuses particules micrométriques agglomérées. Afin de permettre une meilleure observation, des dépôts sur filtres de 0,2 et 0,1 µm de diamètres de pores ont été réalisés après une dispersion aux ultrasons pendant 5 minutes. Après séchage les filtres sont ensuite fixés sur des plots avec du ruban adhésif carboné et peuvent être observés au MEB (Figure 10c). Avant analyse, quel que soit le type de préparation, les échantillons sont métallisés au carbone pour rendre conductrice la surface du matériau.

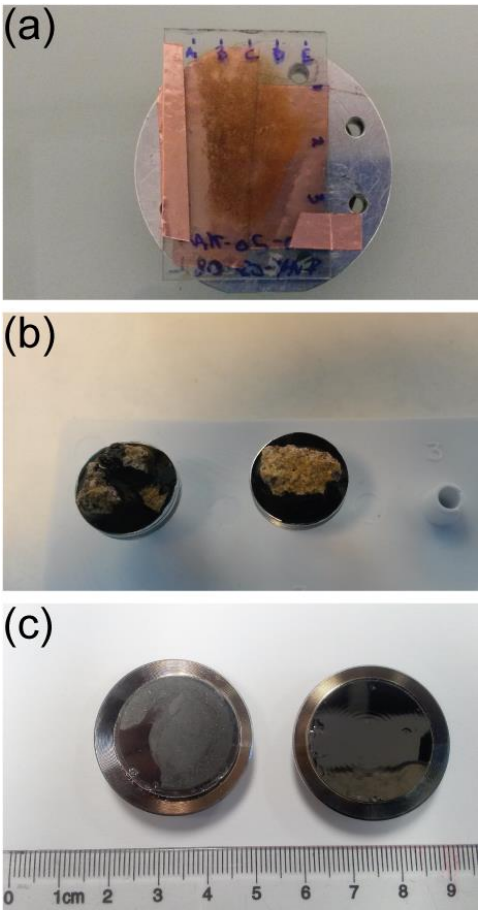


Figure 10 : Préparation des échantillons pour analyses en microscopie électronique à balayage (MEB). (a) Lame mince fixée sur un plot, les bords de la lame sont reliés au plot par du ruban adhésif cuivré. (b) dépôts de morceaux de roches sur la laque carbone. (c) Filtres collés sur des plots et métallisés, à gauche le filtre 0,2 µm (chargé de particules) et à droite le filtre à 0,1 µm (les particules sont invisibles à l'œil nu).

2.2.5 Microsonde électronique

2.2.5.1 Principe de la méthode et paramètres de mesures utilisés

Cette méthode analytique permet la quantification chimique. La détection est réalisée par dispersion de longueur d'onde (WDS). Les éléments majeurs recherchés sont Al, Si, Na, Mg, Fe, K, Zr, P, Ca. Les éléments en traces analysés sont U, Th, Pb, Ce, La.

Les mesures ont été effectuées au service CAMPARIS (UPMC, OSU-Ecce Terra, INSU-CNRS) avec l'aide de Michel Fialin, ingénieur en charge de la microsonde, sur la microsonde CAMECA SX-FIVE équipée de 5 spectromètres WDS comprenant chacun plusieurs cristaux analyseurs. Les cartographies à la microsonde électronique WDS ont été réalisées à une tension de 15 kV et avec des résolutions de 2 ou 4 µm selon les minéraux observés. Des analyses ponctuelles ont été réalisées lorsque tous les éléments d'intérêt n'avaient pas pu être pris en compte lors de la cartographie.

2.2.5.2 Préparation des échantillons

Seules les lames minces sont analysées par cette technique. Avant analyse, pour améliorer la conductivité et éliminer les effets de charge, les échantillons sont métallisés au carbone. Après calibration de l'appareil pour la mesure des éléments chimiques et repérage des régions d'intérêt sur le porte-échantillon les échantillons sont prêts à être analysés.

2.3 Spéciation de l'uranium

La spéciation de l'uranium est sa distribution entre ses différentes formes chimiques. La mobilité et la toxicité de l'uranium diffèrent selon cette spéciation (Langmuir, 1978). Dans un premier temps pour réaliser cette analyse de spéciation les méthodes d'extraction séquentielles ont été utilisées. L'uranium est stable sous sa forme ionique réduite $^{[8]}U^{4+}$, alors que sous sa forme oxydée $^{[8]}U^{6+}$, il est sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+}. Sous cette forme ionique il est susceptible d'être piégé par les minéraux argileux ou par des oxyhydroxydes de fer amorphes. Sa mobilité va dépendre des ions en compétition dans les solutions percolantes, de la concentration en uranium et du pH du milieu (Kelly, 2010; Langmuir, 1978).

2.3.1 Extractions séquentielles

2.3.1.1 Principe de la méthode

Les extractions séquentielles ont été menées sur des échantillons sélectionnés pour leurs teneurs en uranium et/ou en minéraux argileux et/ou en oxyhydroxide de fer importantes afin d'identifier les phases porteuses de l'uranium. Il s'agissait dans un premier temps d'évaluer la capacité de sorption des minéraux argileux en procédant à un échange cationique avec une solution de chlorure de césium. Dans un second temps seul deux échantillons ont été sélectionnés (car riches en fer) pour l'attaque des phases ferriques amorphes par la méthode Tamm (cf. **Annexe 2.3)** (Parfitt, 1989).

2.3.1.2 Préparation des échantillons

Les extractions séquentielles se font sur 5 g d'échantillon réduit en poudre, les protocoles analytiques employés sont disponibles en **Annexe 2.2 et 2.3**. L'analyse du surnageant se fait, après filtration et acidification, par ICP-OES (**§ 1.2.2**).

Chapitre 3

Analyse géostructurale des verses à stériles

3.1 Sélection des sites

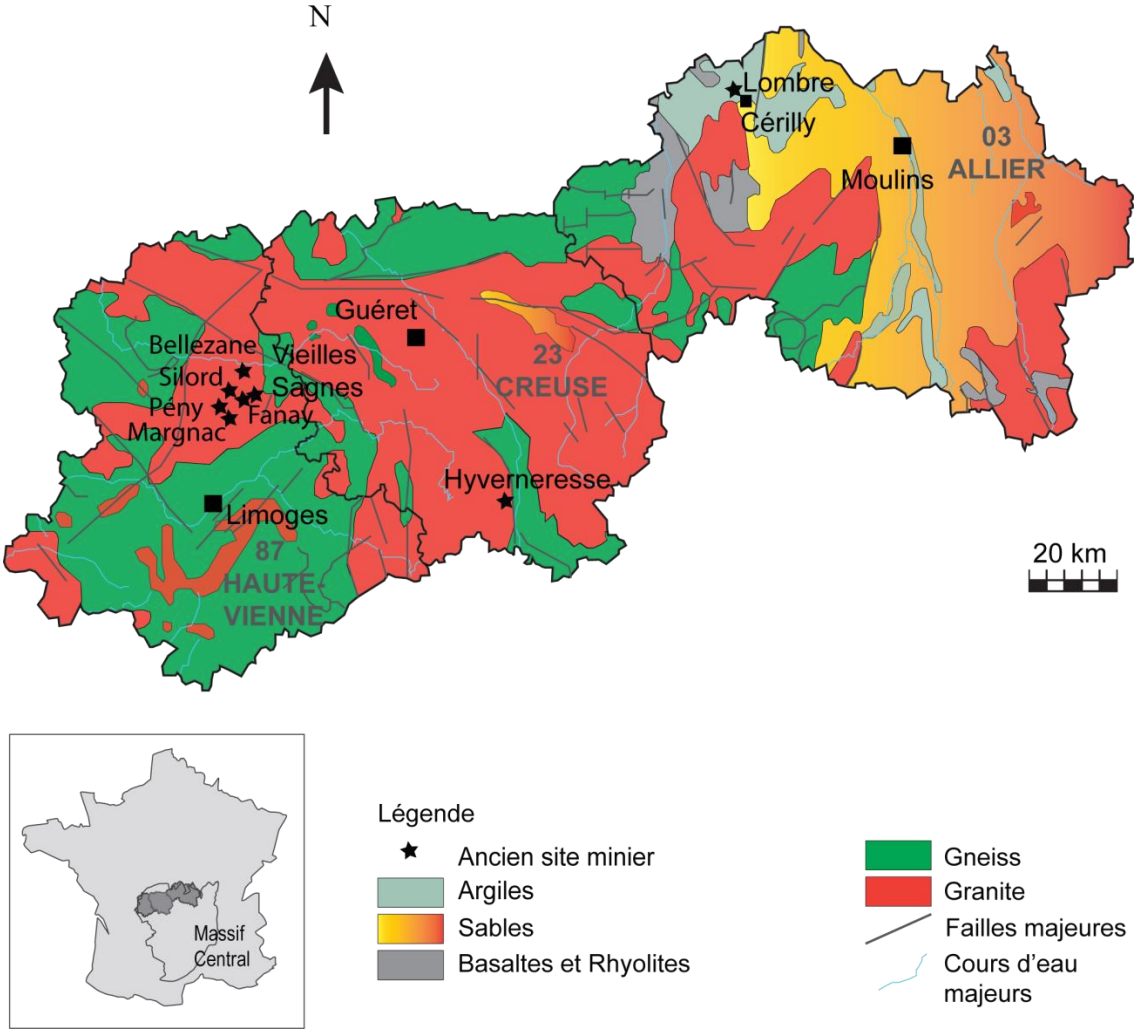


Figure 11 : Carte du massif de St Sylvestre avec les 3 départements dans lesquels sont localisés les sites miniers de l'étude, la Haute-Vienne (87), la Creuse (23) et l'Allier (03). La carte de ces trois départements montre la géologie simplifiée des terrains, les principales failles et les cours d'eau. Elle a été dessinée à partir de la compilation de données de l'IGN, du BRGM, d'AREVA NC et de l'IRSN.

Plusieurs sites miniers français ont été considérés avant la sélection des deux principaux sites d'études. La plupart des sites ont fait l'objet d'une étude de surface sur une dizaine d'échantillons. La comparaison de ces sites permet de se rendre compte de la diversité géomorphologique des verses à stériles granitiques. L'échantillonnage et l'étude sur site correspondent à une partie importante de la thèse car la documentation sur les verses à stériles n'est pas toujours complète ; il est donc indispensable de vérifier la nature et l'homogénéité des stériles sur le terrain. Cette absence partielle d'historique peut être expliquée par le fait que l'uranium a été exploité à partir de 1945 en France, par le CEA d'abord, la COGEMA mais également par de nombreuses autres compagnies minières privées (SCUMRA, MOKTA, CFMU, CFM, RESS, SIMURA, etc.) et des prospecteurs indépendants. Ce n'est que plus tard et bien souvent une fois l'exploitation terminée que la COGEMA a récupéré la quasi-totalité des sites miniers d'uranium en France sous sa responsabilité (Paucard, 2007).

Dans cette étude, les sites considérés sont les suivants : Lombre, Hyverneresse, Silord, Vieilles-Sagnes, Bellezane, Margnac, Fanay et Pény (Figure 11). Ils tous situés dans le Limousin, principale région de production d'uranium en France, avec 40 % de la production française Cette première liste de sites a été dressée avec des responsables d'AREVA Mines. Elle a été affinée grâce à **des critères indispensables** à cette étude et détaillés ci-dessous :

(1) Etude de verses de roches **granitiques**, qui sont les plus représentatives des zones d'exploitation française (plus de 80 % des mines en France), afin de pouvoir qualifier et comparer les phénomènes d'altération et de migration à partir d'une roche mère homogène.
(2) Ces verses doivent être stables, afin de pouvoir **échantillonner en profondeur**.
(3) Un **signal radiométrique doit être détecté** au-dessus du bruit de fond. Il s'agit d'étudier la migration de l'uranium lors de l'altération. Un fort signal radiométrique indique une activité radioactive très probablement liée à une concentration d'uranium importante dans les stériles.
(4) L'**altération** doit déjà être visible sur le terrain, afin d'en déterminer les produits et les effets sur l'uranium.

D'autres critères, peuvent également être utilisés :

(5) La présence d'un **sol sous verse**, qu'on nommera **paléosol technique**[15], afin de déterminer l'impact environnemental de l'altération des verses à stériles sur le sol naturel enfoui.
(6) Un **historique** de verse traçable, sans trop de remodelages, afin de discuter d'un dépôt simple dans lequel les couches les plus basses auraient été déposées en premier. Ce critère est le plus difficile à respecter.
(7) La présence d'une **zone humide**[16] en pied de verse, car c'est un cas de figure commun en aval des verses à stériles, et plus généralement, en association avec les sites miniers (Bordelet *et al.*, 2013; Cuvier, 2015; Geological Survey of Finland, 1994; Tomé *et al.*, 2002).

Le respect de ces critères est compilé dans le Tableau 4, avec les caractéristiques de chacun des sites, quantité de stériles, date d'exploitation, surface du site etc. Il est complexe de synthétiser les données de l'ensemble des stériles sur le territoire français où 163 millions de tonnes de stériles sont répartis entre 200 anciens sites miniers environ (IRSN, 2007a). Chacun de ces sites a une superficie propre et un certain nombre de quartiers[17] dans des encaissants variables (gneiss, sédiments, granite, etc.). La minéralisation et le type de travaux miniers ont

[15] Paléosol technique : Sensu stricto un paléosol est « un sol ancien formé dans des conditions écologiques différentes […] [et] enterré sous un dépôt plus récent […] » (Mathieu et Lozet, 2011). Le paléosol technique est défini ici comme appartenant au régolithe naturel enfoui sous la verse.

[16] Zone humide : « terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année» (*Code de l'environnement Art. L.211-1*). La définition de ce terme est complexe et variable en fonction des entités, nationale ou internationale.

[17] Quartier : Unité géographique d'exploitation.

généré des quantités inégales de stériles. Enfin, les conditions de stockage ne sont pas les mêmes entre des stériles noyés, des stériles végétalisés et des stériles en verse sans végétation. Cette étude se concentre sur les verses à stériles granitiques végétalisées sur lesquelles ont été détectées des « anomalies radiologiques ». Il s'agit d'un point où le signal radiométrique mesuré est supérieur au signal qualifié de « bruit de fond ». Le bruit de fond radiométrique sur les verses à stériles du Limousin est de 100 à 200 c/s (AREVA, 2004). La présence de zones où le signal est supérieur à cette valeur est un possible indicateur de stériles de sélectivités.

Puisqu'ils n'ont fait l'objet que d'une étude de surface les sites de Lombre, Hyverneresse, Silord, Bellezane et Margnac sont décrits succinctement dans la première partie de ce chapitre. Le site de Vieilles-Sagnes qui a fait l'objet d'une première étude en profondeur (Boekhout *et al.*, 2015) est également inclus dans cette description sommaire. Ces descriptions permettent d'entrevoir la diversité géomorphologique des verses à stériles et les limites des études environnementales sur des objets ayant subi des modifications anthropiques importantes. Les sites de Fanay et Pény sont décrits de façon plus précise, dans la seconde partie, avec un véritable questionnement sur la géostructure des verses, car elles ont fait l'objet d'un échantillonnage en profondeur. Fanay et Pény sont les sites de référence de cette étude.

	Sites	Lombre (Commune de Cérilly)	Hyverneresse	Silord	Bellezane	Margnac - Pény		Fanay-Augères	
	Quartiers	Lombre	Hyverneresse et La Brousse	Silord	Bellezane (MCO 105)	Margnac (TMS)	Pény (MCO)	Fanay	Vieilles Sagnes
Caractéristiques des sites	Nature de la roche	Sédiments	Granites	Granites	Granites et Lamprophyre	Granites, lamprophyres et épysiénites		Granites et Lamprophyre	Granites
	Dates d'exploitation	1978 - 1981	1963 - 1986	1975 - 1990	1975 - 1993	Margnac (1953 - 1995) et Pény (1963 à 1989)		TMS: 1953 - 1992 et MCO: 1965 - 1982	1957 - 1965
	Durée d'exploitation (années)	3	23	15	17	26 à 42		39	8
	Surface du site	6 ha de verse à stérile	3,5 ha de verse à stérile	8 ha 35 a 66 ca d'emprise minière (0,46 ha de verse à stérile)	118 ha 48 a 71 ca	161 ha 42 a 90 ca		3,75 ha de verse à stériles sur Fanay. 96 ha 42 a 18ca (Données pour les sites Fanay - Augères de Saint Sylvestre et de Razes)	
	Types de travaux miniers	MCO	MCO et TMS	TMS	7 MCO et TMS	TMS (de nombreuses galeries entre les quartiers miniers)	MCO	TMS, MCO, TRPC et stockage de fûts ayant contenu de l'uranate	TMS
	Exploitant	CFMU et CEA-COGEMA	MOKTA et CEA-COGEMA	CEA-COGEMA	CEA-COGEMA	CEA-COGEMA	CEA-COGEMA	CEA-COGEMA	CEA-COGEMA
	Tonnage U	285 t	Hyverneresse 505 t + 66t de la Brousse	220 t	157 t pour la MCO 105, 4053 t pour tout le site avec les TMS	9454 t		4321 t	
	Tonnage minerai	1800 kt	1998 kt	104586 t	20,573 kt	14491 kt		5886 kt	
	Tonnage stériles	1,526 kt à Lombre, 1,8 kt extrait de Savigny, 0 kt des Marais et 1,8 kt des Tannières	1821 kt	100484 t	17740 kt	10320 kt		3157 kt	
	Végétation et ajout de terre de couverture. (A partir des années 80 la terre végétale était conservée a part pour la réhabilitation et répandue en fonction du stock disponible.)	Développée: carex, bouleaux de 4 m de haut, genêts et peupliers. Probable épandage de terre de couverture.	Développée: Bouleaux, Chêne, genêts, hautes herbes. Probablement pas de terre de couverture.	Faible: Genêts	Faible: Bouleaux, genêts, hautes herbes.	Développée. Bouleaux, Chêne, genêts, hautes herbes. Pas de terre de couverture	Développée sur les plateaux, faible sur la pente de la verse. Bouleaux, Chêne, genêts, hautes herbes, lichens et mousses. Pas de terre de couverture	Développée: Bouleaux, Chêne, genêts, hautes herbes, lichens et mousses. Terre de couverture, très probablement.	Développée: Bouleaux, Chêne, genêts, hautes herbes. Probablement pas de terre de couverture.

	Quartiers	Lombre	Hyverneresse et La Brousse	Silord	Bellezane (MCO 105)	Margnac (TMS)	Pény (MCO)	Fanay	Vieilles Sagnes
Caractéristiques des sites	**Types de déchets miniers stockés**	Stériles sableux	Stériles granitiques	Stériles granitiques	Stériles granitiques, résidus et déchets industriels miniers inertes	Stériles granitiques	Stériles granitiques	Stériles granitiques	Stériles granitiques
	Radiométrie en chocs/s SPP2 mesures des rayons γ (PNGMDR - Recensement des verses à stériles)	Bruit de fond: 150 c/s; Verse à stériles : 38 à 950 c/s, **moyenne de 527 c/s**; Comblement de la MCO : 280 à 650 c/s	Bruit de fond: 120 c/s; Verse à stériles : 175 à 350 c/s, **moyenne de 240 c/s** (statistique faiblement représentative étant donné le nombre limité de points de mesures - figure 4)	Bruit de fond: 110 c/s; Verse à stériles : 298 à 2814 c/s, **moyenne de 298 c/s**	Bruit de fond: 130 c/s; Verse à stériles : 50 à 3500 c/s, **moyenne de 337 c/s**	Bruit de fond: 110 c/s; Verse à stériles : 200 à 1100 c/s, **moyenne de 418 c/s**	Bruit de fond: 110 c/s; Verse à stériles : 310 à 950 c/s, **moyenne de 495 c/s**	Bruit de fond: 120 c/s; Verse à stériles : 50 à 7500 c/s, **moyenne de 600 c/s**	Bruit de fond: 120 c/s; Verse à stériles : 190 à 2000 c/s, **moyenne de 560 c/s**
	Estimation de la teneur en U moyenne des stériles par godets (*BDE, COGEMA Bessines*)	-	-	-	50 ppm	53 ppm	50 ppm	45 ppm	-
	Estimation de la dose reçu pour un adulte passant 400h par an sur site (BDE, COGEMA Bessines et recensement des verses à stériles)	0,26 mSv/an	0,08 mSv/an	0,27 mSv/an pour la verse à stérile (0,19 mSv/an pour le site)	0,23 mSv/an	0,11 mSv/an	0,12 mSv/an	0,16 mSv/an	0,31 mSv/an
	Bruit de fond du signal radiométrique mesuré sur site pendant l'échantillonnage (µSv/h)	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4		0,4	0,5
	Variations du signal radiométrique mesuré sur site pendant l'échantillonnage (µSv/h)	De 0,4 - 0,7	0,4 - 0,8	0,4 - 0,5	0,4 - 1,8	0,5 - 0,8	0,2 - 4	0,3 - 6	0,4 - 0,8
	Pente des verses	50 à 130 %, plateau (5 %) au sommet sur une dizaine de mètres	100 % dans la MCO, pas mesurée sur la verse à stériles mais pouvant atteindre 1000%	81 à 92 %	75%	-	De 0 à 500 % dans la plus grande pente	10 à 150 %	5 % à 26 %
Critères de seléction	**Site granitique**	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Stabilité des verses	Oui	Non	Non	Non	Par endroit	Par endroit	Oui	Oui
	Altération déjà visible	Oui, altération extrême, de type drainage acide minier	Oui	Très faible; les stériles granitique ont l'air intacts	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Sol enfoui accessible	Non	Non	Probablement	Non	?	Non	Oui	Oui
	Histoire de verses simple	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Oui (relativement)
	Zone humide en bas de verse	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Non

Tableau 4 : Caractéristiques générales des sites miniers étudiés.

3.1.1 Site de drainage acide, Lombre

Le site de Lombre est localisé dans le secteur de Cérilly, dans l'Allier (Figure 11). La MCO[18] de Lombre était la plus importante de l'Allier, dans le secteur des Estivarelles. A proximité, trois sites miniers, Savigny, Les Marais et Les Tannières, ont également été exploités (Himeur, 2011). La verse a été mise en place il y a 38 à 35 ans (Tableau 4). Ce sont les stériles des trois sites miniers nommés précédemment et combinés à ceux du site de Lombre (1500 kt de stériles), que l'on retrouve en remblai de l'ancienne MCO de Lombre, dans la verse à stériles et sur la zone d'emprise minière (**Annexe 3.1**). Ce type de gestion des stériles, consistant à mélanger les stériles de plusieurs sites, n'était pas très répandu. Les stériles étaient généralement gérés sur site et utilisés en remblai des travaux miniers. La verse à stériles recouvre une surface de près de 6 ha (**Annexe 3.1**). Au total environ 10 % des stériles proviennent des trois sites miniers et 90 % de Lombre.

Bien que la minéralisation uranifère ne soit pas en contexte granitique, le site de Lombre a été échantillonné car le drainage acide y est important. Le signal radiométrique est dans la moyenne des stériles de Haute-Vienne (527 c/s) (Tableau 4). Les minéralisations uranifères dans l'Allier étant incluses dans des sédiments siliceux fins, les stériles sont donc de type sableux (Himeur, 2011). Les stériles sont stockés en verse, haute de 3 à 4 m, de pente variable, entre 50 % à 130 % (Figure 12a et c). Le haut de la verse est un plateau très peu végétalisé dont la pente est de 5 % (Figure 12b). La composition de la verse est estimée à 90 % de sable et 10 % de roches compactes, d'après les observations en surface (Figure 12b et e). La verse à stériles est traversée par deux cours d'eau au pH acide (pH 4 à 5), lié au phénomène de drainage acide. Les cours d'eau sont situés en bas de verse et à mi-hauteur. Les aspects importants sur cette verse sont : la présence dans les cours d'eau de ferrihydrite (Figure 12c) (**Annexe 3.2**), majoritairement observée en pied de verse, ainsi que la présence d'une « émulsion » ponctuelle de sulfates d'aluminium (Figure 12d) (Leermarkers M., communication personnelle, novembre 2013) et l'aspect très altéré des blocs, patine orangée, blocs érodés et fragiles, dans la verse (Figure 12e). Tous les échantillons prélevés proviennent de la verse à stériles sensu stricto et des écoulements d'eau la traversant. Les analyses (**Annexes 3.2a**) montrent une concentration importante d'uranium dans les précipités prélevés dans les écoulements d'eau (l' « émulsion » de sulfate d'aluminium : 2000 ppm d'uranium, les gels de ferrihydrite : 40 ppm d'uranium). Ces résultats indiquent une migration de l'uranium après lessivage et son piégeage par des phases secondaires, sulfate d'aluminium et ferrihydrite. Les eaux percolant par la verse à stériles sont traitées par des drains calcaires avant rejet dans l'environnement. Des pistes drainantes sont prévues pour limiter l'écoulement le long de la verse. Dans les échantillons de roches analysées, prélevés au sommet de la verse, les concentrations en uranium sont très variables, il y a des stériles francs (10 ppm d'uranium) et des stériles de sélectivité (120 ppm d'uranium). L'auréole d'altération[19] forme une « croûte de

[18] MCO : Mine à ciel ouvert

[19] Auréole d'altération : L'auréole d'altération est définie ici comme la masse (ensemble de matériau fin et grossier) ne faisant pas partie des traits du profil de sol et caractérisant l'arénisation ponctuelle et localisée d'un bloc. Ce terme est distinct de « l'arène », un terme plus global pour désigner un matériau sablo-graveleux issus de l'altération des stériles granitiques en général qui peut composer des horizons dans un profil de sol.

dessiccation » superficielle (Figure 12f) composée de quartz, feldspaths, micas, kaolinite et vermiculite (**Annexe 3.2b**). Sa concentration en uranium est de 220 ppm ce qui suggère une reconcentration mécanique ou des phénomènes de précipitations secondaires de l'uranium, conséquences de l'altération météorique.

Malgré l'altération importante et visible sur ce site, la nature instable des verses ne permet pas d'y accéder en profondeur, de plus la nature sédimentaire du site rend la comparaison avec les sites granitiques plus complexe.

Figure 12 : Photos du site de Lombre ; (a) A l'aplomb du cours d'eau la verse s'arrête de façon abrupte (pente à 1000%) et les parois montrent des signes de drainage acide minier. (b) Plateau au sommet de la verse à stériles, large étendue de sables altérés, végétation est jeune et éparse. (c) A gauche du ruisseau la verse à stériles végétalisée a une pente de 100%. Le cours du ruisseau teinté de rouge-orangé, indique la présence de ferrihydrite. (d) Des « émulsions » beige flottent à la surface du ruisseau traversant la verse à stériles. (e) Echantillons de roches prélevés au sommet de la verse à stériles. (f) Aspect des « croûtes de dessiccation » échantillonnées au sommet de la verse à stériles.

3.1.2 Site de production importante de ferrihydrite, Hyverneresse

Le site d'Hyverneresse est localisé dans la Creuse (Figure 11). Il s'agit d'une ancienne MCO dont les stériles ont servi en remblai. Les stériles ont été mis en verse il y a 53 à 35 ans (Tableau 4). Au sommet de la MCO se trouve un filon de lamprophyre[20], de composition granitique, altéré (Figure 13a). La pente de la verse à stériles remaniée est de 110 % vers le centre de la MCO. Au fond il y a une zone humide très développée, d'une profondeur atteignant 2 m par endroit. Aujourd'hui, la pente importante que forme la verse remaniée[21] et la zone humide au fond de la MCO rendent impossible les travaux de tranchées. La verse à stériles sensu stricto à proximité de la MCO (Figure 13b) est très haute, de plus de 10 m, elle est instable et s'étend sur près de 3 ha. Le bruit de fond radiométrique de la région est de 120 c/s. Sur site le signal mesuré est compris entre 175 et 360 c/s (Tableau 4 et **Annexe 3.3**).

Des TMS[22] sont présents sous la MCO et sous une partie de la verse à stériles. Lors de la fermeture des TMS, les rails et wagonnets servant au transport ont été laissés à l'intérieur. Les TMS contiennent les étais[23] en chêne et ils ont été comblés par des bottes de paille compressées dans les espaces résiduels. La localisation de la MCO, de la verse à stériles et des TMS sont détaillés **en Annexe 3.3**.

A l'exhaure du site des petits dépôts d'oxyhydroxyde de fer amorphe, de type ferrihydrite, se forment à côté d'une source d'eau canalisée. Ces boues de ferrihydrite forment des mares, de 30 cm à 2 m de profondeur (Figure 13b, c et d). Le fer peut provenir de l'altération des stériles, ou des galeries souterraines, contenant des pyrites, comme il peut provenir des ferrailles laissées dans les galeries des travaux miniers. La néoformation de la ferrihydrite en bas de verse sur les différents sites granitiques mentionnés a été observée de manière récurrente. Sur ce site elle est plus importante. Cette augmentation du processus de formation des oxyhydroxydes de fer pourrait être attribuée à l'altération des ferrailles présentes dans les TMS ainsi qu'à la configuration hydrogéologique du site (Cadoret G., communication personnelle, janvier 2016).

Des échantillons de roches ont été prélevés dans la verse remaniée. Au sommet de la MCO, près du filon, un bloc de granite altéré, riche en mica noir, a été échantillonné (Figure 13e).

---

[20] Lamprophyre : « […] Roche magmatique filonienne, microgrenue, caractérisée par l'abondance de mica noir et/ou d'amphibole brune […], [ainsi que] d'olivine […] altérée en talcs, chlorite, minéraux argileux, de feldspath, de clinopyroxène […]. Ce sont des roches issues de magmas riches en H_2O, ayant rapidement cristallisé […]. Les compositions chimiques sont variées allant de celle de granites à celles de basaltes, […]. »

[21] Verse remaniée : comprend les stériles de remblais des MCO, les stériles utilisés sur des chemins et toutes les étendues de stériles miniers, à l'exclusion des zones contenant les résidus de traitement (cf. **Chapitre 1** §1.2.2).

[22] TMS : Travaux Miniers Souterrains.

[23] Etai : Elément de soutènement disposé dans une mine, il peut être en bois ou en métal.

Dans la MCO, ce sont des stériles qui ont été prélevés sous le collet[24] d'un arbre où se trouve une résurgence. A mesure qu'on s'éloigne de la source d'eau, le granite échantillonné semble moins altéré (Figure 13f).

Figure 13 : Photos du site d'Hyverneresse : (a) Filon de lamprophyre pulvérulent au sommet de la MCO. Le filon est encadré de pointillés rouge (b) Résurgence de ferrihydrite en bas de verse. On note dans le fond un cours d'eau séparé de ces étendues de ferrihydrite. Les blocs de stériles granitiques sont visibles dans la zone de pointillés jaunes. Le cadre rouge localise la photo c. (c) Agrandissement du niveau supérieur de ferrihydrite. (d) zone correspondant au coin inférieur gauche de la photo b, il s'agit du niveau inférieur de l'accumulation de ferrihydrite. (e) Echantillon de granite altéré, riche en mica noir, prélevé à proximité du filon de lamprophyre. (f) Granite altéré sous un arbre, trois prélèvements sont faits en s'éloignant du collet de l'arbre (numérotés 1 ; 2 et 3).

L'étude des échantillons de ce site montre une stabilisation de l'uranium dans des produits d'altération tel que la ferrihydrite, qui sera discuté dans le **Chapitre 4**. Ce site, bien que

[24] Collet : Zone de transition entre la partie souterraine (racinaire) d'une plante et la partie aérienne. Le collet est généralement situé au niveau de la surface du sol.

granitique, ne pas peut faire l'objet de tranchées car la verse à stériles est trop instable. Il ne sera pas utilisé comme site de référence pour notre étude.

3.1.3 Site récent avec peu de remaniement des verses, Silord

Le site de Silord est localisé en Haute-Vienne, au nord de Limoges (Figure 11). Les stériles ont été mis en verse il y a 41 à 26 ans. Sur ce site la grande verse à stériles est instable, haute de 3 à 5 m, avec une pente comprise entre 81 et 92 %, elle couvre une surface de 0,46 ha, alors que la zone d'emprise minière est de plus de 8 ha (**Annexe 3.4**).

La verse à stériles est très végétalisée (Figure 14 a, b et c). Derrière le site coule la rivière du Ritord. Une zone humide est localisée à 10 m en aval de la verse. Celle-ci présente un marquage en sulfate de baryum inhérent à d'anciennes fuites au niveau du bassin de traitement des eaux (Figure 14c). Bien que ce traitement au sulfate de baryum n'ait plus cours, la percolation à travers la verse de ces eaux a pu générer des précipitations de sulfate de baryum dans les stériles complexifiant par conséquent la compréhension de l'altération naturelle des verses. Sur le site, le signal radiométrique mesuré est en moyenne équivalent au bruit de fond (Tableau 4). Aucune anomalie de radioactivité n'est détectée pour permettre d'orienter l'échantillonnage, de plus les blocs de stériles granitiques ne sont pas particulièrement altérés. Ce site n'est donc pas utilisé comme site de référence pour cette étude et n'a, par ailleurs, pas fait l'objet d'échantillonnage.

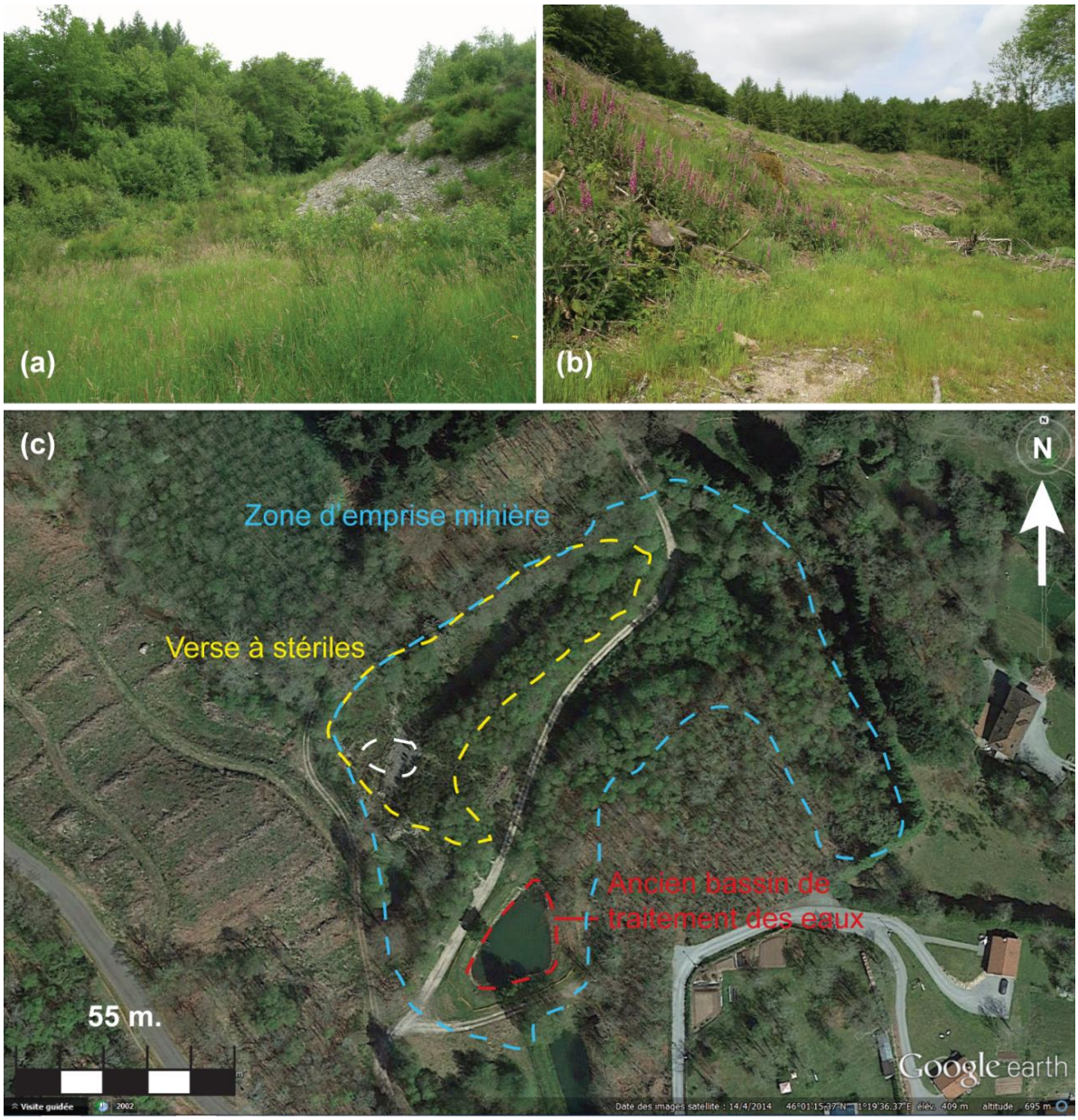


Figure 14 : Photo satellite de *Google Earth*. Les zones plus ou moins végétalisées sont visibles en hauteur. On remarque également l'ancien bassin de traitement au sulfate de baryum. Photos terrains de la verse à stériles de Silord. (a) Partie modérément végétalisée, les stériles sont très visibles sur la pente à 92%. (b) Partie totalement végétalisée, les stériles sont invisibles. (c) Vue satellite, Google Earth, montrant la localisation de la verse à stériles, la zone d'emprise minière, l'ancien bassin de traitement des eaux et, cerclée de blanc, la zone où les photos a et b ont été prises.

3.1.4 Site ancien, sans remaniement des verses, Vieilles Sagnes

Le site de Vieilles Sagnes est un site de la commune de Saint-Sylvestre (Figure 11). La verse à stériles n'a pas évolué depuis sa mise en place, et n'a pas été remaniée. L'âge de mise en verse varie de 59 à 51 ans. Très végétalisée, elle est invisible dans la forêt dans laquelle elle est située. La pente est faible, inférieure à 10 %, et l'échantillonnage en profondeur se fait par conséquent très facilement. Le site a déjà été étudié (Boekhout *et al.*, 2015), les échantillons ont été prélevés dans la verse à stériles *sensu stricto*. La localisation de la verse à stériles occupe près de la moitié de la zone d'emprise minière **(Annexe 3.5)**.

3.1.5 Site d'exploitation plus ancienne, Margnac

Le site de Margnac est un site granitique où la densité de la végétation est importante. Il s'agit de la verse à stériles la plus ancienne en comparaison des autres sites étudiés (début d'exploitation en 1953 – Tableau 4). La mise en verse date de 63 ans pour les stériles les plus anciens à 20 ans pour les plus récents avant la fermeture de la mine. L'histoire du remodelage est complexe. Il n'y a pas de zone humide entre la verse à stériles et la rivière en contrebas, le Vincou. Un échantillonnage très sommaire composé de 3 échantillons a été réalisé dans la verse à stériles. Les résultats d'analyses sont discutés au **Chapitre 4** (la localisation du site et le signal radiométrique moyen sont renseignés **en Annexe 3.6**).

3.1.6 Site présentant un affleurement avec une intrusion de lamprophyre, Bellezane

Le site de Bellezane est localisé à 2 km au sud-est de la commune de Bessines, sur le rebord de la vallée de la Gartempe (Figure 11). Les travaux miniers sont nombreux, sept MCO et des TMS ont été exploités sur ce site (Tableau 4) (AREVA, 2004). La verse a entre 41 et 23 ans. L'échantillonnage sur ce site est effectué dans la verse remaniée (la localisation de la verse et de la zone d'emprise minière sont disponibles en **Annexe 3.7**). Cette verse est haute de près de 40 m, avec une pente à 75 %, dans une MCO remblayée par des résidus de traitement (Figure 15a). L'identification de la source d'uranium et des transports réactifs en profondeur sur ce site est complexe car elle est dépendante du stockage des stériles miniers mais aussi des résidus de traitement. Cela n'empêche pas une étude de surface sur cette verse remaniée, développée au **Chapitre 4**. La MCO a l'originalité de présenter un filon de lamprophyre à l'affleurement. Ce lamprophyre est très altéré en surface et peu en profondeur (Figure 15b en surface et c, en profondeur). Le lamprophyre se distingue de l'encaissant granitique par son faciès microcristallin et par sa paragenèse minérale, détaillée au **Chapitre 4**. Par ses caractéristiques, le lamprophyre est plus sensible à l'altération que le granite. Soumis à l'altération météorique, le lamprophyre représente le pôle d'altération supergène. La mobilité de l'uranium au sein des lamprophyres est comparée aux tendances observées dans les granites dans le **Chapitre 4**. Il faut rester prudent car ces roches ne sont pas représentatives de

la majorité des roches observées dans les verses à stériles. Néanmoins elles sont importantes dans l'étude puisqu'elles peuvent concentrer l'uranium à des teneurs dix fois supérieures aux stériles francs, soit plus de 100 ppm. Le site ne permet pas d'échantillonnage en profondeur à cause de la forte inclinaison de la pente de la verse. Il n'est pas retenu comme site principal d'étude ici, mais l'échantillonnage en surface sur les parties végétalisées de la verse (Figure 15d), ainsi que sur les affleurements du lamprophyre permet une étude intéressante des phénomènes d'altération superficielle (**Chapitre 4**).

Figure 15 : Photos de l'ancienne MCO de Bellezane. (a) Vue du sommet de la verse à stériles de 40 m, située dans la MCO. La base de la MCO est constituée de résidus de traitement sous couverture solide. (b) Filon de lamprophyre superficiel, observé au sommet de la MCO, très altéré. (c) Filon de lamprophyre profond, peu altéré. (d) Entre les blocs on observe une arène sablo-argileuse. La surface de la verse est végétalisée.

Résumé

Au total huit sites font l'objet d'un comparatif et d'un bilan des avantages et des inconvénients à les intégrer dans notre étude. Les études de surface montrent des produits d'altérations météoriques tels que les « émulsions » de sulfates d'aluminium, la ferrihydrite et des croûtes de dessiccation, dans lesquels l'uranium mobilisé lors de l'altération des stériles se concentre. Les processus de concentrations en uranium dans des produits secondaires sont approfondis dans la suite de l'étude. Les 5 premiers sites ne sont pas retenus en grande partie à cause des problèmes de stabilité de verse ne permettant pas d'échantillonnage en profondeur (Tableau 4). Contrairement à Fanay et Pény, retenus pour l'étude, dont les structures de verses sont détaillées dans la partie suivante. Enfin le site de Vieilles Sagnes a déjà fait l'objet d'une étude approfondie (Boekhout et al., 2015).

3.2 Structure des verses

Les verses à stériles ont une structure très différente, selon la quantité de stériles, l'état d'altération des roches, leur emplacement et la topologie du site de stockage. La pente est extrêmement variable, allant de 0 à 500 % (Tableau 4). Il n'est pas possible de quantifier avec précision les composantes naturelles, que ce soit la matière organique, le pourcentage de racines, le pourcentage de graviers ou les profondeurs des différentes structures observées dans les verses à stériles. Les marges d'erreur sont généralement supérieures à 10 %, particulièrement si les études restent localisées en surface. Afin de mieux connaître la géostructure des verses il a fallu pratiquer l'ouverture de tranchées pour reconstituer les profils d'altération du sommet vers le pied de la verse. L'étude de ces profils d'altération est conduite de façon similaire à celle d'une analyse de profil d'altération dans un régolithe, afin d'appréhender les processus de transformation et d'altération des verses à stériles.

Le terme « horizon », est employé pour décrire les profils de verse, même si, comparativement à un horizon de sol naturel, la continuité dans la structure latérale est moindre. L'homogénéité relative des dépôts, ou empilements variés, observée dans les profils de verses, plus ou moins altérés, montrent une unité de structure permettant d'utiliser ce terme. Cependant certains profils sont composés de « taches » de différentes couleurs, généralement lithochromes[25], sans logique d'empilement. Dans ce cas, où la structure est plus chaotique, il est considéré que l'altération est débutante et l'étude est limitée à l'auréole d'altération du bloc initial (tache).

Un schéma interprétatif fondé sur nos observations dans les tranchées est proposé (Figure 16) et comparé à un schéma de régolithe naturel (Velde et Meunier, 2008), si les verses conservent une structure de dépôt polyphasé. Mais ce cas est relativement rare, car les verses sont souvent réaménagées et les dépôts stratigraphiques mélangés. Les verses étudiées sont des dépôts récents, de moins de 50 ans, donc comparables à un sol jeune sur une saprolite[26]. Cependant les processus d'arénisation sont plus développés que dans le cas d'un régolithe naturel, puisque les blocs empilés présentent une surface d'altération supérieure à un massif rocheux en place et que les épisodes de mélanges de blocs sont à l'origine d'une altération mécanique accrue.

Le schéma simplifié d'un profil de verse à stériles se compose de la surface vers la profondeur de blocs de stériles de taille variable, généralement décimétrique. A la surface ces blocs s'altèrent, la végétation se développe et l'horizon est comparable à l'horizon humifère (Ah) d'un régolithe. En dessous de cet horizon plus ou moins riche en matière organique se trouve un, ou plusieurs (si la verse n'a pas été réaménagée), horizons d'un mélange de bloc de roches et de saprolites. Les blocs de la verse à stériles sont au profil de verse ce que la roche mère est au régolithe. Le plus souvent, dans les verses du Limousin de moins de 50 ans, il n'y a pas de

[25] Lithochrome : Qualifie un sol ou horizon de sol qui a conservé la couleur du matériau parental (en opposition au sol dans lesquels la couleur évolue avec la pédogénèse). (Baize et Jabiol, 1995; Mathieu et Lozet, 2011)

[26] Saprolite : « Faciès friable qui provient de l'altération sur place d'une roche, gardant le volume de celle-ci, et présentant les grands traits de l'architecture parentale, avec un texture grossière ou fine. » (Mathieu et Lozet, 2011)

développement d'horizons stratigraphiques mais des mélanges chaotiques de roches plus ou moins altérées formant des zones graveleuses, sableuses ou argileuses par altération mécanique ou météorique. Enfin, sous le profil de verse, une zone d'interaction avec un paléosol technique est décrite. Le paléosol technique est défini comme tel car il s'agit d'un sol antérieur au dépôt de la verse, recouvert par un dépôt anthropique de stériles à la surface duquel un nouveau sol se développe. La zone d'interaction entre le paléosol technique et la verse peut être constitué d'un ou plusieurs horizons continus formés de produits d'altération de la verse, dépôts gravitaires ou résultats de lixiviation, à la surface du paléosol et/ou marquant une nette transition sous le profil de la verse à stériles.

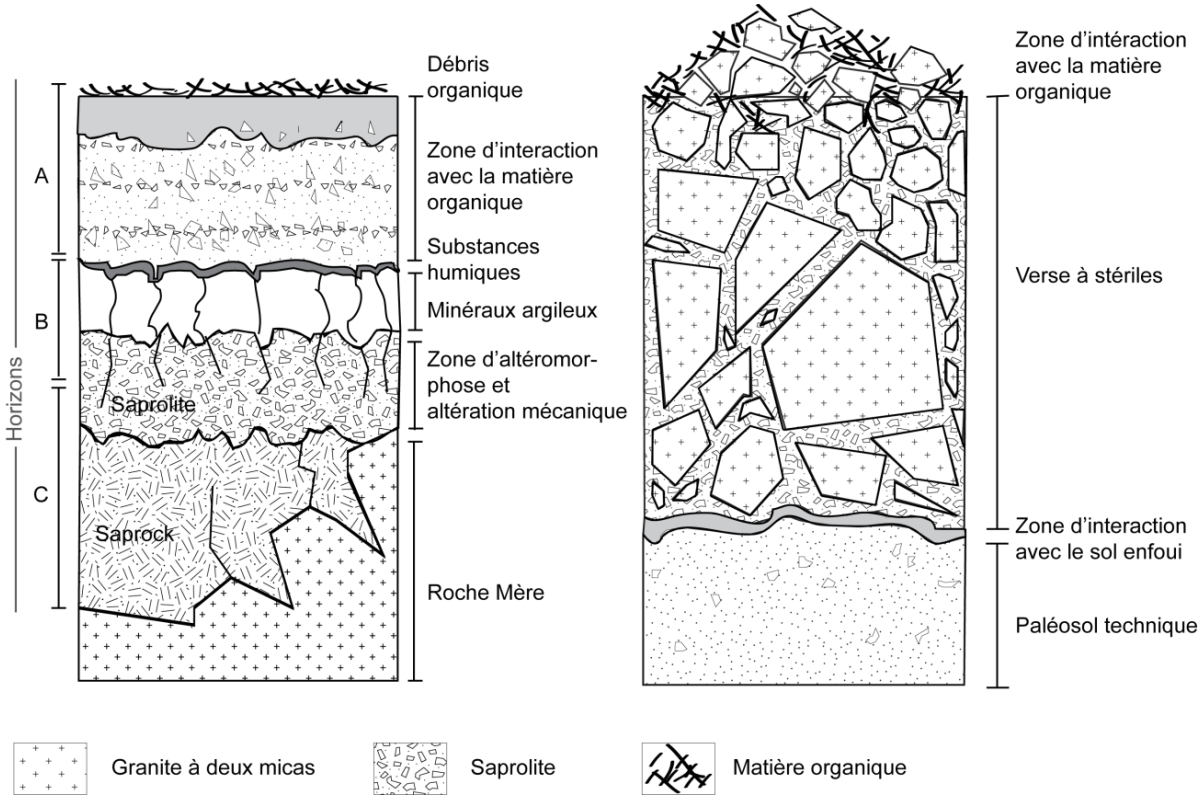


Figure 16 : Comparaison d'un profil de sol naturel (*Source Velde et Meunier*) avec un profil de technosol de la verse à stériles.

Le profil de verse à stériles, résultant de l'activité minière, peut être qualifié d'anthroposol[27], ou de technosol[28]. Les définitions des termes anthroposols et technosols sont très proches, il est délicat de choisir l'un ou l'autre car il dépend, dans un premier temps, de la définition que

[27] Anthroposol : « Sol fortement modifié ou fabriqué par l'homme, souvent en milieu urbain, mais aussi, dans des conditions particulières, en milieu rural. Les modifications sont tellement importantes que le solum originel n'est plus reconnaissable ou est désormais enterré. » (Mathieu et Lozet, 2011)

[28] Technosol : « Sol dont les propriétés et la pédogénèse sont dominées par leur origine technique. Il contient de nombreux artefacts, et des matériaux créés par l'homme (plus de 20%) et dont les caractéristiques sont différentes des matériaux naturels. […]. On le rencontre surtout dans les zones urbaines et industrielles […]. » (Mathieu et Lozet, 2011)

l'on donne au terme « matériaux créés par l'homme ». Certains pourraient argumenter qu'un bloc de stérile est un matériau créé par l'homme. Tout objet créé par l'homme est d'origine naturelle ; la modification de forme et de taille d'un objet naturel a une conséquence directe sur la réactivité du matériau. D'autres diraient que cette modification est négligeable comparée à des objets très complexes qui combinent différents matériaux comme une montre ou un disque dur. Et il faudrait alors limiter le « matériau créé par l'homme » à des combinaisons artificielles (de matériaux, ou de substances) jamais observées à l'état naturel. Cependant ce second point de vue exclurait beaucoup d'objets modifiés par l'homme dans la forme et non dans la composition. Ce genre d'objet peut avoir été utilisé dans les travaux miniers, comme les objets métalliques. Les métaux tel que le fer, l'étain, l'aluminium, etc., existent à l'état naturel, souvent les barres à mines, ou le métal soutenant les travaux miniers, sont composés d'un alliage, mais certains objets comme les canalisations, par exemple, sont composées uniquement de cuivre. La discussion pourrait s'appuyer sur la dimension fonctionnelle des « matériau créé par l'homme ». Une canalisation de cuivre a une fonction particulière, alors que les blocs de stériles n'ont pas de fonction, à priori. Cependant les blocs de stériles ont parfois été utilisés comme matériaux de construction pour les routes, chemins ou en soubassement des maisons, ce qui leur confère alors une dimension fonctionnelle.

L'appellation de technosol est choisie ici pour les profils de verses à stériles car ils contiennent plus de 20 % de stériles miniers et ils ont généralement des profils peu développés. Il ne s'agit donc pas de remaniement du solum originel. Dans certains cas par exemple comme ceux des profils enterrés sous la verse, le terme d'anthroposol pourrait également être utilisé, mais pour plus de clarté seuls les technosols et paléosols techniques sont opposés.

L'altération des verses est complexe en raison de la nature chaotique de l'empilement des blocs de stériles. Lorsqu'un profil est découvert, il n'y a pas de dépôts stratigraphiques mais un dépôt chaotique de matière dont l'altération est primaire[29] (anté-mise en verse) ou secondaire[30] (post-mise en verse). Les structures sont difficiles à suivre latéralement car les dépôts successifs de blocs en verse ne sont pas conservés. L'altération « secondaire » s'observe par l'arénisation débutante des blocs de stériles. Si les arènes[31] sablo-argileuses entre les blocs sont importantes, elles se mélangent dans la verse et ne peuvent être définies comme l'auréole d'altération d'un bloc en particulier. De plus, à partir des années 80 le sol originel a été conservé pour la réhabilitation future des sites. Après fermeture d'une exploitation minière, les stériles ont alors été recouverts aléatoirement, et en fonction du

[29]Altération primaire : Est définit ici comme tous les types d'altérations (supergène ou hydrothermale), qui ont affecté la roche avant le dépôt dans les verses à stériles.

[30]Altération secondaire : Est définit ici comme l'altération qui a affecté la roche depuis sa mise en verse, cette altération est uniquement météorique. Les minéraux de l'altération secondaire pourront également être décrits comme « néoformés ».

[31] Arène : « Faciès de la décomposition de roches granitiques […], composé de sable grossier plus ou moins argileux où subsistent, en grains de taille millimétrique ou centimétrique des minéraux primaires peu altérés. » (Mathieu et Lozet, 2011)

stock disponible, d'un dépôt allochtone[32] : une couche de terre végétale. Ces dépôts ont été ensemencés, afin de favoriser la végétalisation, facteur de stabilité des verses.

3.2.1 Structure du site de Fanay

Le site de Fanay, en Haute-Vienne est situé à proximité du village de Fanay (Figure 17), l'étendue des stériles miniers est très large, 13,5 ha. Ce site est très intéressant car il a un dénivelé continu sur 400 m de la verse à stériles vers le pied de verse, en amont d'une zone humide. Des stériles ont été étalés sur une large étendue de « zone d'emprise minière » qui sera appelée verse remaniée ; aucun déchet de type résidus de traitement n'y a été stocké.

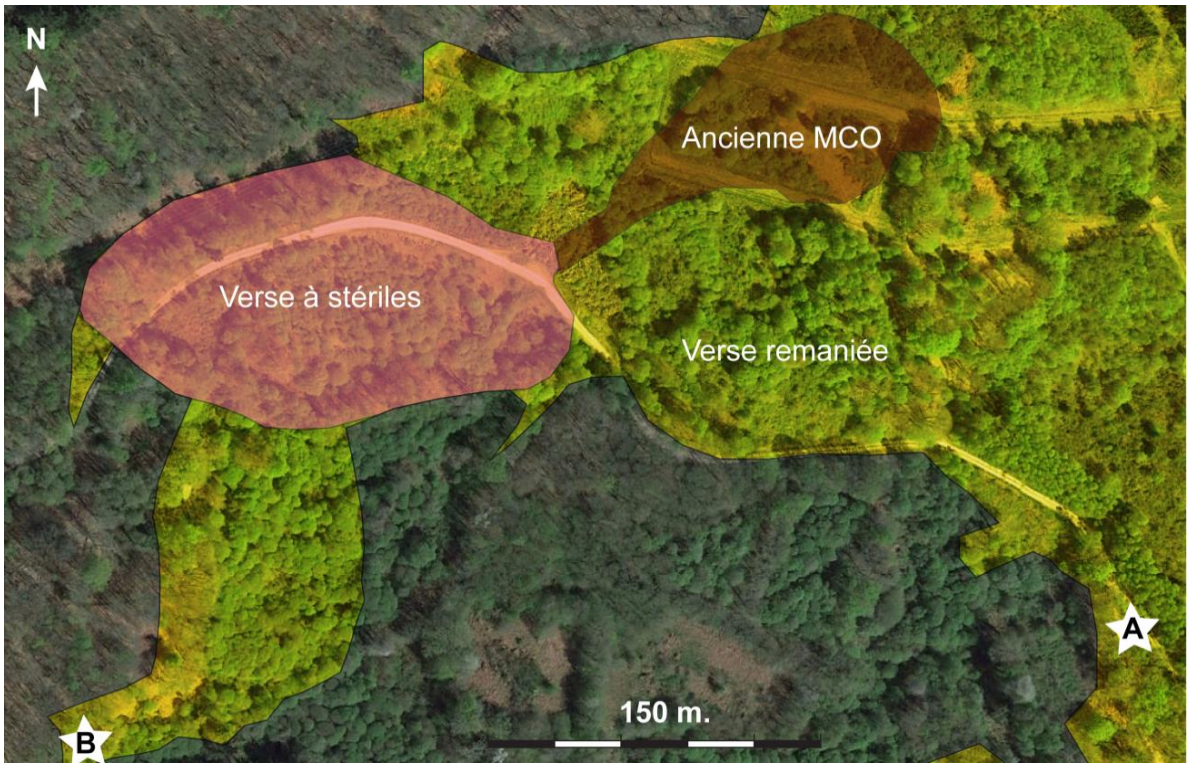


Figure 17 : Vue satellite (Google Earth) du site de Fanay. La verse à stérile sensu stricto est colorée en rose, l'ancienne MCO en rouge-marron et la zone d'emprise minière, qu'on appelle verse remaniée, en jaune-vert. Les zones d'échantillonnages sont marquées par des étoiles, A et B dans la zone de verse remaniée de Fanay.

Lors du réaménagement, de la terre végétale a été ajoutée au-dessus des stériles. Le site présente aujourd'hui une végétation très importante de genêts, peupliers, bouleaux, ronces et carex, d'autant plus dense qu'on s'approche du ruisseau en pied de verse. La verse à stériles sensu stricto s'étend sur près de 4 ha, elle n'a pas pu être échantillonnée car elle est dangereuse à escalader et l'ouverture en profondeur déstabiliserait totalement cette structure

[32] Allochtone : Qualifie un matériau d'origine étrangère à son milieu de dépôt.

bien intégrée au paysage et située à proximité d'exploitations agricoles privées. Cependant le pied de verse très développé a permis d'ouvrir une grande tranchée. Par ailleurs, au-delà du pied de verse et de la zone humide, une tourbière avec une reconcentration en uranium est en développement (Bordelet *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013).

L'étude du site de Fanay porte donc sur deux verses remaniées, à deux altitudes distinctes, annexes de la grande verse à stériles (Figure 17). Le premier profil « A, Fanay verse du haut » est orienté EST-OUEST, à 46° 0'10.68"N et 1°21'2.57"E. Il se situe entre 475 et 485 m d'altitude (Figure 18 et Figure 19). Le second appelé « B, Fanay verse du bas » est orienté NORD-SUD à 46° 0'8.07"N et 1°20'44.08"E (Figure 20 et Figure 22). Il est situé en amont de la tourbière des Sagnes, entre 438 et 440 m d'altitude.

3.2.1.1 Site A (Fanay verse du haut)

Sur la première verse remaniée, A, au sommet du site de Fanay, les blocs de stériles granitiques sont visibles, de tailles relativement homogènes, environ 20 cm dans la diagonale[33], la pente est de 150 % à partir de la route. La végétation est dense. De nombreux bouleaux, de 2 à 5 m de haut, poussent sur la verse remaniée. La mousse et le lichen recouvrent environ 40 % des roches apparentes (Figure 18 et Figure 19a et b).

La partie la plus haute (Figure 18 Tranchée #1 et Figure 19b et c) est une butte de 1,5 m de haut au-dessus de la route principale, elle est composée de stériles granitiques dans une arène sablo-graveleuse. Cette partie supérieure, proche de la route est couverte d'un horizon humifère (Ah) de 5 cm, particulièrement mince, sous lequel se distinguent deux horizons d'arène sablo-graveleuse de couleurs différentes. Un horizon orangé H1, supérieur, de 50 cm d'épaisseur environ sous l'horizon humifère, et un horizon vert-gris H2, inférieur, de 1 m d'épaisseur. Cette différence de couleur peut être attribuée à différents états d'oxydation des éléments dans l'arène, notamment le fer. Cet horizon vert-gris est continu et s'oriente parallèlement à la pente de la verse à stériles (Figure 18 et Figure 19d). Il atteint au moins 1,5 m, limite en profondeur de la tranchée.

Dans la verse, la pente importante interdit toute tranchée pour des questions de stabilité et de sécurité. Mais des prélèvements ponctuels, de 50 cm à 1 m de profondeur, ont été effectués à l'aide du godet du tractopelle. Ils mettent en évidence un dépôt de blocs de stériles de 70 cm en moyenne recouvrant un technosol brun.

En bas de la pente, proche du chemin, la couverture des arbres est plus dense, les arbres sont plus vieux. Des blocs décimétriques de stériles sont présents mais l'épaisseur de la verse est plus faible, 30 à 50 cm environ. Un bloc de granite, jaune dans la masse, couleur due à la présence de jarosite, de 40 cm dans la diagonale, présentant un signal radiométrique de 4 à 6 µSv/h a été échantillonné. A cet endroit du pied de la petite verse A, une tranchée « #2 » de 1,2 m de profondeur a été ouverte dans le technosol (Figure 18 Tranchée #2 et Figure 19e et f). Le profil est constitué d'un horizon de type humifère (Ah) épais de 5 à 10 cm. Ah est en contact ondulant avec l'horizon H1 de 50 cm d'épaisseur, de couleur brun clair, continu latéralement.

[33] La diagonale d'un bloc est définie comme la plus grande diagonale traversant la forme aléatoire du bloc.

H1 est un horizon sablo-limoneux, il se caractérise par la présence de nombreuses racines centimétriques et des blocs de stériles de 5 à 10 cm dans la diagonale. Une racine décimétrique pénétrant dans la verse, favorise la mobilité des blocs de 5 cm dans la diagonale concentrés autour de la racine (Figure 19f). Cette altération mécanique des stériles donnant des blocs de petite taille, 5 cm dans la diagonale, est probablement favorisée par le développement de la végétation.

Sous cet horizon H1, en contact pseudo-horizontal, l'horizon H2 de 65 cm de profondeur est un horizon brun clair, sablo-limoneux, il contient peu de racines mais une quantité égale de blocs de stériles par rapport à H1 (Figure 19f). Le socle, ou substratum, n'a jamais été atteint à cause de problèmes d'instabilité de la verse.

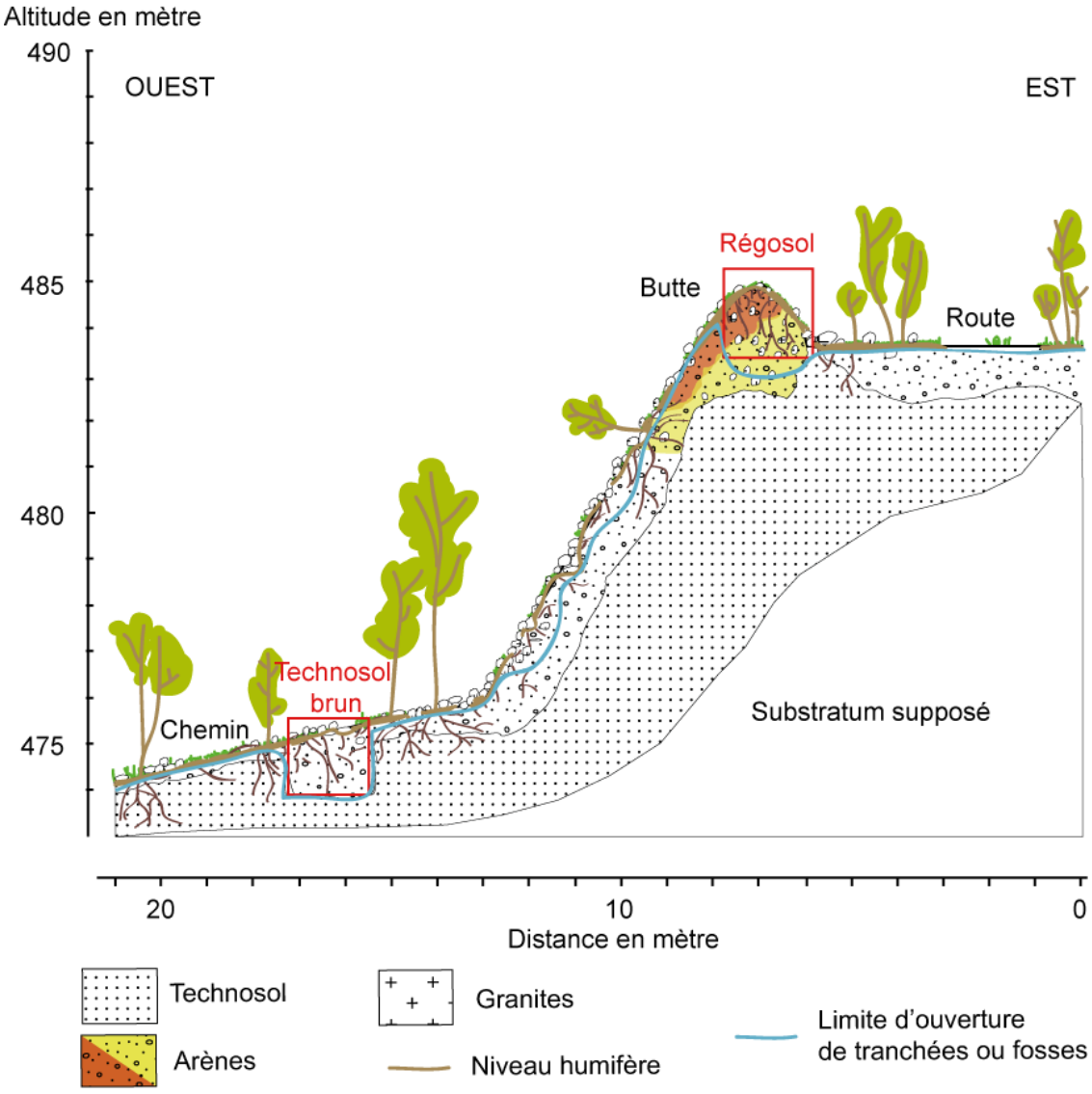


Figure 18 : Profil schématique en coupe de la zone A de la verse remaniée du haut de Fanay. La végétation y est importante, les profils révèlent un nombre important de racines en profondeur. Un tracé bleu délimite la zone d'exploration, en dessous de ce tracé la composition de la verse est hypothétique. Les deux « tranchées » sont numérotées et les photos de la figure suivantes feront référence à cette numérotation.

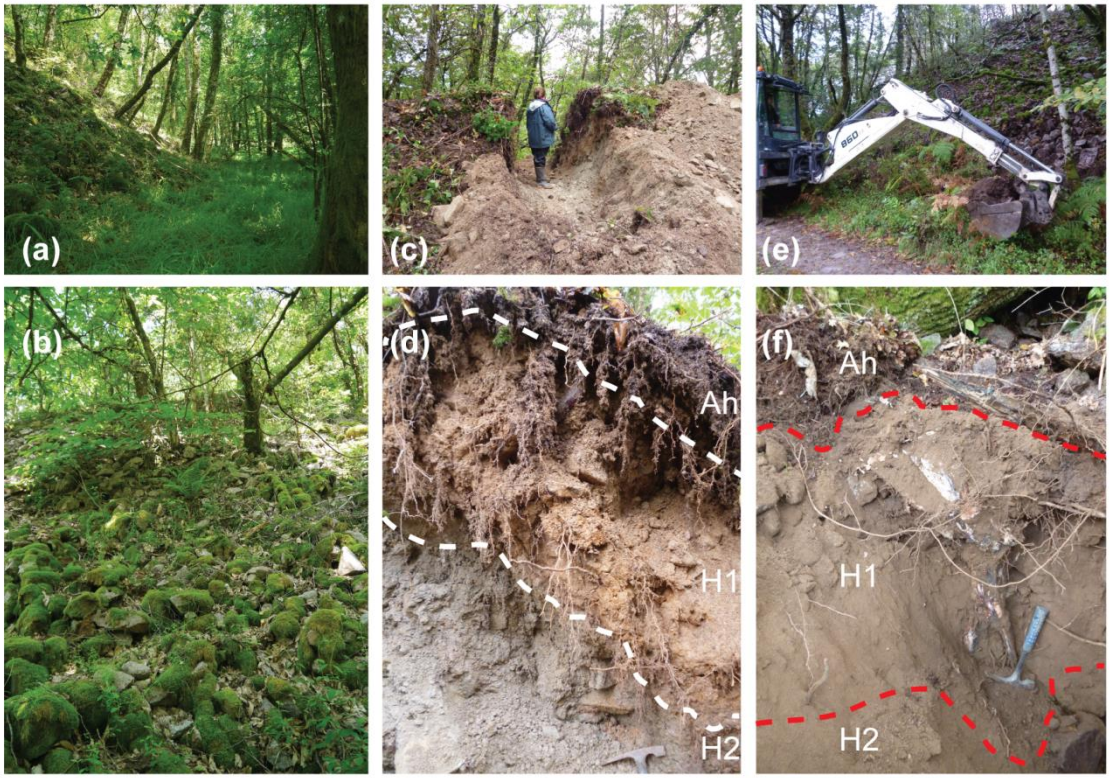


Figure 19 : Photos du site A au sommet de la verse remaniée de Fanay. (a) et (b) montrent la végétation très importante sur la verse à stériles. (c) tranchée #1, au sommet de la verse. (d) Photo des deux niveaux, orange (H1) et verdâtre (H2), bien distincts au sommet de la verse, sous un niveau de type humifère (Ah) dans la tranchée #1. (e) Localisation de la tranchée #2, en base de cette verse remaniée. (f) Profil de technosol « tranchée #2 ». On distingue au-dessus un niveau de type humifère (Ah), dans le technosol en profondeur un premier horizon (H1) brun clair, très riche en racines recouvre un horizon (H2) brun clair. Quelques blocs sont retrouvés dans ces horizons de technosol.

3.2.1.2 Site B (Fanay verse du bas)

En aval (Figure 17), à 400 m de distance et 30 m de dénivelé de la première verse remaniée, la seconde verse remaniée « B » est envahie de ronces et se termine dans une zone humide. Le bruit de fond dans cette zone est de 0,4 µSv/h. La pente est de 10%. Après nettoyage des ronces qui recouvraient la totalité du site il n'apparaît que peu de blocs de stériles en surface. L'ouverture d'une tranchée de 16 m de long, à 3 m du ruisseau bordant la zone humide, permet de découvrir le dépôt de blocs de pied de verse, sous un horizon humifère (Ah) de 5 cm d'épaisseur (Figure 20 et Figure 22). La tranchée ouverte sur le biseau du pied de verse (sur 16 m de long) a une profondeur qui va de 1,5 m en amont à 20 cm en aval et suit un angle de 160°. Tout au long de la tranchée le signal est relativement stable de 0,6 à 1 µSv/h. Sur la longueur entre 8 et 12 m le signal atteint 1,5 à 2 µSv/h (Figure 21) le pH est légèrement acide, constant entre 4 et 5 tout au long de la tranchée et dans les différents horizons. La valeur est la même que pour les technosols du site A de Fanay. Le profil de technosols contient des racines, 10 % dans l'ensemble du profil, sur toute la hauteur. 90 % des racines sont millimétriques, les

autres centimétriques (Figure 22 a et b). Dans le technosol des blocs centimétriques sont

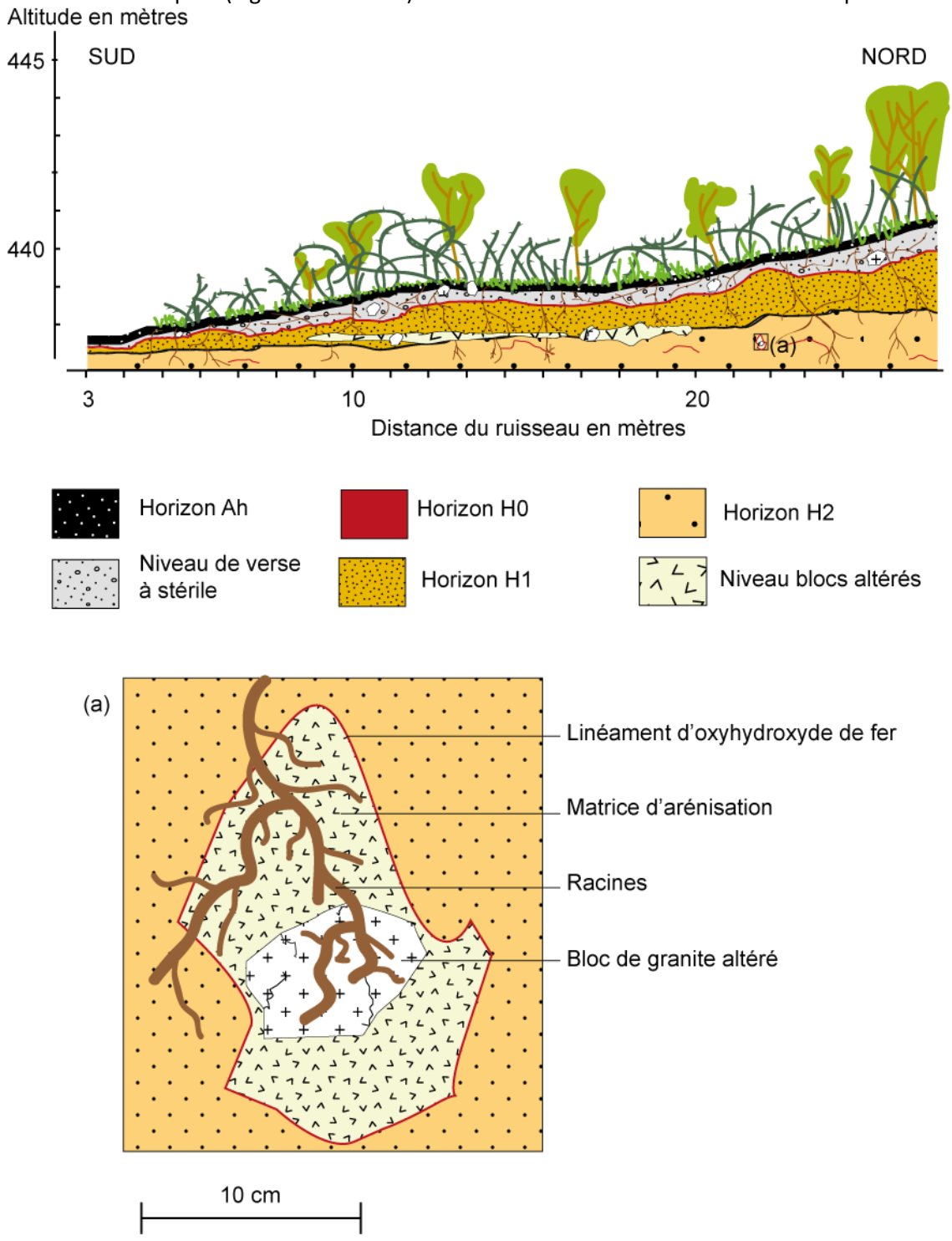


Figure 20 : Profil schématique de verse du bas de Fanay. (a) Auréole d'altération d'un bloc de stérile dans le technosol. La photo de l'arénisation est visible Figure 22d.

dispersés et altérés. Les racines, ainsi que des blocs centimétriques épars, concentrent des niveaux, ou taches, oxydés, de couleur orange-rouille.

Sous l'horizon Ah le contact avec la couche de stériles est ondulant et diffus. La couche de stériles en surface est peu épaisse, entre 30 cm à 80 cm suivant le biseau de pied de verse, (Figure 22b). La couche de stériles constitue un horizon continu dans le profil de la tranchée. Les blocs de cet horizon de verse sont décimétriques à métriques et sont dispersés de façon homogène. Les mesures radiométriques faites sur des blocs dégagés de la tranchée sont équivalentes au bruit de fond. Dans l'horizon de verse les blocs sont dans une arène marron-gris. Dans cette arène sablo-graveleuse le signal est plus élevé, de 1 à 1,5 µSv/h.

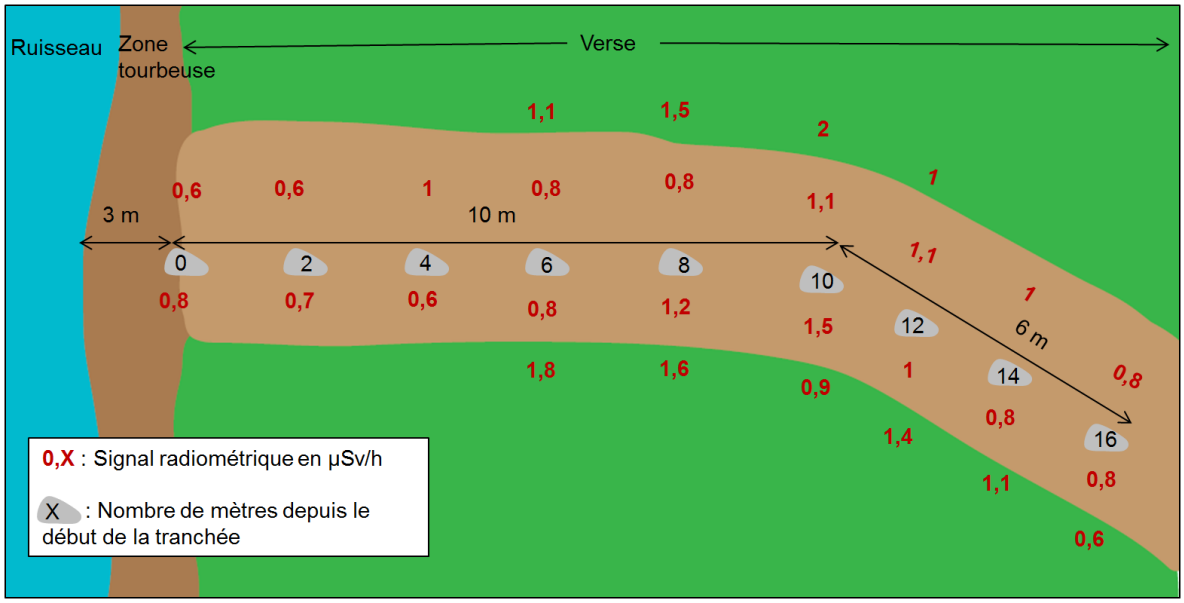


Figure 21 : Schéma de la tranchée de 0 à 16 m vue du haut. Les petites pierres grises sont symbolisées tous les deux mètres où des mesures radiométriques, en µSv/h, ont été relevées sur les parois (valeurs inscrites sur fond brun clair), et au-dessus de l'horizon H0 (valeur du signal indiqué sur le fond vert).

Sous la verse se trouve un linéament continu, pseudo-horizontal, rouge orangé, couleur caractéristique d'oxyhydroxydes de fer qu'on appellera horizon H0. H0 a une texture argileuse et son épaisseur varie de 1 à 2 cm, il est en contact ondulant franc sous l'arène de la verse. De nombreuses racines traversent cet horizon humide. H0 (Figure 22c) est très proche de la base de la tranchée du côté de la zone humide et suit la pente de la verse sous l'horizon de stériles. A mesure de l'éloignement à la zone humide les horizons « frais[34] » H1 et H2 du technosol apparaissent sous H0. L'horizon H0 recouvre l'horizon argilo-limoneux orange-marron H1 avec un contact franc. H1, compact, contient de nombreux micas, du gravier submillimétrique et une distribution hétérogène de racines très fines qui représentent 20% du volume de l'horizon (Figure 20a et Figure 22b). Des blocs de granites jaunes microgrenus, altérés et friables, de 10

[34] Frais : Décrit l'état d'humidité d'un sol, entre sec et humide, le sol n'est pas à sa capacité de rétention maximale en eau. (Baize et Jabiol, 1995)

cm dans la diagonale en moyenne, avec leurs auréoles d'altération, sont dispersés dans l'horizon.

Le contact H1/H2 est diffus, souligné par une zone discontinue orange-rouille, d'épaisseur variable de 2 à 10 cm suggérant un second niveau du front d'oxydation à 50 cm de H0. Entre ces horizons, des passées jaunes marquent la présence de blocs de granite jaunâtre altérés de 5 à 10 cm dans la diagonale. La reconcentration d'oxydes de fer à la base de H1 suggère le lessivage des blocs jaunes dispersés.

Figure 22 : Photos du profil de Fanay, verse du bas, site B. (a) Aspect de la terre et des stériles pendant les travaux de tranchées. (b) Profil du technosol sous la verse. On distingue 5 niveaux. (c) Profil du technosol, sous la verse, proche de la zone humide. H0 est souligné par le trait blanc pointillé. (d) Structure fantôme de bloc dans le technosol, représentée Figure 10a.

L'horizon H2, de 50 cm d'épaisseur, est un horizon marron-beige tacheté d'orange, limoneux-argileux à micas très fins. De rares blocs, décimétriques en diagonale, sont dispersés dans l'horizon. H2 contient des petites racines millimétriques, qui représentent 5 à 10 % du volume de l'horizon, autour desquels il y a des taches orange-rouge diffuses, centimétriques. Dans H2, des zones grisâtres, structures fantômes de blocs, contiennent des blocs décimétriques de granite jaune altérés au cœur. Une zone grise (Figure 22d), de 15 cm de long et 10 à 2 cm de

large, affleurant dans l'horizon H2, est l'auréole d'altération d'un bloc de granite de 10 cm en diagonale, fragmenté par des racines.

Les caractéristiques pédologiques et la composition du profil de technosol sont homogènes latéralement, dans la tranchée. L'échantillonnage a été réalisé entre 8 et 12 m où le signal radiométrique, et la profondeur depuis la surface étaient les plus importants (Figure 21et Figure 22b). Les blocs de la verse se distinguent des blocs dans le sol. Dans la verse, les blocs sont hétérogènes, ils sont de taille variée, de 10 à 50 cm en diagonale, de diverses couleur, granites blancs, roses, gris et jaune-orangé, de textures macro et microgrenues et de dureté variable. Sous la verse, les blocs mesurent 10 cm dans la diagonale en moyenne et sont homogènes (granite jaune microgrenu altéré et cassant). Le signal radiométrique des échantillons varie de 1 à 1,5 µSv/h.

3.2.2 Structure du site de Pény

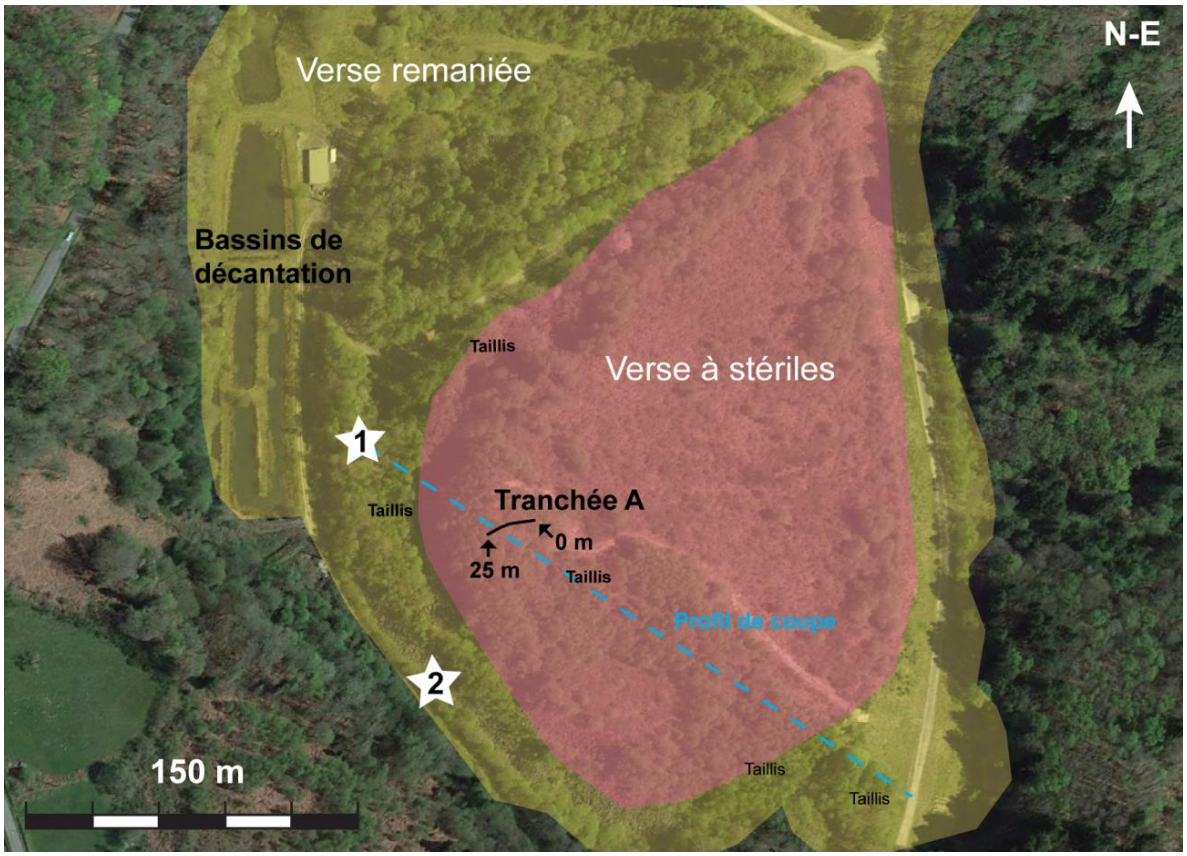


Figure 23 : Carte des zones d'échantillonnage, de la zone d'emprise minière (en jaune-vert) et de la zone de verse à stériles (en rose) sur le site de Pény. Les points 1 et 2 figurent les points de sondages et prélèvements à la tarière dans la zone humide en bas de verse. La tranchée A est représentée de 0 à 25 m. En pointillé bleu le profil de la coupe est celui de la Figure 26.

Le site de Pény est localisé à 46°00'26.11''N et 1°17'24.17''E. La coupe de la verse à stériles de Pény est orientée selon l'axe EST-OUEST (Figure 23). Le haut de la verse est un plateau (Figure 26) sur lequel la végétation y est très développée. Des bouleaux de 3 à 5 m de haut, des

herbes, de la mousse et du lichen recouvrent le sol et un tapis humifère de 5 à 10 cm est présent à la surface. Les blocs de stériles sont pratiquement absents de la surface (Figure 24a). Quelques blocs métriques, plus ou moins altérés, affleurent en bordure du plateau de la verse à stériles. Le signal radiométrique varie de 0,3 à 2 µSv/h. La fin du plateau correspond à une ancienne zone de stockage de minerai, ce qui est important pour deux raisons : un possible risque de marquage environnemental de la zone, et une circulation importante sur ce plateau de camions, déposant et récupérant le minerai, provoquant une altération mécanique accrue.

3.2.2.1 Plateau du haut de verse

C'est sur ce plateau dont la pente est inférieure à 10 %, que la tranchée est creusée. Elle suit un angle de 120°, atteint 1,50 m de profondeur sur 25 m de long, des repères sont indiqués sur la Figure 23, Tranchée A, de 0 à 25 m, ils serviront dans les descriptions de profils. Le signal radiométrique mesuré dans la tranchée varie de 0,6 à 4 µSv/h de façon non linéaire. La tranchée met à jour un technosol hétérogène composé de 65 % de blocs de stériles dans une arène sableuse, ocre-jaune (Figure 26 tranchée A). L'ensemble du plateau est recouvert d'un horizon humifère (Ah) d'épaisseur variable, de 2 à 10 cm. Les stériles présents sont des leucogranites, des granites gris microgrenus, des granites jaunes à phénocristaux et des granites roses. La taille de ces blocs de stériles est variable, la majorité, plus de 70 % des blocs, est comprise entre 5 et 20 cm en diagonale, certains blocs dans ce profil atteignent 1 m ou plus dans la diagonale. Dans ce cas il est difficile de les extraire avec le tractopelle. La micromasse du technosol est constituée d'une fraction argilo-limoneuse attribuée à l'altération mécanique liée au remaniement très fréquent de la verse. Les traits pédologiques dans la tranchée sont discontinus latéralement. Des poches sablo-graveleuses de différentes couleurs sont fréquemment observées, superposées et correspondant à autant d'empilements de dépôts de blocs compactés (Figure 24b à f). Malgré tout, les profils décrits seront subdivisés en horizons, si à l'échelle du profil, de 0,5 à 1 m de large, l'horizon est continu.

Le premier profil décrit est le profil W, situé entre 6 et 6,5 m (Figure 24 b et c) de l'origine de la tranchée (Figure 23). Le signal radiométrique varie de 0,6 à 1 µSv/h. A la surface un horizon Ah brun-gris sablo-graveleux de 5 à 15 cm d'épaisseur contient de nombreuses racines centimétriques. Le contact Ah/H1 est ondulant et franc. L'horizon H1 ocre-jaune sous-jacent est sableux, son épaisseur varie de 5 à 15 cm et il contient de nombreuses racines centimétriques. Le contact H1/H2 est ondulant et franc. L'horizon H2 gris est sablo-graveleux et contient de nombreux blocs de stériles décimétriques peu altérés sur une épaisseur de 15 à 30 cm. Le contact H2/H3 est net et ondulant. L'horizon H3 ocre, sablo-argileux est épais de 20 à 50 cm, il contient des blocs de stériles décimétriques jaune-orangé et roses.

Le profil X (Figure 24d) est décrit entre 10 et 11,5 m de l'origine de la tranchée. Le signal radiométrique est compris entre 0,6 et 0,7 µSv/h. Un horizon humifère (Ah) de 5 à 10 cm d'épaisseur, graveleux et riche en racines centimétriques est observé en surface. Le contact Ah/H1 est ondulant et graduel. L'horizon ocre-beige H1 sous-jacent, de 10 à 20 cm d'épaisseur, est sablo-graveleux avec de rares racines. Le contact H1/H2 est net, mais de forme très irrégulière car l'horizon H2 forme une large poche grise, riche en blocs décimétriques de granites gris. Cette poche a une épaisseur variable de 5 à 30 cm. Le contact H2/H3 est ondulant et net. L'horizon H3 contient des granites orangés à gros grains compactés, de 20 cm dans la diagonale, dans une arène sableuse ocre-jaune. H3 varie de 10 à 30 cm, il est en contact net et ondulant avec H4, un horizon ocre-beige à la base de la tranchée, de 20 à 30 cm d'épaisseur. H4 contient des blocs décimétriques et des dépôts horizontaux noirs ondulés et

discontinus, de 5 cm d'épaisseur (figurés en rouge Figure 24d). Ces dépôts noirs sont également observés en base de tranchées à 14 m et à 24 m de l'origine de la tranchée.

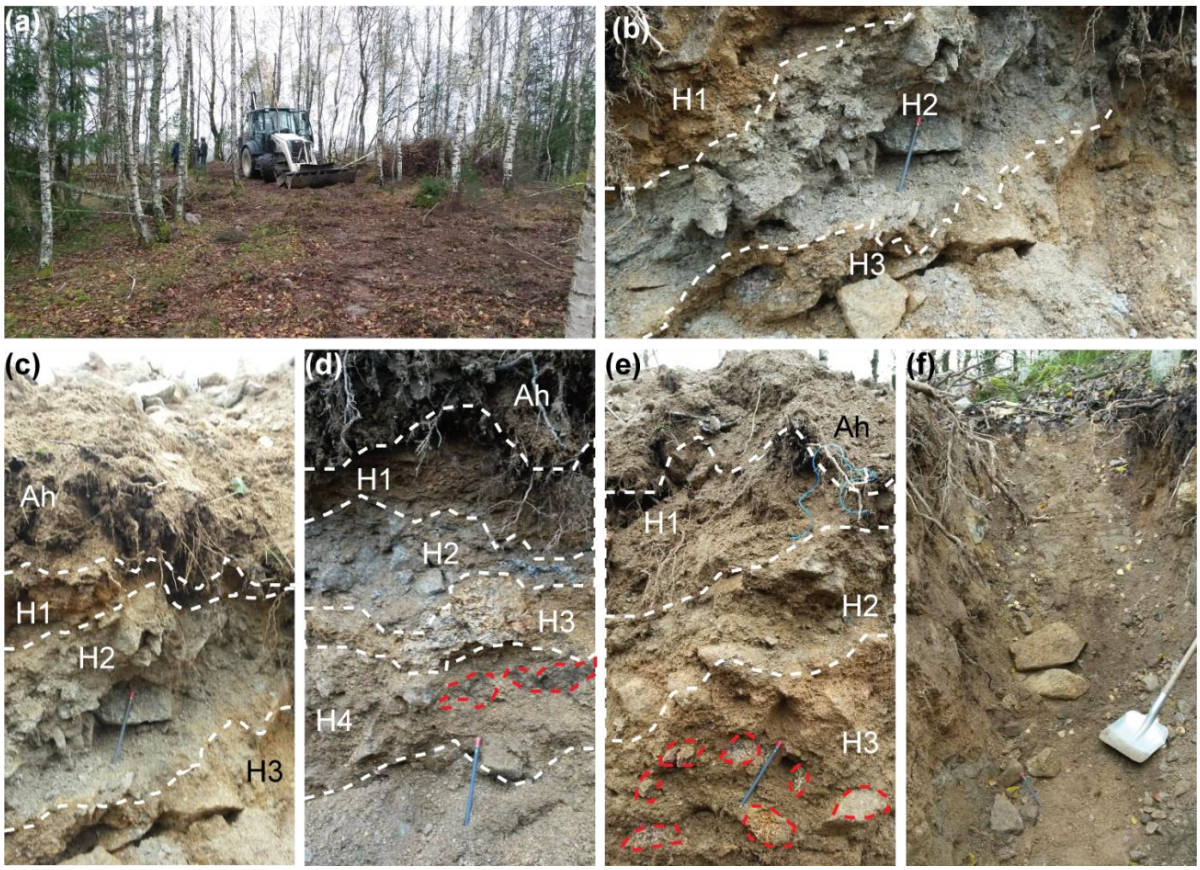


Figure 24 : Photos de terrain sur le site de Pény : a) Plateau au-dessus de la verse à stériles après déblayage pour creuser la tranchée A. b) Profil W de 1,1 m de profondeur, situé à 6 m de l'origine de la tranchée. Vue de près, sous le niveau Ah. c) Profil W en longueur. d) Profil X de 1,5 m de profondeur à 10 m du début de la tranchée A. e) Profil Y de 1,5 m de profondeur à 19 m du début de la tranchée A. f) Fin de la tranchée A, profil Z à 25 m, proche du merlon.

Le profil Y (Figure 24e) est situé à 19 m de l'origine de la tranchée, le signal radiométrique varie de 0,9 à 1 µSv/h. A la surface, un horizon Ah brun-gris graveleux de 5 à 10 cm d'épaisseur contient de nombreuses racines centimétriques. Le contact Ah/H1 est net mais irrégulier. L'horizon H1 est sablo-graveleux ocre-jaune, il contient de nombreuses racines centimétriques, son épaisseur varie de 5 à 30 cm. H1 est en contact diffus avec un horizon H2 qui se distingue par une quantité plus importante de gros blocs décimétriques et moins de racines. H2 a une épaisseur de 20 à 30 cm et est en contact ondulé et net avec H3. L'horizon H3 est un horizon brun-rose contenant des blocs décimétriques de nature très variée à gros grains jaune-orangé, rose, gris, avec un pseudo litage dû à la compaction (entourés en rouge dans la Figure 24e). Les blocs de H3 sont plus altérés que les blocs dans l'horizon H2.

Vers 25 m, en s'approchant de la forte pente de la verse à stériles, le signal atteint 4 µSv/h, dans le profil Z sablo-graveleux, (Figure 24f) ce profil contient un nombre important de racines. Le profil est quasiment homogène sur 1,5 m de profondeur, il est entièrement constitué d'une arène ocre-jaune sableuse, avec des blocs décimétriques de granites jaune-orangé, rose et gris. Il ne présente pas d'horizons différenciés.

Lorsque la pente s'accentue (Figure 26, entre la tranchée A et la tarière 1) la végétation est clairsemée, l'horizon de type humifère est absent, cependant quelques bouleaux, de 3 m de haut en moyenne, poussent entre les blocs de stériles. Les blocs de la verse sont apparents et leur taille varie de 10 cm à 3 m en diagonale. Les blocs les plus gros sont généralement situés en pied de verse. La pente de cette verse est de 400 % ce qui rend l'accès à la profondeur impossible et dangereuse sur cette partie (Figure 25a). A mi-pente, sur un replat, sous les bouleaux l'arénisation est visible sur quelques centimètres. L'arénisation est associée à un développement de protosol[35] ne dépassant pas 2 cm d'épaisseur, soulignant l'action importante de la végétation dans l'altération. Sur les parties protégées des blocs, à l'abri des intempéries, à l'ombre des arbres, se développe un lichen vert vif. Sur la verse, les stériles sont en majorité (à 90 %) des granites blanc-gris. En surface, il n'y a quasiment que des blocs, laissant supposer une quantité de blocs de stériles de plus de 90 % du volume de la verse, en pente, sur au moins 1 m de profondeur.

3.2.2.2 Zone humide en bas de verse

En pied de verse, 20 m en dessous de la tranchée A, une zone humide profonde de 0,5 à 1 m, large de 10 m et longue de 150 m se développe (Figure 23 entre les points 1 et 2). La végétation est de nouveau très dense, avec de nombreux bouleaux de 3 à 5 m de haut, des hautes herbes, des fougères et des carex (Figure 25b). Ces contrastes de végétation sont visibles sur l'image satellitaire de la zone (Figure 23). La composition et la profondeur de la zone humide évoluent entre les deux points de sondages à la tarière.

Le point 1 est exploré jusqu'à une profondeur de près de 1 m, il présente de la surface vers la profondeur sept horizons distincts (nommés A à G vers la profondeur). Les 50 cm de surface sont sablo-argileux et saturés en eau, alors que le fond présente des horizons holorganiques[36] limoneux-argileux humides (Figure 25c et d), ce prélèvement est localisé dans une zone où la circulation d'eau est réduite. Le sondage à la tarière révèle une odeur putride, caractéristique d'un milieu réducteur.

L'horizon A, marron clair, de 15 cm, argilo-limoneux, contient 20 % de racines et matériaux organiques. Ce premier horizon est séparé de l'horizon B par un contact graduel horizontal, l'horizon B, sablo-argileux, marron clair, mesure 25 cm d'épaisseur il est homogène et compact, la fraction végétale est rare. Le contact B/C est net et horizontal. L'horizon C, sablo-argileux, marron clair, de 15 cm d'épaisseur, est riche en micas et il n'a pas de végétaux (Figure 25**c**). Les quatre horizons suivants, argilo-limoneux, riches en matière organique ont une teinte marron foncé. Le contact entre C et D est net et horizontal. L'horizon D de 10 cm d'épaisseur se distingue par la présence de très nombreuses particules végétales millimétriques. Entre D et E le contact est graduel et ondulé. Les 15 cm de l'horizon E sont moins compacts, un peu plus foncés et contiennent de nombreuses racines. Enfin les horizons argilo-limoneux F et G sont

[35] Protosol : Développement de sol très récent, en surface, les caractéristiques pédologique du sol et la matière organique ne sont pas encore développées.

[36] Holorganique (horizon) : « Horizon tourbeux formé en milieu saturé par l'eau durant des périodes prolongées (plus de 6 mois dans l'année) et composé principalement à partir de débris végétaux hydrophiles ou sub-aquatiques. » (Mathieu et Lozet, 2011)

relativement similaires avec de nombreuses racines. F est plus argileux, de 15 cm d'épaisseur, il est en contact graduel ondulé avec l'horizon G, plus limoneux, épais de 10 cm (Figure 25d).

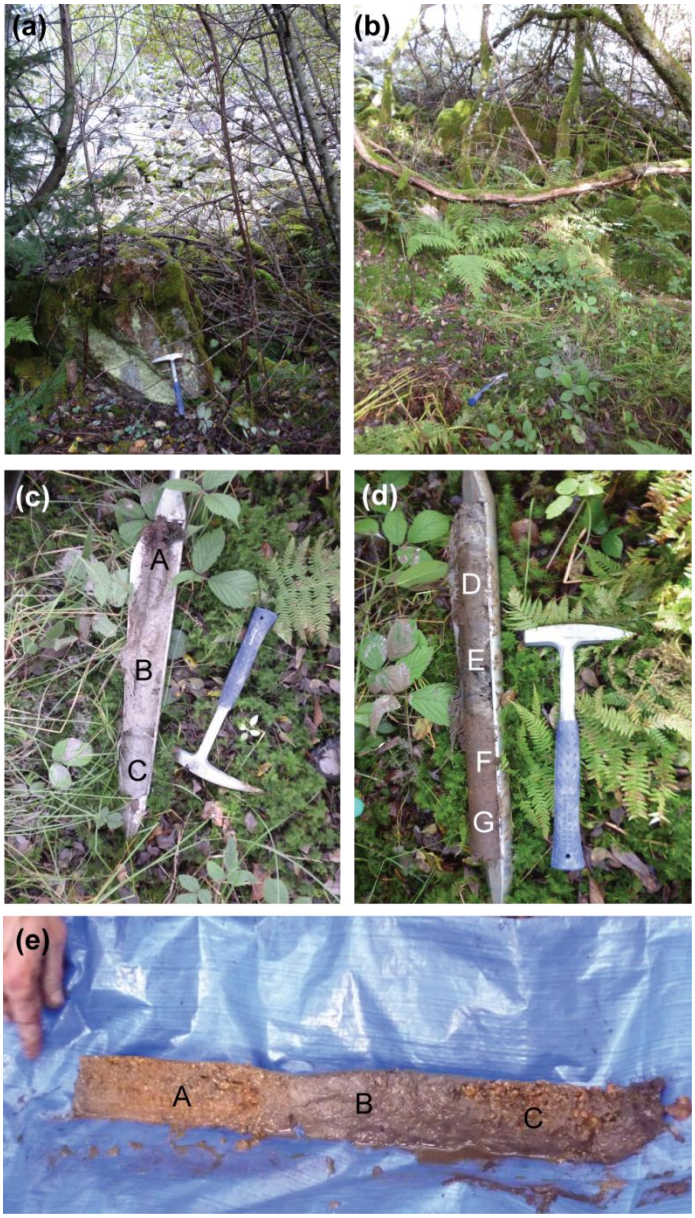


Figure 25 : a) Vue de la verse à stériles de Pény depuis le pied de verse. b) Zone humide en pied de verse au niveau du sondage, point 1. c) Horizons superficiels de la tarière 1. d) Horizons profonds de la tarière 1. e) Horizons du point 2 de sondage à la tarière.

Le point 2 atteint une profondeur de 0,5 m et présente trois horizons sableux (Figure 25e), il est localisé dans une zone où la circulation d'eau est plus importante. A la surface l'horizon A mesure 15 cm d'épaisseur, il est sableux, de couleur beige, les particules millimétriques sont riches en micas et quelques racines grossières sont présentes. Le contact pseudo-horizontal est net entre A et B. B est limoneux-argileux, gris clair, très compact, il occupe les 20 cm suivants. Quelques graviers millimétriques y sont observés ainsi que des racines centimétriques et des feuilles. Entre B et C le contact est lobé et diffus. L'horizon C occupe les 15 cm les plus profonds, il est composé de sables grossiers pluri-millimétriques, les racines sont centimétriques et la couleur dominante est beige-marron. Entre le plateau et la zone humide l'exploration en profondeur révèle une composition différente schématisée dans la Figure 26 par deux logs, « Tarière 1 » et « Tranchée A », qui mettent en évidence un granoclassement vertical au sein des verses à stériles. Sur le plateau, en haut de verse, le dépôt chaotique des stériles créé des horizons irréguliers. En contraste, les sols du bas de verse sont plus développés avec des extensions latérales importantes.

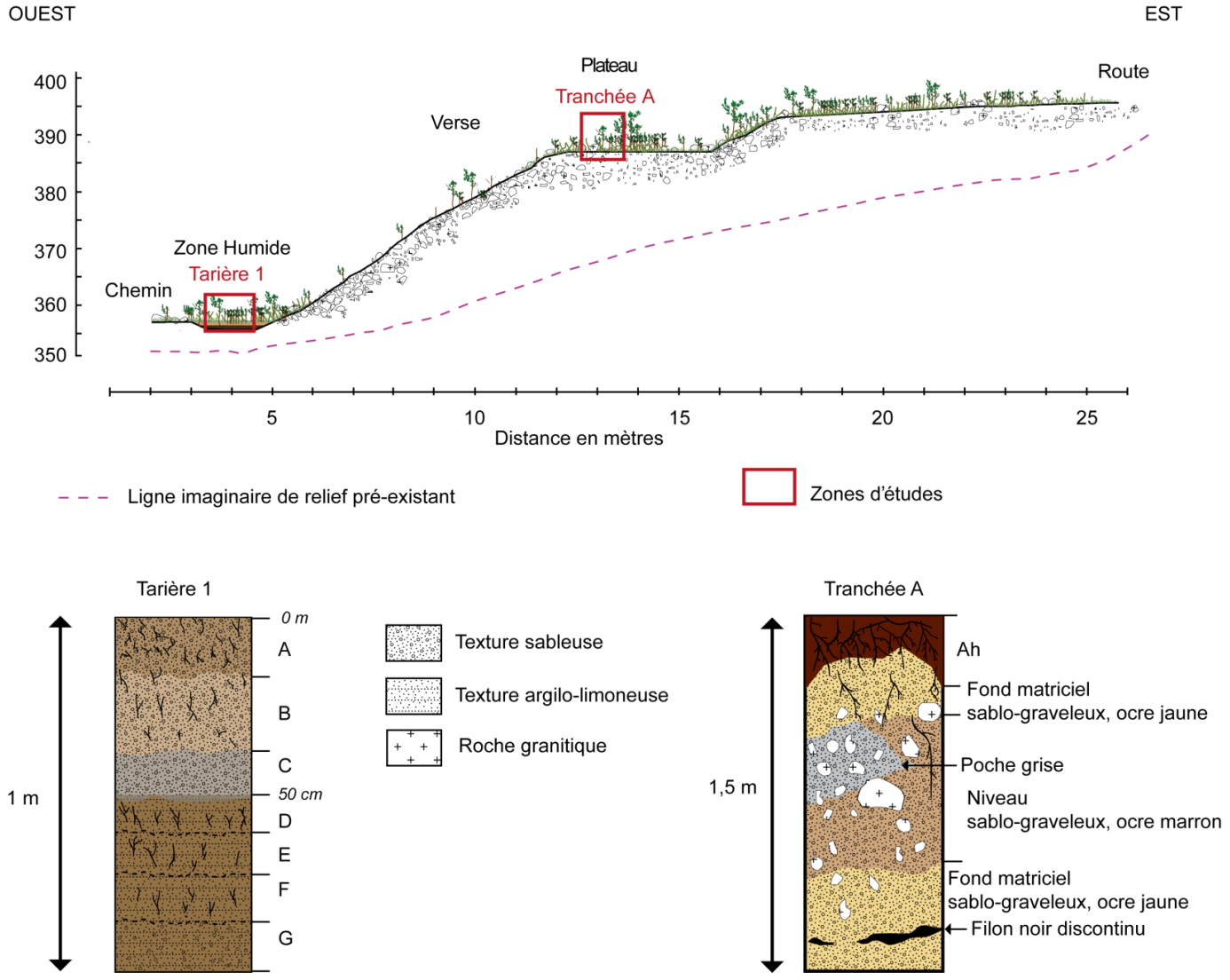


Figure 26 : Coupe de la verse à stérile de Pény. Les zones d'étude sont encadrées en rouge, au sommet la tranchée A, en aval, dans la tourbière, la tarière 1.

Discussion

Une verse granitique est un système de dépôts variés, d'après les observations de terrain une compilation de six exemples très différents de mode d'entreposage de stériles miniers est schématisée en Figure 27. Dans chacun des cas il peut, ou non, y avoir une couverture végétale plus ou moins développée en surface, une granulométrie variable de blocs et de sables et une saturation en eau variable. Le dépôt des blocs de stériles en verse pyramidale Figure 27a) est celui choisi pour les expériences de mesures physico-chimique in-situ de la verse à stériles granitiques de Diavik - Canada (Smith, Moncur, *et al.*, 2013; Smith, Bailey, *et al.*, 2013; Bailey *et al.*, 2015, 2016) et l'expérience de contrôle du lessivage par lysimètre de Key Lake au Saskatchewan – Canada (Stockwell *et al.*, 2006). Les dépôts de stériles sur des reliefs préexistants compliquent la détermination de la géostructure de la verse (Figure 27b et f), cependant ce type de dépôts est fréquemment rencontrés sur les sites du Limousin, en particulier pour la verse à stériles de Pény et la verse remaniée de Fanay, mais aussi dans d'autres dépôts de stériles de lithologies variées comme dans la verse de Goathill North Mine au Nouveau-Mexique - Etats-Unis d'Amérique (McLemore *et al.*, 2006) . Les stériles peuvent également être utilisés dans le cas du remplissage d'une ancienne MCO (Figure 27c), ces verses à stériles remaniées sont rencontrées sur les sites d'Hyverneresse et de Bellezane. Enfin, lorsque les stériles et du sol naturel sont mélangés dans le cadre d'un réaménagement de site le profil de sol est un technosol complexe (Figure 27e).

L'étude de la géostructure des deux sites de références, Pény et Fanay, permet de mettre en évidence des caractéristiques pédologiques, comparables aux sols naturels, pour les verses à stériles ainsi que les verses remaniées.

Au sommet de la verse remaniée de Fanay, Site A, Tranchée #1, le profil de technosol ouvert montre trois horizons nommé Ah, H1 et H2. L'horizon Ah est un horizon humifère de 5 cm d'épaisseur, similaire à un jeune sol colluvial[37]. En dessous de l'horizon Ah la différence de couleur entre les horizons H1 et H2 est caractéristique d'une différenciation chimique. La couleur orange de l'horizon H1 est due à des processus d'accumulation de fer. L'horizon H1 de ce profil de technosol est assimilable à un horizon B[38] illuvial peu évolué, ou un horizon B/C, c'est-à-dire entre une altération mécanique et un début d'altération chimique. L'horizon H2 de ce profil, semble majoritairement affecté par des processus d'altération mécanique. H2 est donc plus proche d'un horizon de type C[39]. Le changement de couleur de l'horizon B est interprété comme un phénomène d'altération chimique in-situ, alors que la présence importante de graviers et de sable est due au charriage mécanique des stériles.

[37] Sol colluvial : Sol formé à la surface de dépôt colluvions, c'est-à-dire un apport de matériau détritique déposé le long d'une pente ou au piémont d'un relief (Mathieu et Lozet, 2011).

[38] Horizon B : « Horizon [résultant] de l'altération du matériau minéral » (Duchaufour, 2001).

[39] Horizon C : « Horizon [qui] se forme par simple désagrégation physique de ce matériau » (Duchaufour, 2001).

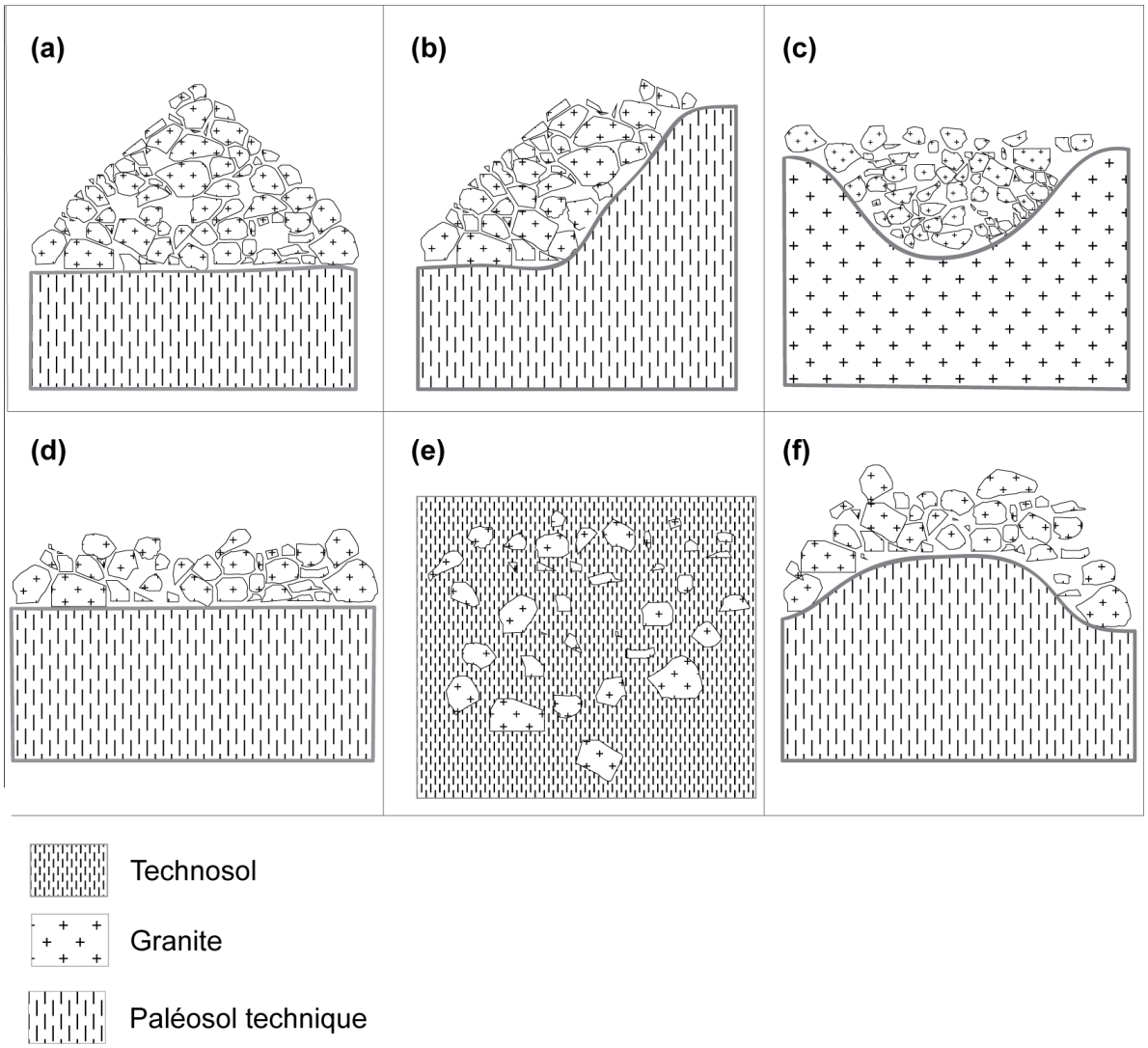


Figure 27 : Six cas de figures schématiques de morphologie possible des verses à stériles : a) Dépôt de blocs pyramidal. b) Dépôts de stériles sur le flanc d'un relief pré-existant. c) Dépôts de stériles en remblais d'une MCO. d) Dépôt horizontal d'épaisseur égale à la surface d'un régolithe naturel. e) Mélange de stériles et de sol naturel. f) Dépôt de stériles sur un relief pré-existant.

Toujours au sommet de la verse remaniée, en dessous de ce dépôt, la tranchée #2 révèle un profil de sol brun dans lequel deux horizons sont définis, H1 et H2. Ces horizons sont tous les deux composés d'un mélange de sol brun et de blocs de stériles (Figure 27e), ils se distinguent seulement par leur quantité de racines. Ces deux horizons sablo-limoneux sont des horizons de type B sous une couverture humifère de type Ah. Les sols bruns sont considérés comme le sol originel du terrain de stockage des stériles qui a été mélangé avec les stériles miniers (Figure 27e). Ce technosol brun doit sa couleur à la libération du fer hors des réseaux cristallin de minéraux primaires sensibles à l'altération, telle que la biotite. Ce phénomène est appelé la brunification (Baize et Jabiol, 1995), elle est accompagnée par la formation de minéraux argileux secondaires alors que le fer s'organise en oxydes ou oxyhydroxydes. Cette couleur brune, très fréquente pour les sols granitiques du Limousin, est caractéristique des phénomènes de pédogénèse en climat tempéré. L'évolution des phénomènes de pédogénèses des horizons B a lieu sur des échelles de temps de quelques milliers d'années (Sandor *et al.*,

2005). La construction de cette verse remaniée sur un relief pré-existant , comme pour la verse de Goathill North Mine au Nouveau-Mexique (McLemore *et al.*, 2006), crée un granoclassement lors de la construction, les blocs les plus gros se retrouvent en pied de pente et la majorité de l'arène sablo-graveleuse est retrouvée au sommet.

Au pied de la verse remaniée de Fanay le paléosol technique est identifié sous la verse à stériles (Figure 27d). La zone d'interaction entre la couche de blocs et le paléosol est constituée d'un horizon illuvial[40], riche en oxyhydroxydes de fer. En dessous le paléosol technique est marqué par des fronts de migration d'oxyhydroxyde de fer. En profondeur le front est diffus et il contient des plaquettes noires indurées (**Annexe 5.6**) dont la nature minérale sera exposée au **Chapitre 5**. Les taches grises sablo-argileuses entourées d'auréoles de couleur rouille indiquent une décoloration et une ségrégation du fer lors de l'altération d'un bloc de granite. Des blocs de roches altérés et fracturés sont retrouvés au cœur de ces taches. Ce paléosol mature témoigne d'une intensité supérieure des processus d'altération et de pédogenèse, à celles observées dans les autres sols échantillonnés, suggérant une échelle de temps de plusieurs centaines d'années. L'altération chimique des verses à stériles montre fréquemment des dépôts d'oxyhydroxyde de fer en bas de verse, comme à Hyverneresse ou à Lombre. Ce paléosol technique est affecté par les phénomènes d'illuviation des oxyhydroxydes de fer du bassin versant du site de Fanay. Le bassin versant contient la totalité de la verse remaniée ainsi que la verse à stériles qui n'a pas pu être explorée.

Au sommet de la verse à stérile de Pény les profils de technosols sont constitués d'horizons d'arène sablo-graveleuse avec quelques blocs. En surface un horizon de type Ah est systématiquement développé. En dessous les horizons sont comparables à la saprolite constituant les horizons de type C d'un profil de sol naturel. Ils sont principalement formés par des processus de fragmentation mécanique des roches cohérentes. Ces profils de technosols se distinguent des profils naturels par le manque de continuité des traits pédologiques et des horizons. La surface spécifique des grains, des blocs et la porosité importante de ces profils augmentent la réactivité des minéraux primaires favorisant les phénomènes de lixiviation du fer et de certains cations et d'éluviation des minéraux argileux. En base de profil, à 1 m de profondeur, un dépôt horizontal ondulé, de couleur noir et discontinu est observé à 10 m, 14 m et 24 m du début de la tranchée. Cette zone d'illuviation de 5 cm d'épaisseur témoigne d'une concentration locale d'oxydes de fer ou de manganèse, la composition minéralogique sera détaillée au **Chapitre 5**.

Le long de la pente de la verse à stériles de Pény des protosols se forment, ils se développent sous une végétation de jeunes bouleaux. Ce sont des formations de sols par érosion de type régosol[41] AC (Duchaufour, 2001). L'horizon de surface A[42], formé sur la verse est jeune et contient peu de matière organique.

---

[40] Illuvial : Qui concerne un apport de matériau provenant des horizons sus-jacents. » Les matériaux accumulés sont des produits d'altération, ils peuvent former des revêtements, des nodules ou être répartis plus ou moins uniformément dans l'horizon concerné. (Mathieu et Lozet, 2011)

[41] Régosol : Sol d'érosion peu évolué, la roche mère apparait directement en dessous (Duchaufour, 2001). Les régosols sont des sols dont les profils sont peu ou pas développés (Food and Agriculture Organization, 2014).

Au pied de la verse à stériles de Pény la migration des produits d'altération mécanique et chimique est à l'origine de profils de technosols avec des horizons de type B, horizons d'accumulation, localisé dans une zone humide. Dans la zone humide, en pied de verse, les horizons de surface sont constitués de dépôts sablo-graveleux recouvrant des horizons holorganiques, riches en minéraux argileux et en matière organique. Ces horizons holorganiques sont dus à des phénomènes d'illuviation des particules argileuses et d'accumulations de matières organiques.

Conclusion

L'étude de la géostructure des verses met en évidence différents compartiments soumis à l'altération météorique, formant l'arène, les protosols et les différents technosols permettant d'en déduire une chronologie des processus d'altération et de pédogénèse : Après le charriage et l'altération mécanique des blocs lors des travaux miniers, la mise en verse des stériles est suivie de processus d'altération variés. A l'origine la verse à stériles est un dépôt de blocs avec une arène sablo-graveleuse recouverts d'un horizon humifère. Cet horizon humifère est généralement un dépôt de terre végétal dispersé à la surface afin de favoriser la végétation (Communication personnelle, Andres C., janvier 2016). Au fil du temps il s'enrichit en matière organique et l'horizon Ah de surface se développe. Avant que la végétation ne se développe le taux de particules sablo-graveleuses lessivés est très important (Hancock *et al.*, 2016). La végétation permet de stabiliser les verses et d'obtenir un taux de lessivage équivalent à celui d'un sol naturel. A l'origine la verse à stériles est un ensemble de blocs associé à une arène sablo-graveleuse, elle constitue une unité de couleur et de granulométrie de type saprolite comparable à un horizon C. Cet horizon C subit une altération chimique liée au développement de la végétation, à la percolation des eaux de pluies et au développement bactérien. En surface l'action combinée de l'altération chimique et de la végétation, ainsi que l'exposition aux intempéries est à l'origine de protosols formant les horizons A des régosols. En profondeur des horizons de type B se forment avec migration et accumulation de produits d'altération, oxyhydroxyde de fer et minéraux argileux. La migration des produits d'altération est plus ou moins importante et les dépôts d'illuviation sont observés :

- Au sommet des verses à stériles sur les plateaux, à 1 m de profondeur, en base de profil de technosol
- En pied de verse à stériles, à l'interface avec le paléosol technique
- Dans la zone humide du pied de verse.

La compaction des horizons est plus importante dans le paléosol technique ce qui peut expliquer le front de migration important observé en pied de verse. Au sein de la zone humide les dépôts illuviaux sont enrichis par des dépôts de matière organique et forment des horizons holorganiques. La modification des conditions oxydo-réductrice au sein de la zone humide qui est un environnement réducteur a un impact sur les produits d'altération, initialement formés en conditions oxydantes. Ces transformations chimiques et minéralogiques si elles ont lieu seront discutées dans les **Chapitres 5 et 6**.

---

[42] Horizon A : Horizon du sommet d'un profil de sol, contenant généralement de la matière organique. (Duchaufour, 2001)

Chapitre 4

Etude de surface, caractérisation de l'altération et migration de l'uranium

Les résultats de l'étude des échantillons prélevés en surface des verses à stériles (Hyverneresse cf. **§ 3.1.2**, Margnac cf. **§ 3.1.5**, Bellezane cf. **§ 3.1.6**, Fanay cf. **§ 3.2.1** et Pény cf. **§ 3.2.2**) sont présentés sous forme d'un article soumis à *Journal of Geochemical Exploration*. L'étude superficielle des granites des verses à stériles et des lamprophyres en place apporte des éléments de réponses concernant l'altération météorique débutante dans cet environnement et la migration de l'uranium à faible échelle.

1) La signature de l'altération météorique est-elle visible après une période d'altération météorique faible de quelques dizaines d'années ?

En l'absence de contexte géologique « en place », dans un dépôt de stériles miniers chaotique, cette étude montre que les premiers indices de l'altération météorique sont présents à l'échelle macroscopique (développement de la végétation, matrice d'arénisation, dureté de la roche - résistante ou friable). Lorsque les roches sont altérées et friables, des indices minéralogiques tels que la calcite ou la pyrite confirment une altération « primaire» intense de la roche par des épisodes hydrothermaux, grâce aux études géologiques antérieures existantes dans la région de Saint-Sylvestre (Leroy, 1978; Cathelineau, 1983; Leroy, 1984; Lespinasse et Cathelineau, 1990; Stussi et Cuney, 1993; S Scaillet *et al.*, 1996). Lorsque les roches sont dures et résistantes la paragenèse initiale est conservée, parfois dans les diffractogrammes des échantillons de très faibles pics de minéraux argileux sont les témoins d'une altération météorique débutante. Parmi les indices d'altération définis au **Chapitre 1**, **§ 1.1.3.4**, le « Chemical Index of Alteration » (CIA) est employé afin de déterminer un degré d'altération absolu des échantillons, il repose sur l'altération des feldspaths en minéraux argileux (Nesbitt et Young, 1984, 1989), et se calcule ainsi :

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)} 100$$

Autour de 60 la valeur du CIA indique une altération météorique débutante ou un granite sain. Lorsque le CIA est autour de 70 les échantillons sont très altérés et ont subi une perte importante d'éléments majeurs constitutifs des minéraux primaires. Cependant il est indispensable que ces valeurs soient examinées en parallèle de la minéralogie de l'échantillon. En effet, pour les roches ayant subi une altération hydrothermale importante la cristallisation de la calcite diminue la valeur du CIA, autour de 55 en raison de la concentration importante de calcium. Un second type d'hydrothermalisme est reconnaissable dans d'autres échantillons par la présence de nombreuses pyrites. Dans cette deuxième configuration les valeurs de CIA sont celle d'une roche très altérée, autour de 70.

L'altération météorique débutante des stériles est visible elle est caractérisée par un CIA autour de 60, la paragenèse initiale des granites de Saint-Sylvestre est conservée, quartz, biotite, muscovite, feldspaths potassiques et plagioclases et peu ou pas de minéraux argileux. A l'échelle macroscopique il s'agit généralement de roches résistantes au marteau et présentant parfois une patine externe orangée de quelques micromètres. La présence de végétation tels que des racines affectant les blocs de surface et l'association avec des protosols, sols peu épais en cours de formation, est également caractéristique de l'altération de surface des stériles.

2) Quelle est la spéciation de l'uranium au sein des échantillons ?

L'observation microscopique des minéraux uranifères ne révèle pas de traces d'uranium sous sa forme primaire de minerai de type uraninite ou coffinite. L'uraninite est exceptionnellement observée sous forme de cristaux nanométriques piégés dans une pyrite altérée montrant des figures de dissolution. Des néoformations de phosphates d'uranium sont fréquemment observées. L'uranium est donc prédominant sous sa forme oxydée, $^{[8]}U^{6+}$, dans les verses à stériles.

3) L'uranium est-il mobile au sein de la verse à stériles ?

Les échantillons les plus altérés sont les plus enrichis en uranium. Cet enrichissement est associé à des concentrations plus fortes en fer, en phosphore et en minéraux argileux. Les observations microscopiques des échantillons révèlent une prédominance de phosphates d'uranium. Les résultats de cette étude de surface ne permettent pas de déterminer quelle proportion de l'uranium total est piégée dans des phosphates par rapport à l'uranium qui peut être piégé dans les minéraux argileux ou les oxyhydroxydes de fer. La concentration d'uranium dans les produits d'altération, corrélée à celle du phosphore, montre une mobilité limitée et une précipitation locale de l'uranium dans des phases stables en milieu oxydant.

4) Les phénomènes affectant les granites sont-ils comparables à ceux affectant les lamprophyres provenant de la même région et possédant une signature géochimique très proche de celle des granites ?

Les observations sur les lamprophyres en place montrent une altération supergène importante entre le lamprophyre de surface très altéré et le lamprophyre en profondeur, peu altéré. Le lamprophyre peu altéré peut être assimilé au granite dans sa composition géochimique, il a un CIA de 61, ce qui le classe dans la catégorie des roches peu altéré. Il contient peu d'uranium et les seuls minéraux porteurs identifiés sont les minéraux accessoires. Il se distingue des granites par sa minéralogie, une quantité importante de minéraux argileux, chlorite et kaolinite, et d'oxyhydroxydes de fer.

Le lamprophyre très altéré a un CIA entre 68 et 77, comparable aux valeurs pour les technosols ou les granites ayant subis une altération hydrothermale. Les minéraux d'uranium observés dans les lamprophyres très altérés sont des phosphates d'uranium de type autunite, en cristaux lamellaires, de 20 µm de diamètre. Contrairement aux phosphates d'uranium micrométriques observés dans la verse, les phosphates des lamprophyres sont plus développés et mieux cristallisés.

Le lamprophyre peu altéré contient déjà de nombreux minéraux argileux tels que la chlorite, l'altération des lamprophyres à long terme produit de la kaolinite, or on observe déjà, en très faible intensité, dans les granites de la verse de la kaolinite. Cela signifie que malgré les différences dans la minéralogie du terme source les lamprophyres et les granites sont susceptibles d'évoluer de la même façon. Les lamprophyres de surface représentent un extrême de l'altération météorique et peuvent être utilisé comme un modèle géochimique de l'altération du granite sur une échelle de temps de plus de 10^5 ans.

Impact of incipient weathering on uranium migration in granitic waste rock piles from former U mines (Limousin, France)

A. Kanzari[a], M. Gérard[a], F. Boekhout[a,*], L. Galoisy[a], G. Calas[a], M. Descostes[b]

[a]Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR CNRS 7590, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

[b]AREVA Mines, R&D Dpt, Paris la Défense, France.

*Present Address: Geologisch-Paläontologisches Institut, Correnstraße 24, 48149 Münster.

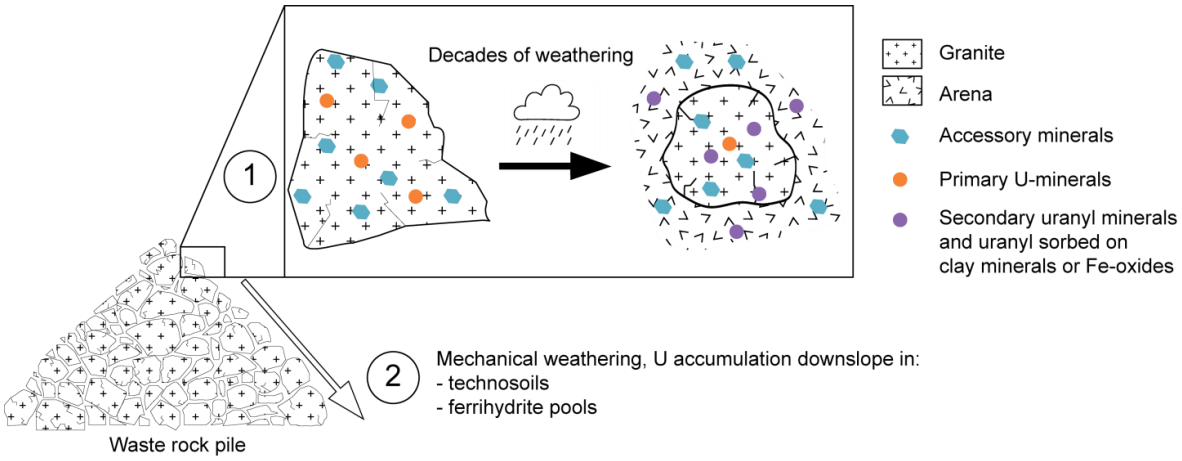
Corresponding authors: Martine GERARD martine.gerard@impmc.upmc.fr (Tel: 0033(0)1 44 27 50 44); Aisha KANZARI aisha.kanzari@impmc.upmc.fr (Tel: 0033(0)1 44 27 24 41).

Highlights article

- Chemical Index of Alteration is efficiently applied to all samples on chaotic granitic waste rock pile for weathering assessment.
- Incipient weathering is noticeable in a time scale of decades.
- Diversity of secondary U minerals is explained by previous geological history of the samples.
- Secondary U mineral formed under oxidizing conditions is primarily uranyl-phosphate.
- Chemical and mechanical weathering combine and create U(VI) stabilization conditions under oxidizing environment.

Abstract

This study investigates the impact of incipient weathering on uranium (U) migration at the surface of granitic waste rock piles from former U mines in Limousin (France) operated half a century ago. We used a multi-scale mineralogical and geochemical approach to evaluate the impact of incipient weathering on uranium mobility in a chaotic waste rock pile. The surficial part of five former mines located in the “La Crouzille” and “La Creuse” mining districts was investigated. Four groups of samples were defined based on field observations and mineralogy, granites, lamprophyres, hydrothermally altered rocks and weathering products. Petrology, mineralogy and geochemistry investigations show the importance of mineralogical and geochemical transformations during incipient weathering over a few decades. The Chemical Index of Alteration (CIA) is successfully used to assess the weathering state of samples in the waste rock pile chaotic deposit. The mean CIA value is around 60 for unweathered/incipiently weathered granites whereas highly weathered samples have CIA around 70. This means that no significant major element loss occurs in the granitic rocks suffering incipient weathering. Various micron-size secondary U minerals consist in a large diversity of oxidized uranyl minerals (uranophane, uranyl sulfate, curite, autunite and other uranyl phosphates), with dominant uranyl phosphates, indicating local U mobility in the waste rock pile. Autunites micromorphology indicates different degrees of weathering of the samples in which it crystallizes. U is primarily concentrated in the clay fraction (< 2 µm), associated with secondary minerals from granite alteration (clay minerals such as smectite and vermiculite, Fe-oxides and phosphate minerals) and, to a limited extent, relict primary minerals. These weathering products contribute to U(VI) stabilization under oxidizing conditions.



Graphical Abstract

1. Introduction

Post-mining environmental monitoring has become an important part of the mining-life cycle (Jamieson *et al.*, 2015). In Western Europe, granitic intrusions were sites of intense mining activity in the 20th Century. In France, out of nearly 250 former U mining sites, 50 are located in granitic massifs of the Limousin region, which hosts 57 Mt of waste rocks (AREVA, 2004). With a high specific surface, granitic waste rocks suffer enhanced weathering rates compared to regular outcropping granites. Recent interest has arisen concerning the environmental impact of granites, among which the sorption of uranium on granite for modeling high-level radioactive waste geological repositories (Jin *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2011). These works showed that, in the pH range 4-9, U(VI) sorption increases up to 90 % within 72h. Investigation of the environmental impact of uranium released by the industrial processing of granitic materials (scraps, water and slurries) also shows modification of U speciation with increasing pH (Guillén *et al.*, 2014). In addition, granite alteration studies by column acid leaching have demonstrated that weathering affects U distribution (Guthrie et Kleeman, 1986). A broad range of fields of environmental importance is concerned by granite weathering. Understanding the processes governing U migration under these conditions is thus important to model source terms for a potential U environmental impact.

Granite weathering has been extensively studied in natural regoliths (Braga *et al.*, 2002b; Gilkes *et al.*, 1973; Nesbitt et Young, 1989; Scarciglia *et al.*, 2016; Takaya, 2014; White et Brantley, 1995) and in monitored waste rock piles (Smith, Bailey, *et al.*, 2013). The weathering rate of granite primarily depends on the weathering rate of its least stable minerals, biotite and plagioclase (Gilkes *et al.*, 1973; Takaya, 2014; White et Brantley, 1995) and incipient weathering is mainly controlled by sulfide oxidation and Al and Fe-oxyhydroxide precipitation (Smith, Bailey, *et al.*, 2013). The weathering intensity is quantified by several weathering indexes (Price et Velbel, 2003). Among these, the “Chemical Index of Alteration” (CIA), defined by the ratio $Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$ (Nesbitt et Young, 1989; Scarciglia *et al.*, 2016) is frequently used to assess the weathering state of basaltic or granitic regoliths. It is a good proxy of continental crust weathering because it focuses on feldspar alteration, one of the most common minerals of the continental crust.

Field based studies show the liberation of potential contaminants of concern (including U) from waste rocks from former U mines during exposure to weathering under oxidizing conditions after a few decades (Cabral Pinto *et al.*, 2014; Kipp *et al.*, 2009; Neiva *et al.*, 2016; Parbhakar-Fox *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2003). These studies highlight the local mobility of U(VI) and its sorption on nano/micro-divided weathering minerals, such as clay minerals or Fe-oxides, or U(VI) sequestration by phosphate minerals. In natural regolith profiles, similar trends are observed: trace elements, including U(VI), are found along with phosphate minerals, clay minerals and Fe-oxides (Jerden *et al.*, 2003; Regenspurg *et al.*, 2010; Taboada *et al.*, 2006). Despite the diversity of U(VI) minerals, when phosphate is present in natural regoliths, U bearing phosphate minerals are predominant (Jerden *et al.*, 2003; Jerden et Sinha, 2006; Jerden Jr et Sinha, 2003; Knox *et al.*, 2006). U mobility is determined using various multi-scale approaches: from the field scale, identifying faulted structures responsible for U re-concentration after hydrothermal episodes (Lespinasse et Cathelineau, 1990) to the molecular scale, focusing on U speciation (Allard *et al.*, 1999; Kelly, 2010; Morin *et al.*, 2016; Morris *et al.*, 1996).

A preliminary study (Boekhout *et al.*, 2015) was performed on a trench dug in a granitic waste rock pile in the former Vieilles Sagnes uranium mine (Limousin, France), to evaluate the feasibility of our approach. The present study focuses on surficial incipient weathering at the very surface of five granitic waste rock piles of two former major U mining districts; “La Crouzille” and “La Creuse”, Limousin, France (International Atomic Energy Agency, 2009). This region is one of the largest vein-type uranium districts in Europe, and produced 23,300 t U at an average grade of 0.2%, between 1948 and 1995, resulting in 57 Mt of granitic waste rocks that were left on site and partly re-vegetated (IRSN, 2007b). Previous environmental studies in nearby areas have demonstrated uranium mobility and its accumulation in certain levels of peat soils (up to 12000 ppm) by precipitation of colloids of Fe, Al and OM or P-Al-Fe-Si (Leermakers *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2013). In the alpine region (Europe), natural soils arising from granite concentrate up to 4000 ppm of U, despite the absence of mining activity in the area (Regenspurg *et al.*, 2010). Weathering products of granite limit U migration by sorption on Fe-oxyhydroxides (Leermakers *et al.*, 2016) and clay minerals. The formation of uranyl phosphates is also observed (Boekhout *et al.*, 2015). These phosphates are an efficient trap for uranium sequestration (Munasinghe *et al.*, 2015).

The present study investigates U migration in the surficial part (5 to 30 cm deep) of 5 granitic waste rock piles from former U mines in the Limousin region, France, with an intense mining activity, 24 to 66 years ago. The granitic boulders investigated (10 cm to 30 cm large) present, from the rim to the core, incipient weathering features and show the influence of the previous geological history and the vegetation development. CIA parameters show coherent weathering trends from the granitic blocks to the underlying technosoil. Incipient weathering is related with CIA values between 55 and 65, whereas highly weathered samples have CIA around 70. Mechanical and chemical alteration of waste rock piles affects the soils and peat soils downslope. We discuss the mobilization of uranium, the first trapping processes associated to mineralogical and geochemical transformations and the preferential occurrence of specific secondary U minerals, such as uranyl phosphates.

2. Materials and methods

2.1 Site description and sampling

Fifty years of mining activity in vein-type granite-hosted U deposits in Limousin resulted in 15 to 30 m high waste rock piles of dominantly granitic boulders (10 cm to 1 m large), subject to weathering and partly re-vegetated (with ferns and 2 – 5 m high birch trees). We sampled the waste rock piles from 4 selected former mining sites in the “La Crouzille" former mining district (Limousin, France), located in the European Variscan belt, in a two-mica granite massif (International Atomic Energy Agency, 2009). A brief description of the regional geological background is given in in **Appendix A**. Additionally, the waste rock pile of the Hyverneresse mine, in the “La Creuse" mining district, Limousin, France (located in the Millevaches granite, a distinct, though contemporary, two-mica granite massif) was sampled. Hyverneresse is located in a felsic facies, principally composed of leucogranite (Stussi et Cuney, 1993). Granite mineralogy and petrology are similar in both the “La Crouzille” and “La Creuse”, mining districts (Bonhomme *et al.*, 1987; Leroy, 1984). In both districts, the ore is mainly composed of uraninite, pitchblende and coffinite.

Most waste rocks correspond to non-mineralized granites from overburden, extracted to access the ore veins. The average U concentration in these granites is 20 ppm (Cuney, 2014;

Ielsch *et al.*, 2016), in agreement with the regional U background of Limousin granites. These two-mica granites contain around 36 % quartz, 27 % albite, 27 % orthoclase and 10% biotite and muscovite (Dahlkamp, 1993). Hydrothermal episodes or supergene alteration induce neoformation of calcite and pyrite (Leroy, 1978), jarosite and clay minerals (McLemore *et al.*, 2006; Salama *et al.*, 2016). A minor part of the waste rocks corresponds to low-grade ore below the "cut-off grade", with a bulk U concentration, from 100 to 300 ppm (IRSN, 2007b). This cut-off grade was assessed on a large volume, 0.4 m^3 (AREVA, 2004), whereas hand sampling concerns volumes 10^3 times smaller, 0.4 dm^3. Therefore isolated samples may exceed the average cut-off value of 300 ppm.

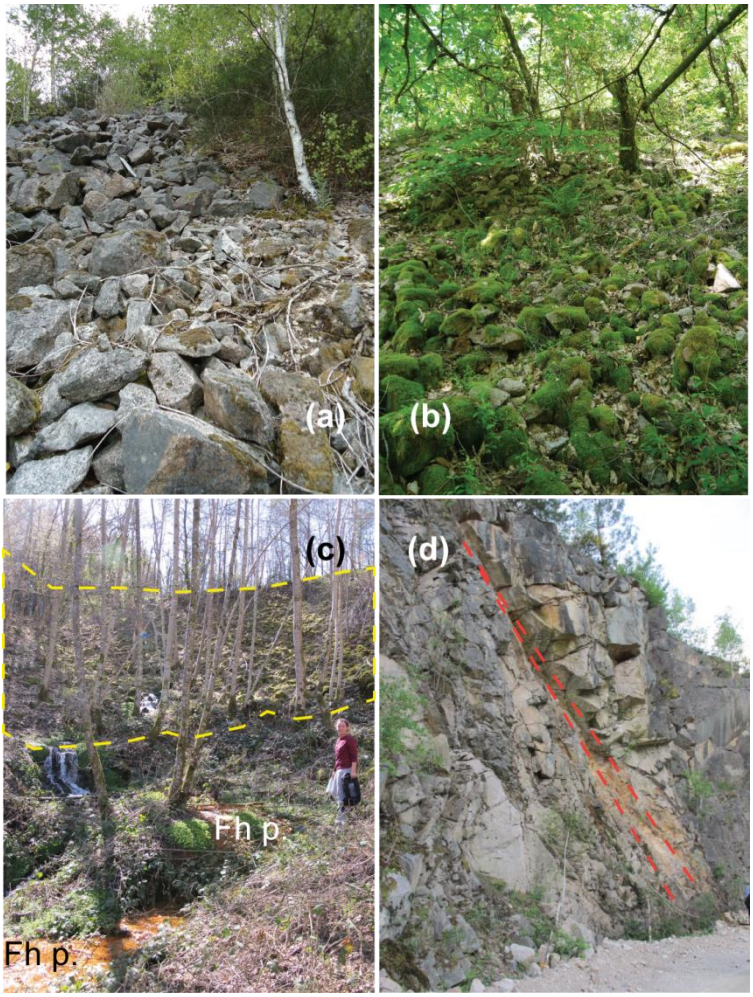


Fig. 1: Pictures showing the variety of samples collected. (a) Vegetalized granitic rock heap at Pény. (b) Well developed vegetation on Fanay's upper waste rock pile. (c) Ferrihydrite pools (Fh p.) downslope Hyverneresse waste rock pile. The waste rock pile (indicated by yellow dotted lines) shows vegetation development. (d) Lower lamprophyre dike at Bellezane. The dyke is indicated in the granitic massif by red dotted lines.

Five post-mining sites were studied: Bellezane, Fanay, Hyverneresse, Margnac and Pény (**Appendix B**). Sampling was restricted to the surficial 5 to 30 cm of the waste rock piles. Piles can reach 20 m high, with a slope of 10 to 1000 % (**Table S1** in the supplementary material). The Pény and Hyverneresse slopes are steep (over 500 %) and vegetation is scarce (Fig. 1a, Fig. 1c). The Fanay slope (75 %) is more vegetated (Fig. 1b). On the contrary the Bellezane slope (75 %) has no vegetation. Bellezane site is a former open pit mine, with walls showing lamprophyre intrusions (Fig. 1d). Lamprophyre and granite have similar chemical composition. Due to their micro-granular texture, lamprophyres are more sensitive to weathering than granites (Rock, 1984). In this paper surficial lamprophyre represents a reference of intense supergene alteration.

Sampling focused on samples with a high radiometric signal in order to get the highest U

concentration possible. The radiometric signal (dose rate) ranges from 0.3 µSv.h^{-1} to 2.4 µSv.h^{-1}. Fifty samples representative of the diversity in mineralogy, morphology, and weathering degrees were selected and sorted in four groups: (**Table S2** in the supplementary material):

Granites with apparent weak alteration (27 samples): samples are decimetric, hard blocks of granites with visible alteration features. Some have cracks and fractures, as well as color changes from fresh pink in the bulk to orange and brown at the boulder surface due to oxidation. Most blocks composing the waste rock pile belong to this category (Fig. 1a, b and c).

Lamprophyres (4 samples): at the open pit mine of Bellezane, two different outcrops of lamprophyre dykes have been sampled at different levels of the wall of the mine (not from the pile). The deepest outcrop (10 m below surface) was partially affected by hydrothermal alteration (Fig. 1d). The surficial part of the dyke was affected by intense supergene alteration. Lamprophyre blocks are scarce in the waste rock pile and generally highly weathered. Therefore they were sampled in the wall-rock for a representative sampling.

Hydrothermally altered rocks (8 samples) are divided in two sub-groups:

- a sub-group of friable coarse grained granite containing calcite (3 samples).
- a sub-group of hard fine grained rocks containing sulfides (5 samples) with a yellow coloration.

Weathering products (15 samples) can be divided in 4 sub-groups:

- Arenization matrix of the weathered rim of the blocks is found as silty-clay weathering aureoles of submetric granitic blocks. Weathering associated with fracturing has led to the arenization of the waste rocks.
- Protosoils correspond to the incipient formation of centimetric sandy-silty horizon at the surface of the waste rock pile associated with moss growth and located below birch trees mid slope of the pile.
- Technosoils are located on flat surfaces either at the top or at the bottom of the piles. They consist of a 10 to 20 cm thick silty-clayey brown soil with a variable humic fraction. They are eventually mixed with soil cover from the overburden, after site rehabilitation.
- Ferrihydrite-rich orange and muddy meter-wide pools form downslope. These pools, distinct from the rills, indicate a Fe migration and they are specific to the waste rock pile of Hyverneresse (Fig. 1c).

2.2 Analytical procedures

XRD analyses were performed using an X'Pert Pro Panalytical diffractometer with Ni filtered CuKα radiation at 40 kV and 40 mA. Samples were ground with an agate mortar and pestle prior to bulk analyses. The < 2 µm fraction was obtained by size-fractionation of bulk samples in deionized water according to Stoke's law. Disoriented powders were scanned from 3° to 75° (2θ) with a counting time of 520 s every 0.0167°, in an aluminum rotating sample-holder. For clay mineral identification, the < 2 µm fractions were deposited by evaporation from deionized water on glass–disk holders. Oriented air-dried, glycolated and heated (550°C for 3 hours) samples were scanned from 3° to 15° with a counting time of 270 s every 0.0167°.

Dry granulometric separations were performed with a set of sieves (1 cm, 2 mm, 63 µm) on 7 samples. Wet granulometric separations of the "clay fraction" (< 2 µm) were performed on 9 bulk samples. 10 g of bulk sample was mixed with water and ultrasound for 10 minutes in order to separate agglomerated minerals. After 5 h sedimentation, in a total of 1000 mL of water, the supernatant was siphoned out and centrifuged at 4000 rpm for 60 min. The dried sample is referred to as the "clay fraction" (< 2 µm), following the international nomenclature.

Thin sections were manufactured from the core of blocks 10 to 20 cm large. They were made at the Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Bondy research center and studied with an optical microscope Olympus, BH-2.

Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses were conducted with a Zeiss ULTRA55 with an acceleration voltage of 15 keV and a working distance of 7.5 mm. Micromorphological observations were made with secondary and backscattered electrons detectors, and an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) microprobe.

Chemical analyses were obtained by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) on an Agilent 7500 CX® at IRD Bondy Research center, for major elements (detection limits in ppm between brackets): Na(0.05), Mg(0.05), Al(0.8), P (0.02), K(0.2), Ca(0.45), Ti(0.05), Fe(0.9), Mn(0.005); and trace elements (detection limits in ppb between brackets): Ba(2.5), Ce(1.0), La(0.5), Pb(0.2), Th(0.5), U(2.5) and Zr(0.9). ICP-MS measurements were performed after multi-acid digestions (HNO_3 –HF- H_3BO_3). The Si volatile component is lost during the evaporation. International reference materials (GSN and MAN) were regularly measured for quantitative accuracy estimation. Values given are issued from three replicates to insure accuracy and precision of the data. For all trace elements the precision was below 5 % (RSD).

Sulfur measurements were conducted by pyro-hydrolysis at the Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Values are given +/- 0.01 %. Loss on Ignition (L.O.I) measurements were carried out according to procedure for igneous rocks (Lechler et Desilets, 1987). Values are given +/- 0.1 %. The amount analyzed was extracted from 100 g of sample previously ground in order to get representative values.

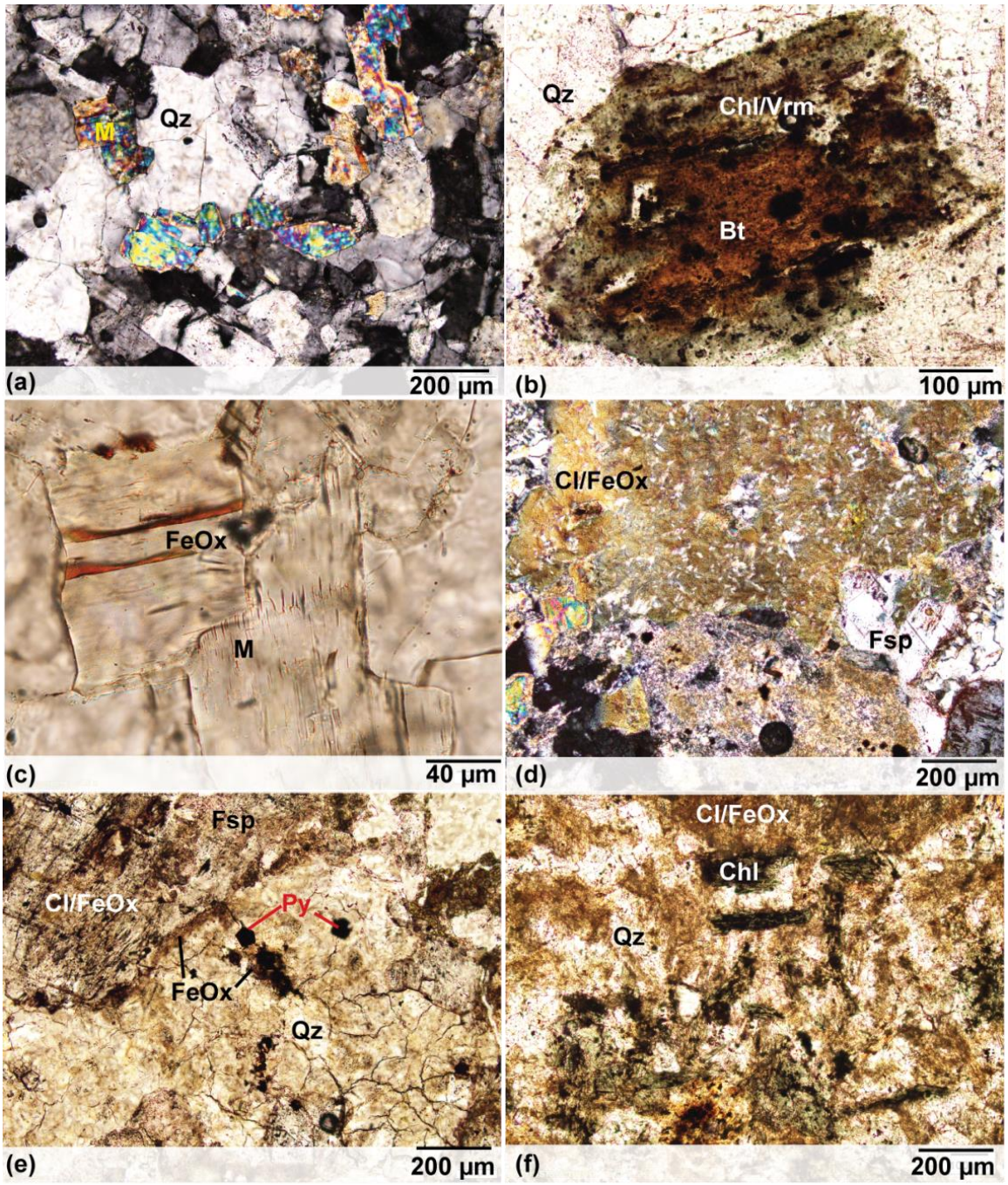


Fig. 2: Pictures under optical microscope. Abbreviations list: Bt = biotite, Chl = chlorite, Vrm = vermiculite Cl = clay minerals, FeOx = iron oxide, Fsp = feldspar, M = mica, Py = pyrite, Qz = quartz, PPL: Plane polarized light, XPL: Cross polarized light. a) Lesser altered granite from Margnac, XPL. Primary minerals: Qz, Fsp and M. b) Chlorite alteromorph after biotite in a granite from Bellezane, PPL. . Biotite shows radiation aureoles. c) Close up of (a), PPL: iron oxide veins in mica. d) Clay and iron oxide rich matrix in a granite from the sulfide-rich group from Fanay, XPL. e) Pyrite and iron oxides in a granite from the sulfide-rich group from Fanay, PPL. f) Lamprophyre sample, from the lower part of the dyke, showing a clay and quartz rich matrix PPL.

3. Results

3.1 Incipient weathering identification using mineralogical and geochemical tools

3.1.1 Waste rock mineralogy

Micromorphology observations on thin sections (Fig. 2) and XRD mineralogy (**Fig. S1** in the supplementary material) help determine the origin of the alteration (weathering, or hydrothermalism) within the four groups of samples (**Table S2** in supplementary material):

1- Granites. The granitic group can be subdivided in two groups, depending on the alteration state: “no or low clay minerals content” and “significant clay minerals content”. The clay minerals identified are chlorite (**Fig. S1-Ia** in the supplementary material) and/or kaolinite. Granitic samples show cemented mineral grains (Fig. 2a): quartz, mostly unweathered feldspars, partially weathered biotite, fresh muscovite and accessory minerals (zircons and monazites). Chlorite alteromorph after biotite (i.e. partial transformation of biotite minerals to chlorite, with conservation of the initial biotite’s shape) indicates incipient weathering (Fig. 2b). Radiation aureoles evidence accessory radioactive minerals included in biotites such as zircons and monazites (Fig. 2b). Incipient weathering affects micas and feldspars with the formation of micrometric Fe-oxides veins (Fig. 2c).

2- Lamprophyres (**Fig. S1-II** in the supplementary material). The lower part of the lamprophyre dyke mineral assemblage (Fig. 1d) is composed of plagioclase, K-feldspar, quartz, smectite and chlorite with scarce micas and amphiboles (Fig. 2f and **Fig. S1-II-d** in the supplementary material). The matrix consists of clay minerals and Fe-oxides (Fig. 2f). In the surficial part of the same dyke, the occurrence of vermiculite, interstratified clay minerals and rare relicts of plagioclase indicates an intensely weathered state (**Fig. S1-II-e f and g** in the supplementary material), observed in the most powdery part of the dyke.

3- Hydrothermally altered rocks. The calcite-rich rocks (Leroy, 1978) are composed of calcite, smectite, rare biotite and muscovite (**Fig. S1-III** in the supplementary material). The most friable sample is the most altered, kaolinite occurrence suggests recent weathering. Sulfide-rich rocks contain quartz similar to an episyenite facies. Large areas (600 μm^2) of clay minerals and Fe-oxides occur in the matrix (Fig. 2d). They are affected by weathering down to the core of 20 cm blocks, as shown by clay mineral alteromorph after feldspar (Fig. 2e), pyrite dissolution (Fig. 3**c**) and jarosite neoformation (Fig. 3a) suggesting pyrite oxidation.

4- Weathering products (**Fig. S1-I** in the supplementary material). The mineral paragenesis of the granitic arena includes smectite, chlorite, kaolinite and interstratified clay minerals (**Fig. S1-Ib** in the supplementary material) with relict primary minerals. Protosoil samples contain quartz, K-feldspars and plagioclases, micas, Fe-oxides, smectite, kaolinite (**Fig. S1-Ic** in the supplementary material) and jarosite. Technosoils have a similar mineralogical signature, with a variable content of interstratified clay minerals and no or rare jarosite. They present a high content of organic matter, with an extreme example represented by a humic horizon, occurring at the bottom of the Fanay pile (**Table S3** in the supplementary material). The ferrihydrite encountered in the pools is a 2-line ferrihydrite, with two broad bands corresponding to d-spacings of 0.15 and 0.25 nm.

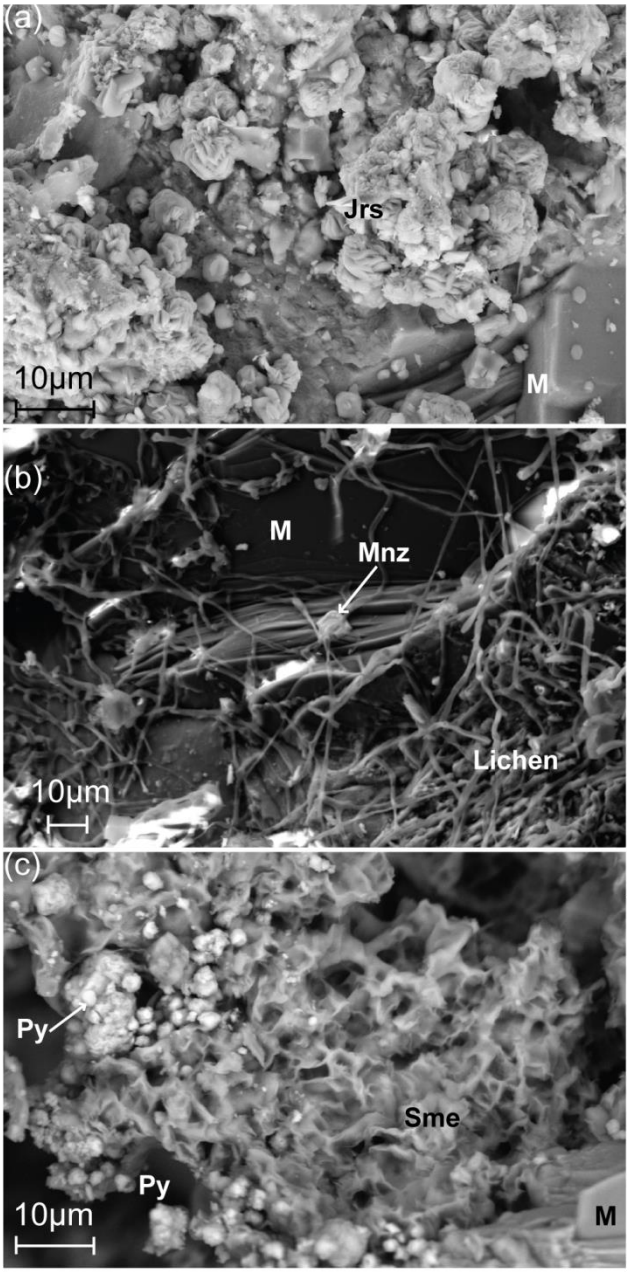


Fig. 3 : SEM pictures of rock chips: (a) Backscattered electron image. Iron and potassium sulfate (Jarosite: Jrs) rosette formation on mica (M) and feldspar background in a sulfide-rich sample from Fanay. (b) Secondary electron image of lichen growth at the surface of micas. A monazite (Mnz) crystal is visible. (c) Secondary electron image of pyrites (Py) in smectite (Sme) and mica background in a sulfide-rich sample from Fanay.

Mineralogy along with micromorphology observations helps determine the weathering impact on the waste rock piles. In the coarse groundmass of the arena, dominant features are various clay minerals alteromorphs after biotites and feldspars. The micromass is dominated by neoformation of Fe-oxyhydroxides, jarosite and clay minerals. The oxidation of sulfides and subsequent Fe-migration are evidence of the oxidized state of the surficial part of the waste rock piles.

Vegetation and a constant water regime induce rapid alteration of feldspar and delamination of biotite (Wongfun *et al.*, 2013) associated with preferential leaching on the edge of the minerals. We observe that lichen frequently grows on the waste rocks here investigated. Entangled with the minerals of the weathered outer rim, lichen weakens the surface of the boulders (Fig. 3b). Roots of birch trees and ferns invading surficial fractures induce mechanical alteration and favor the development of protosoils. Therefore incipient weathering is increased in the vegetated piles.

3.1.2 Geochemical trends

The geochemical trends observed during incipient and further stages of weathering will be discussed as a function of the degree of chemical weathering, using the Chemical Index of Alteration, (Nesbitt et Young, 1989), calculated as:

$$CIA = \frac{\%\, Al_2O_3}{\%\, Al_2O_3 + \%\, CaO + \%\, NaO + \%\, K_2O} * 100$$

CIA is widely applied to evaluate the chemical weathering intensity in weathering profiles and is used here to quantify the relative weathering intensity of our lamprophyre and granite samples, starting from typical CIA values between 55 and 65 for the least altered granites (**Table S3** in the supplementary material) up to the "optimum weathered value" of 100 (Price et Velbel, 2003). However, the Ca enrichment related to low temperature hydrothermal alteration precludes the comparison between weathered and hydrothermally altered granites. The most probable source of Ca is the convection circulation of meteoric waters induced by low temperature hydrothermalism. We have plotted the geochemical evolution of the waste rock piles in the [Al - K - (Ca+Na)] diagram (Fig. 4) (Rollinson, 2014). Because of their high Fe concentration, the samples from "ferrihydrite pools" were excluded from this analysis. Two main trends of weathering appear; one from an incipient to an intense weathering state (trend A), and a second from an intense weathering state towards a pure kaolinite pole (trend B). The geochemical evolution of the four groups of rocks will be discussed by combining CIA values with the trends observed in the [Al - K - (Ca+Na)] diagram.

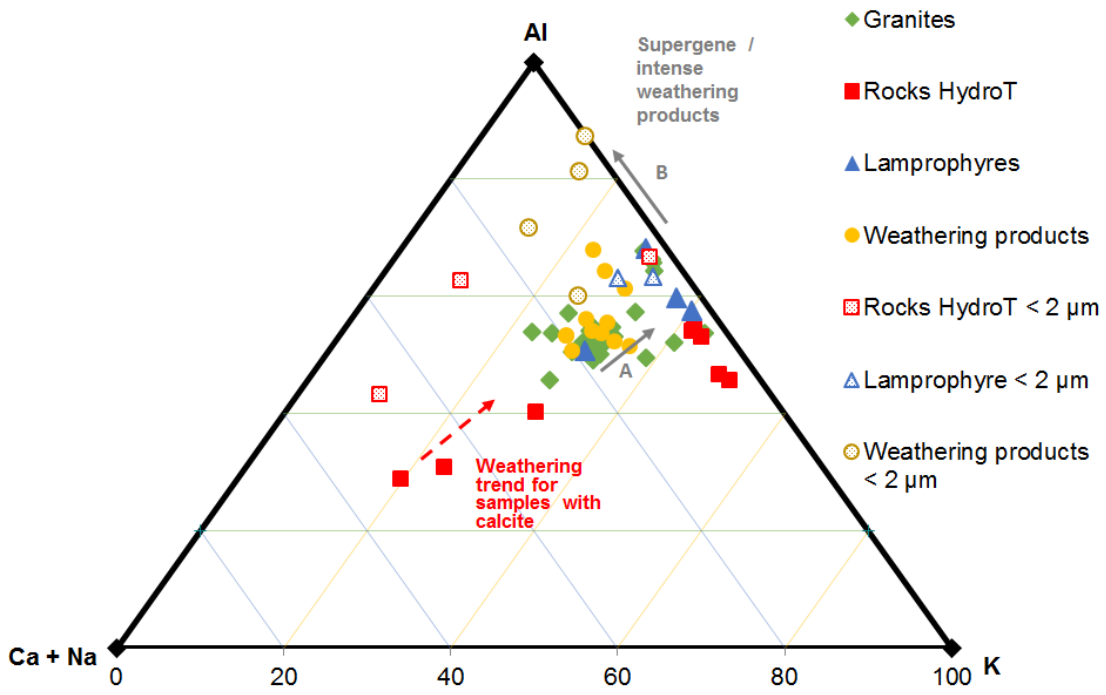


Fig. 4 : Ternary Al-K-(Ca+Na) diagram used as a proxy to the alteration state of samples. Trend A goes from an incipient to an advanced weathering state. Trend B goes from an advanced weathering state to an intense weathering state towards a theoretical kaolinite pole (Al).

Granites: most samples composing the waste rock piles are two-mica granites, with various alteration states. The mean CIA value is around 60 for unweathered/incipiently weathered granites, which means that no significant element loss occurs in the granitic rocks suffering incipient weathering. Values from 70 to 75 indicate weathered granites (**Table S3** in the supplementary material). In the ternary diagram, granite samples are grouped around 50-60 Al %, 30-35 K % and 20-25 % Ca+Na (Fig. 4). Two trends of weathering occur, the first one correlated with $CaO+Na_2O$ leaching (trend A) and the second with K leaching (trend B) essentially attributed to biotite and feldspar alteration. The granites mostly affected by trend B

have the highest CIA values, 73 to 76 (**Table S3** in the supplementary material), referring to a probable supergene contribution to the alteration state.

Lamprophyres: the CIA value of the lower part of the lamprophyre dyke is 61, similar to a typical granite value. Highly weathered surficial lamprophyre dyke samples follow the "intense weathering" trend B towards an Al/kaolinite enrichment. CIA values for the surficial lamprophyre samples range from 68 to 77.

Hydrothermally altered samples: most CIA values for sulfide-rich samples are similar to the mean granitic values, ranging from 57 to 65. The three calcite-rich hydrothermally altered granites show low CIA values (from 36 to 49) (**Table S3** in the supplementary material). However, these CIA values are biased due to their high content of CaO (13 to 16 %). CIA values of the calcite-rich and of the sulfide-rich samples are shifted towards the Ca apex or the K apex respectively on the ternary diagram. Both groups follow the same trends of weathering (A and B) with an offset related to their mineral paragenesis. Within the calcite-rich group, the arrow on Fig. 4 points toward the sample with kaolinite with an important loss of Ca and Na (**Table S3** in the supplementary material) suggesting an intense leaching.

Weathering products: CIA values of protosoils and technosoils (62-64) highlight incipient weathering in the coarse groundmass and immature technosoils. The humic fraction is extremely limited, correlated with L.O.I values between 2 and 4 %. More mature technosoils have CIA values between 71 and 73 correlated with higher L.O.I values between 12 and 16 % (**Table S3** in the supplementary material). This could be explained by mature overburden with higher OM content.

Regardless of the type of samples, the composition of the clay fraction is shifted towards Al when compared to the bulk samples, following trend A and/or trend B on Fig. 4. CIA leads to an overestimation of the alteration state if the samples were affected by hydrothermal alteration (Scarciglia *et al.*, 2016). On the contrary, CIA values are underestimated in the calcite-rich (and to a lesser extent the sulfide-rich) samples. But as a whole, the use of CIA on the great variety of samples combined with the [Al - K - (Ca+Na)] diagram demonstrates coherent weathering trends from granitic blocks to technosoil samples despite their chaotic setting in the waste rock piles.

3.2 Uranium speciation

3.2.1 Uranium minerals

Uranium bearing minerals were investigated with optical microscopy and SEM-EDS in the different groups of samples. Neither ore minerals nor other U bearing minerals may be identified by X-ray diffraction because of their minor occurrence in the rocks. However, microscopic investigations of the four groups of samples show the presence of accessory primary minerals, monazite and zircon (bearing up to 1 % of U), with secondary U(VI)-minerals:

1- From the surface to the core, granitic rocks are affected by incipient weathering. Some isolated micrometric rosettes of U-oxyhydroxides (BEL-08-07, 315 ppm U) grow on smectite laths (Fig. 5a). These tabular-shaped U-oxyhydroxides are identified as schoepite [$(UO_2)_8O_2(OH)_{12}\cdot 12(H_2O)$]. 20 to 40 µm lamellar autunites [$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 10\text{-}12H_2O$] precipitates on flat apatite surface (MAC-08-01, 100 ppm U) (Fig. 5b). In addition, apatite shows dissolution figures.

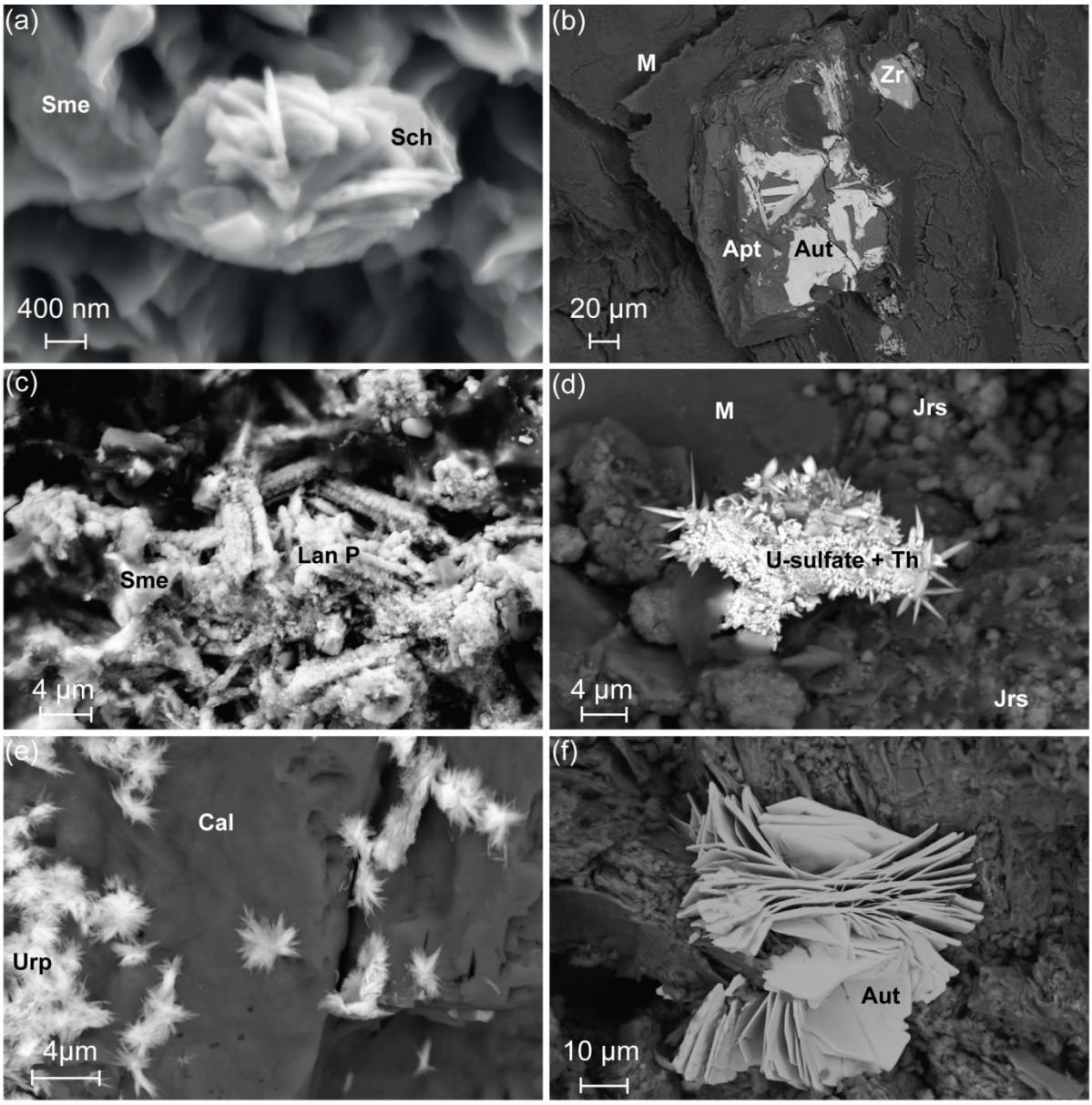


Fig. 5: SEM pictures of rock chips: (a) Secondary electron image. Nanometric rosettes of uranium oxyhydroxyde, schoepite (Sch), concentrated on a smectite (Sme) background, in granite (BEL-08-07). (b) Backscattered electron image of a granitic sample (MAC-08-01). Lamellar autunites (Aut) precipitate on apatite (Apt). Mica (M) and zircon (Zr) are present in the background. (c) Secondary electron image, hydrothermally in altered granite with sulfides (FAN-01-01) showing micrometric tubular La-Ce uranyl phosphate (Lan P) mat with smectite (Sme) sheets. (d) Backscattered electron image in hydrothermally altered granite with sulfides (FAN-01-01), showing sub-micrometric needles of uranyl sulfate minerals, associated to high local Th concentrations (U-sulfate + Th), in a jarosite (Jrs) and smectite assemblage. Mica is also identified in the background. (e) Backscattered electron image in hydrothermally altered sample (PEN-08-11) showing stellate micrometric needle aggregates of uranophane (Urp) covering the etched surface of calcite (Cal). (f) Backscattered electron image. Upper part of lamprophyre dyke (BEL-05-08) showing well crystallized layered autunites (Aut) in a clay minerals background.

2- In the deep lamprophyre dyke (BEL-05-15, 15 ppm U), occasional fluorite and apatite, known to occur as primary phases in these rocks (Rock, 1984), were observed but no secondary U bearing mineral was spotted. By contrast, the highly weathered surficial lamprophyre dyke (BEL-05-08 to BEL-05-10, 221 to 493 ppm U) concentrates U. The only secondary U bearing mineral present is autunite as large layered crystals (Fig. 5f) presenting characteristic tabular sheets that grow in a clayey matrix.

3- In the sulfide-rich yellowish granite (FAN-01-01, 348 ppm U), sub-micrometric needles of uranyl sulfate minerals, associated to Th rich nanoparticles (**Appendix C-d**), crystallize within a jarosite and smectite assemblage (Fig. 5d). These rocks are partially covered by a 1 mm hard thick greyish crust. This crust is composed of a tubular La-Ce uranyl phosphate mat with smectite sheets and lichen (Fig. 5c). In the altered granite FAN-02-C1C, with a higher U concentration (997 ppm U), secondary uranyl phosphates associated to Fe-oxides precipitate as small, ill shaped phases in quartz fissures (Fig. 6).

Nanometric uraninites are trapped in large (> 100 µm) pyrite crystals with etched surface shown by dissolution features (**Appendix C-e**). Bordering the pyrite crystal (**Appendix C-f**), secondary micrometric, ill shaped Fe sulfates and uranyl phosphates fill a fissure, suggesting oxidizing conditions destabilizing the pyrite, confirmed by local Fe and S concentrations. In the calcite-rich hydrothermally altered granites (PEN-08-11, 1500 ppm U), stellate needle aggregates of uranophane ($Ca(UO_2)_2Si_2O_7{\cdot}6H_2O$) cover the pitted surface of large calcite crystals, pointing out a dissolution process (Fig. 5e). U rich coatings, several ten µm large, are observed on quartz confirming U mobility in these samples (**Appendix C-c**).

4- Among the weathering products, secondary U minerals are rare in the arena. Patches of sub-micrometric platy curite [$Pb_3(UO_2)_8O_8(OH)_6{\cdot}3(H_2O)$] are encrusted in a smectite matrix (BEL-08-09, 3000 ppm U) (**Appendix C-a, and b**). Protosoils (PEN-05-08, 38 ppm U and PEN-05-11, 69 ppm U) reveal late jarosite rosettes growing on the surface of feldspars, quartz and various clay minerals (kaolinite, smectite and chlorite). Apart from primary accessory minerals, monazites and zircons, no U bearing minerals were observed in protosoils.

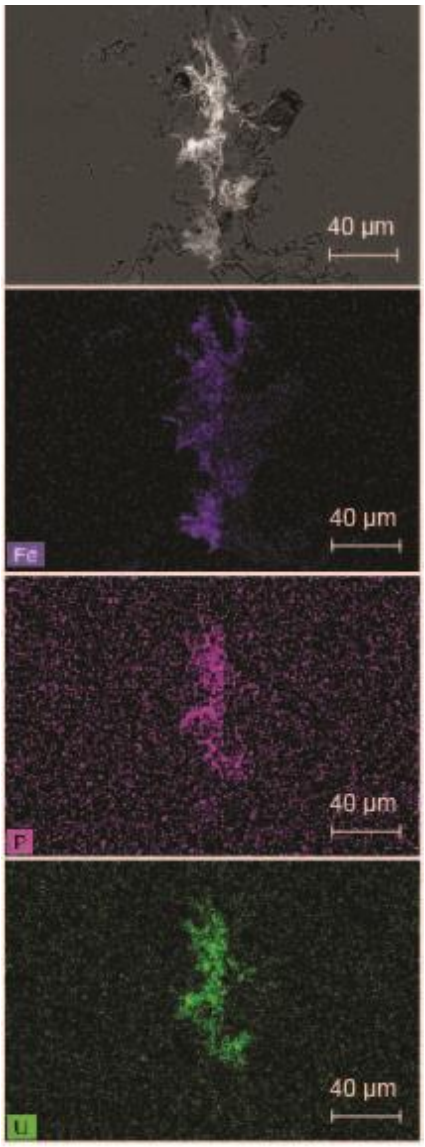


Fig. 6 : SEM backscattered electrons image and EDS mapping (U, P and Fe) in sample from sulfide-rich group (FAN-02-C1C). Fissure in quartz filled with uranyl phosphate and Fe oxide.

3.2.2. Uranium geochemistry

Of the 54 samples analyzed, 74 % have a U content below the initial U "cut-off value" (300 ppm), among which 22 % have U concentrations below the regional background value of

20 ppm (**Table S3** in the supplementary material). Most granitic samples are affected by incipient weathering (CIA values of 60 to 65), except for the subgroup of intensely weathered granite (CIA 75) and the surficial lamprophyre samples, as discussed above. Because of their specificity humic horizon sample and ferrihydrite-rich samples are excluded from plots but will be discussed later. The bivariate plot CIA/U indicates that weathering induces a reconcentration of U into the clay fraction (Fig. 7). Two domains are highlighted: the U geological background and the U "cut-off range". The first with U < 20 ppm, contains mainly granitic bulk rocks affected by incipient weathering and the subgroup with CIA values around 75, previously described as intensely weathered samples (**§ 3.1.2**). Only two granitic samples with low CIA values (around 60) have U concentrations above the initial cut off value (> 300 ppm), with 314 and 1000 ppm for samples BEL-08-07 and PEN-01-06, respectively (**Table S3** in the supplementary material). This exceptional U concentration of 1000 ppm may be explained by the sorting between ore and waste rocks, based on large volumes (**§ 2.1**). The second domain concerns the weathering products, the weathered lamprophyres and the hydrothermally altered, sulfide-rich granites. U enrichment is noticeable in the weathering products, increasing progressively from 30 up to 4000 ppm in the technosoils.

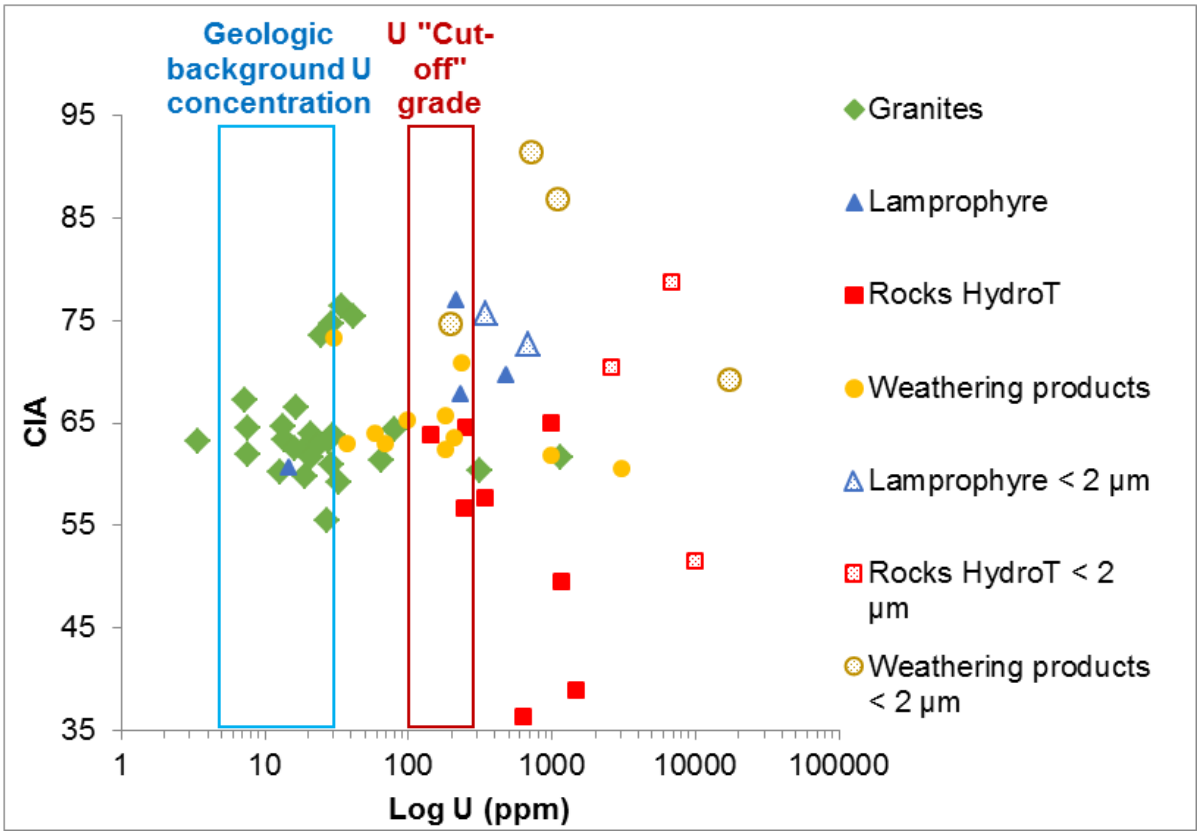


Fig. 7 : Bivariate plot showing the evolution of CIA values with log U concentrations. The same colors and symbols are used as in Fig. 4. Blue and red frame were added to indicate, respectively, the Uranium concentration corresponding to the geological background (2 to 20 ppm) and the uranium concentration corresponding to the initial cut-off value (100 to 300 ppm).

The highest U concentrations in the clay fractions suggest local U mobility and reconcentration in the finest granulometric fraction during arenization. The reconcentration of U in the clay fraction varies from 28 to 85 % (**Table S4** in supplementary material). A similar trend for rocks

affected by previous hydrothermalism is noticeable with an offset at the origin related to their higher bulk rock U concentration.

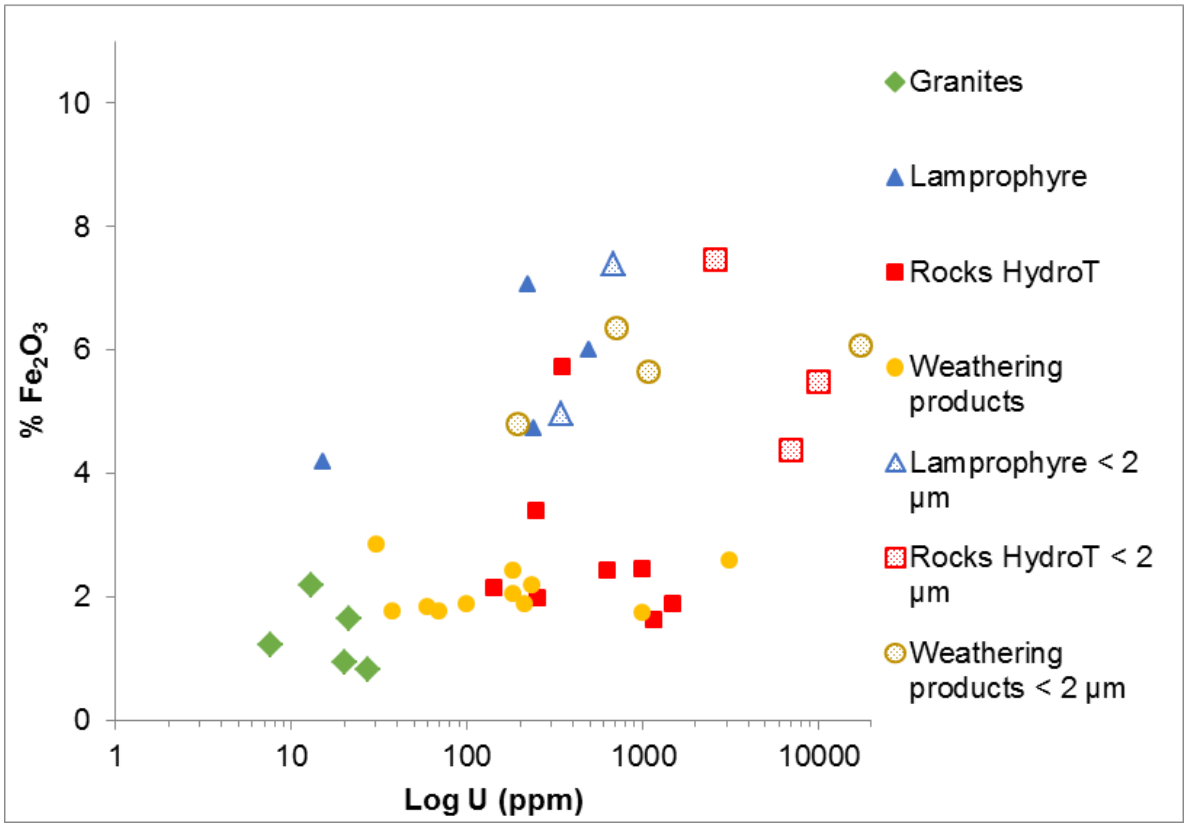


Fig. 8 : Bivariate plot showing evolution of the %Fe_2O_3 with U (ppm). The same colors and symbols are used as in Fig. 4. Bulk technosoil samples are indicated by arrows.

Phosphate minerals and Fe-oxides are common U(VI) sinks. Samples with about 1 % Fe_2O_3 present U concentrations ranging from 2 to 50 ppm. When Fe_2O_3 content reaches about 2 %, a higher (x10) U concentration (100 to 1000 ppm) is observed in granites and hydrothermally altered samples (Fig. 8). This U enrichment is especially visible in most technosoils with U values within, or above, the "initial cut-off range".

The most common U bearing minerals are monazite and various secondary uranyl phosphates described above. Fig. 9 represents a P_2O_5-U bivariate plot. In incipient weathered granites and weathering products, P_2O_5 is between 0.3 and 0.4 %. These values can be attributed to primary and/or secondary minerals. The low P_2O_5 concentrations (< 0.3 %) in weathered granite, lamprophyres and calcite-rich hydrothermally altered granites are attributed to primary mineral leaching. The clay fractions in arena, technosoils and lamprophyres show a high enrichment in P_2O_5, up to 0.9 %, with the exception of the calcite-rich samples in which uranophane was observed, where it stays constant. Moreover the slope of increase of U and P_2O_5 in the clay fraction compared to the bulk samples is always positive but varies widely between 0.7 and 8.2. Nevertheless, the highest P_2O_5 and U values in the clay fraction suggest neoformation of secondary uranyl phosphates and/or mechanical weathering with concentration of heavy minerals.

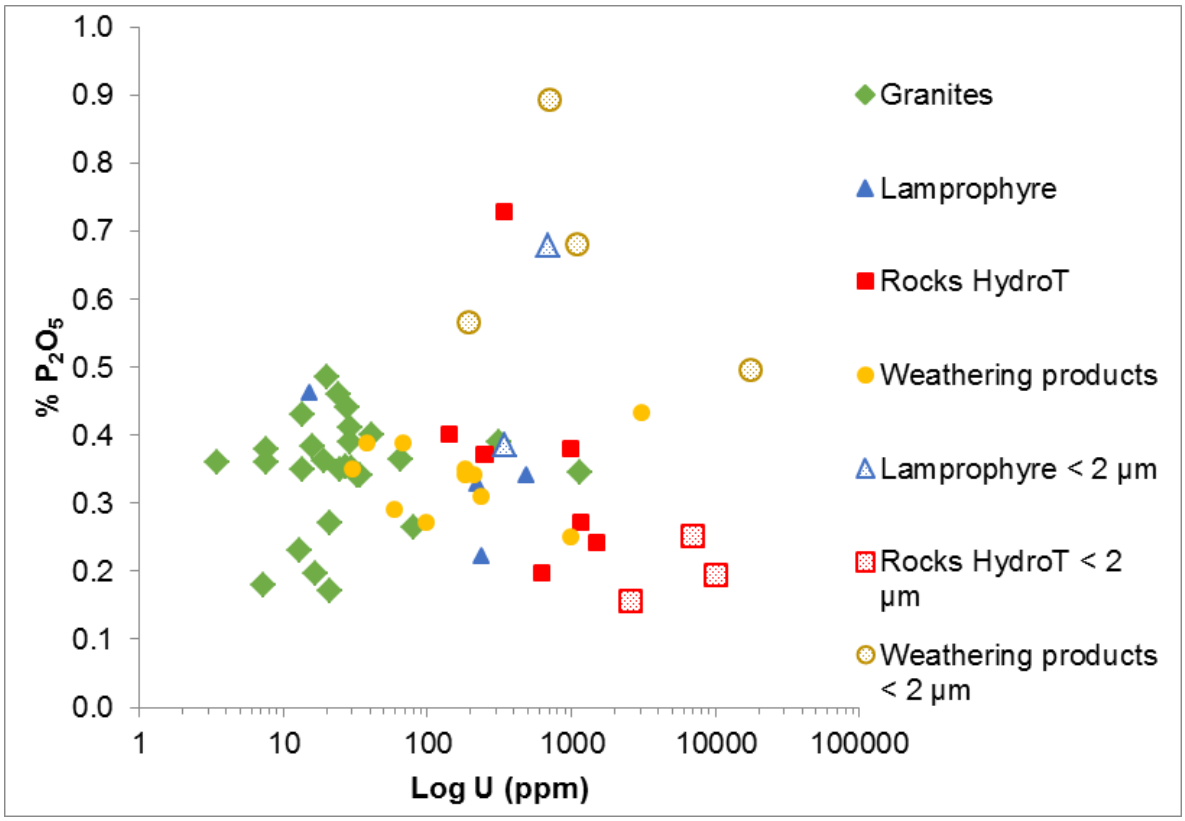


Fig. 9 : Evolution of %P_2O_5 with U (ppm). The same colors and symbols are used as in Fig. 4.

The high U concentrations might be explained by a mechanical concentration of primary accessory minerals. Petrological observations suggest that Zr and Ce concentrations can be used to assess the zircon and monazite content, respectively. Microprobe measurements have shown that these accessory minerals contain up to 1 % of UO_2. In the blocks and arena, Zr and Ce concentrations increase in clay fractions relative to bulk samples, with the exception of the protosoil sample in which Ce decreases in the clay fraction (**Table S4** in supplementary material). To assess the correlation between mechanical weathering and geochemical enrichment, granulometric separations were performed on 7 samples from the weathering products group (2 arenas and 5 technosoils) (**Table S5** in supplementary material). Mineralogical and geochemical data for each fraction are compared for a representative technosoil (FAN-02-C2, 237 ppm U) (Fig. 10). The concentration of clay minerals (chlorite and kaolinite) increases from gravel to silt/clay fraction, while that of primary minerals (micas and feldspars) decreases (Fig. 10a). The U concentration in the silt/clay fraction increases by up to one order of magnitude, compared to the gravel fraction. Within this granulometric distribution, U is well correlated to Fe_2O_3, P_2O_5, Zr and Ce and to the CIA (Fig. 10b to f). The best correlations observed are between U and CIA ($r^2 = 0.98$; n = 5), U and Fe_2O_3 ($r^2 = 0.89$; n = 5) and U and P_2O_5 ($r^2 = 0.94$; n = 5). Concerning primary accessory minerals, U and Zr concentrations are well correlated ($r^2 = 0.80$; n = 5) (Fig. 10e) whereas U vs. Ce gives a moderate correlation ($r^2 = 0.63$; n = 5) (Fig. 10c) implying U is preferentially concentrated in zircons rather than monazites.

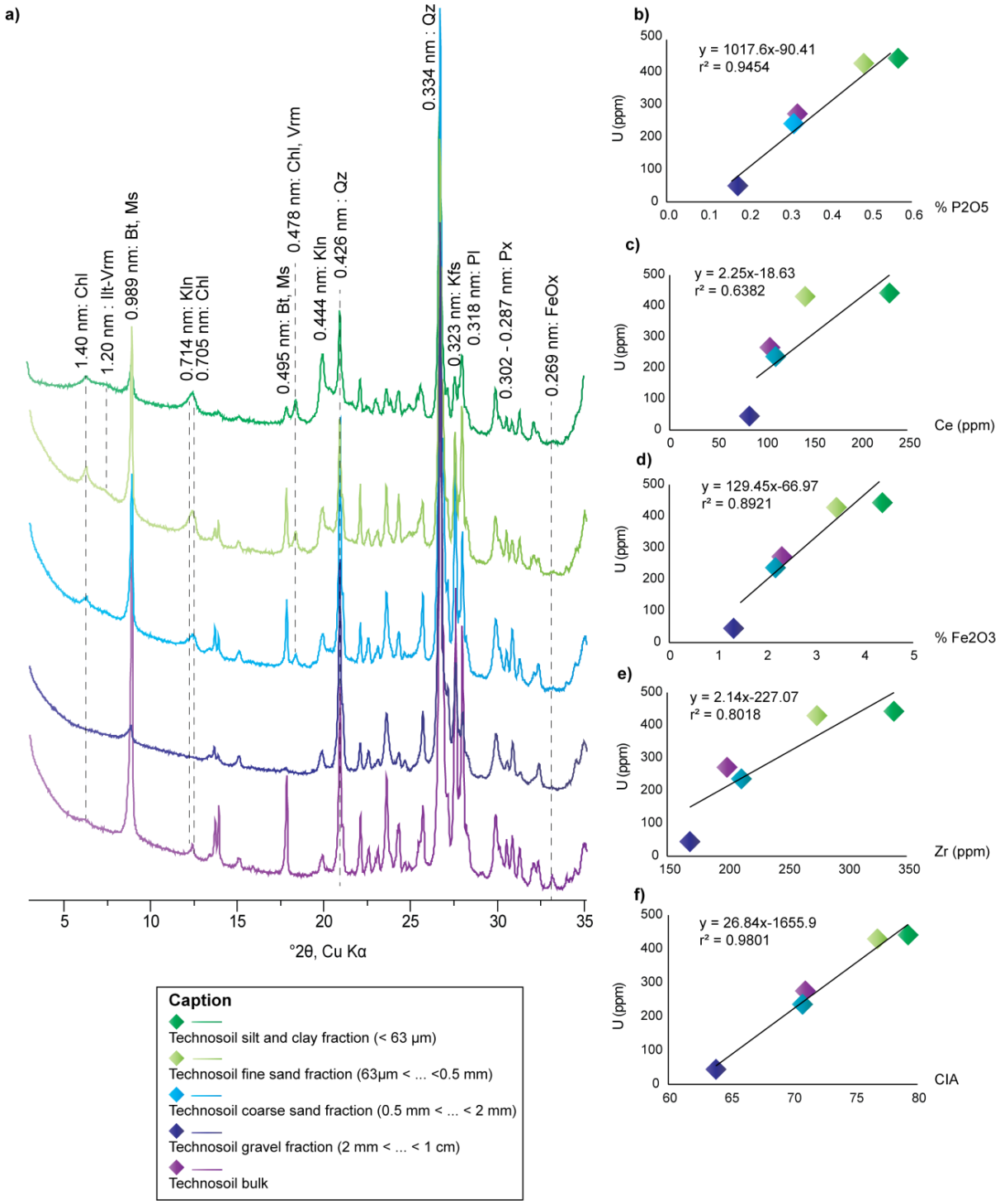


Fig. 10 : Combined diffractograms and chemistry analyses results for the different granulometric fractions of one technosoil sample (FAN-02-C2). (a) DRX of different grain sizes, for the same technosoil sample, showing evolution of clay content from the gravel to the silt/clay fraction. Abbreviations translate as follows, Chl: chlorite, Ilt-Vrm: illite-vermiculite, Bt: biotite, Ms: muscovite, Kln; kaolinite, Qz: quartz, Kfs: K-feldspar, Pl: plagioclase, Px: pyroxene, FeOx: Fe oxide. (b) through (f) granulometric separation chemical analysis plots of U against Fe_2O_3, P_2O_5, Zr and Ce and CIA values.

4. Discussion

4.1 Site characteristics and differences

Sites stand out in geochemical trends only when a group was found in one particular location such as the hydrothermally altered granites with sulfides, only sampled on Fanay, the hydrothermally altered group with calcite only found on Pény, or the ferrihydrite pools only sampled on Hyverneresse. Therefore, separation of samples by group overrules the sampling site. In a time span as short as sixty years, no difference is observed between thirty-year or sixty-year-old sites.

4.2 Identification of incipient weathering

To determine the importance of weathering in a time span of sixty years, this study focused on the surficial part the piles. Field observations have been combined with geochemical, mineralogical and micromorphological analyses to identify the various alteration processes in the waste rock piles. Meteoric water circulation and vegetation penetration induced chemical alteration and mechanical constraints in most surficial granitic blocks (20 cm large on average). Arenization of the blocks is more efficient if the blocks are affected by previous alteration (hydrothermalism, supergene). On the arena, protosoils appear with the development of lichen or the growth of birch trees.

Weathering intensity, quantified by CIA, is assumed to be incipient when $55 < CIA < 65$ and intense when $CIA > 70$. Therefore, the 4 granitic samples, out of the 27 investigated, which have $CIA > 70$, were probably affected by a supergene alteration episode prior to the waste rock pile edification. Indeed, similar CIA values have been observed on natural regoliths in temperate climates (Nesbitt et Young, 1989; Price et Velbel, 2003; Scarciglia *et al.*, 2016). As pointed out above, samples affected by previous hydrothermal episodes should be handled with care in such geochemical diagrams since hydrothermalism can modify CIA values (Scarciglia *et al.*, 2016). Therefore, such geochemical classification must be complemented by a thorough mineralogical identification.

The trends (A and B, **Fig. 4**) are characteristic of a loss of Ca, Na and/or K during weathering and thus, of an Al enrichment. This is concordant with an increasing concentration of secondary clay mineral. As a general conclusion, geochemistry data are consistent with the fact that the main weathering products are clay minerals (kaolinite, chlorite, smectite and interstratified clay minerals), phosphates and Fe-oxides.

In order to assess the effect of long term weathering of these waste rock piles, lamprophyre outcrops were analyzed for mineralogical and geochemical signatures. The good fit of deep lamprophyre rock to incipient weathering pole and surficial lamprophyres to highly weathered samples, in the overall geochemical trends, indicates that using surficial lamprophyre as a weathering proxy could provide a model for assessing the waste rock behavior under long periods of weathering.

4.3 Uranium bearing minerals

No remnant of U ore minerals (uraninite, coffinite, pitchblende) has been encountered in the waste rock-pile. Similarly, previous weathering studies on the Saint-Sylvestre two-mica granitic massif have shown the absence of uraninite in the first 50 m (Barbier et Ranchin, 1969). The absence of uraninite in our samples, when samples contain more than 30 ppm of U, is an indicator of the oxidized state of the surficial waste rock pile under leaching conditions. When U concentration is below 30 ppm samples might never have contained uraninite, this concentration being explained by the presence of zircon and monazite.

Because the secondary bearing minerals crystallize in the bulk of surficial rock it is unlikely that U was transported by percolating water in the rock fractures. Therefore the absence of primary U(IV) is most likely due to oxidation of primary U(IV) minerals. Although we did not observe micron size uraninites trapped in quartz or feldspar, like in the deeper part of the piles (Boekhout *et al.*, 2015), nanometric uraninites were found trapped in large pyrites suggesting relict reduced areas in the surficial pile (**Appendix C-e**). As pyrite dissolution would ensue in an oxidizing environment, uraninites would be dissolved, U(IV) oxidized to U(VI) and secondary U minerals precipitated.

Monazites and zircons are the only U bearing primary minerals present in all samples with a maximum U concentration of 1 %. However, these minerals are resistant to weathering (Scherrer *et al.*, 2000) and cannot be considered as a source of U during incipient chemical weathering. Mechanical weathering concentrates zircons and monazites in the clay fraction, due to their small size (1 – 20 µm). Considering the U concentration in zircon and monazite and the Zr and Ce mean concentration in granites, these phases cannot account for more than 10 to 30 ppm U in the bulk samples.

Secondary U bearing minerals crystallize in different environments controlled by recent processes and affected by geological history: in calcite-rich sample uranophane precipitates on a calcite surface. Calcite is known to be an efficient uranyl sorbent (Dong et al. 2005). Therefore precipitation of uranophane can be interpreted as a two steps mechanism of U trapping by sorption and further precipitation of uranophane concordant to calcite dissolution. Uranyl silicate precipitation as coating on quartz (**Appendix C-c**) is also experimentally observed with SiO_2 colloids and was shown to happen at slightly acidic pH (Lamb *et al.*, 2016) comparable to the pH range of waste rock piles. In sulfide-rich samples, La-Ca-Th-U-P tubules in the external greyish alteration crust are comparable to florencite/rhabdophane precipitation after apatite weathering (Taunton *et al.*, 2000). In the bulk of the sample uranyl sulfates co-precipitates with hydrated hexavalent U or Th oxides is possibly related to weathering of the uraninite-thorianite solid solution series. In the arena sample, curite is mixed with clay minerals (**Appendix C-a and b**). Curite is known to enhance the formation of insoluble uranyl phosphates (Finch et Ewing, 1992). Crystallization of various secondary U minerals in the different groups of samples proves the U trapping depends on the geological history of the sample. This has an impact on U mobility. Uranyl phosphates, such as meta-autunite, are known in natural systems as U sequestration products during weathering (Abd El-Naby et Dawood, 2008; Barbier et Ranchin, 1969; Jerden *et al.*, 2003; Jerden et Sinha, 2006; Jerden Jr et Sinha, 2003). In most granitic samples, lamellar autunites crystallize and form thin coatings on apatite (**Fig. 5b**). Their micromorphology and presence is typical of incipient weathering. The different morphology in the highly weathered lamprophyre (autunite layered crystals (**Fig. 5f**) with tabular sheets in the clayey matrix) suggests a more mature process of

supergene alteration. Therefore, the autunites in most granite from the piles are formed from incipient weathering, whereas autunite growth in lamprophyre is formed over a long period of supergene alteration. The regular occurrence of uranyl phosphates in diverse samples from the surface of the piles confirms a process of U sequestration in specific minerals. Given the P_2O_5 concentration in samples uranyl phosphates could be the main U trapping process for U concentrations up to 4550 ppm (**Table S3** in the supplementary material). Still, not all P_2O_5 is available for U sequestration, a significant part belongs to apatite, monazite and other primary phosphates, and therefore other sequestration processes must also be considered.

4.4 Overall Uranium speciation in the waste rock piles

Ferrihydrite pools and technosoil downslopes concentrate weathering products. No secondary U minerals were identified in ferrihydrite samples. Nevertheless, the high U concentration (2500 ppm) combined with the significant amount of P_2O_5 (2.5 %, i.e. five to ten times more than in other samples from the waste rock piles), suggests an intricate process in U sequestration. Ferrihydrite is known to have an important role in U sequestration by sorption processes (Reich *et al.*, 1998; Waite *et al.*, 1994). The role of phosphate in enhancing U adsorption on ferrihydrite was evidenced and attributed to the formation of ternary complexes involving UO_2^{2+} and PO_4^{3-} (Payne *et al.*, 1996). In the ferrihydrite samples of the pools the slightly acidic pH favors these ternary complexes. Trapping of important amounts of U by ferrihydrite suggests either chemical migration of U towards downslope weathering products, or mechanical migration of micrometric secondary uranyl phosphates and chemical reactivity in the ferrihydrite pool.

More mature technosoils bear the highest U concentration; with eventually an L.O.I value of 48.5% which indicates a high organic matter content, highlighting the important influence of organic matter in U sequestration (Cumberland *et al.*, 2016). U sequestration by OM should be considered as a long term sink with development of vegetation on waste rock piles. Nevertheless in most samples of the piles, OM is negligible and other U sinks may be responsible for U sequestration.

In clay fractions, U enrichment is observed in lamprophyres with interstratified clay minerals and in granitic arenization matrix and protosoils with smectite. U could be sequestrated by clay minerals (Chisholm-Brause *et al.*, 1994; Schlegel et Descostes, 2009; Tsunashima *et al.*, 1981). The sorption efficiency of smectite favors the nucleation of uranyl minerals (Schindler *et al.*, 2015), limiting U migration in the pile. Clay minerals are known as an efficient U sequestration system, they are generally used as a liner to limit environmental impact of metallic pollutants (Rowe *et al.*, 2004). Fe-oxides and clay minerals play an important role in radionuclide migration, efficiently trapping uranyl as inner- and/or outer-sphere complexes at their surface (Brown et Calas, 2012; Cabral Pinto *et al.*, 2014; Neiva *et al.*, 2014).

Granulometric separations have shown a good correlation of clay minerals, P_2O_5 and Fe-oxides to U concentration. The sorption efficiency of the major phases (clay minerals, Fe-oxides) is probably the dominant process of U sequestration; however, the presence of nanometric U bearing minerals embedded in these divided secondary phases should not exclude the possible role of phosphates in efficient sequestration.

5. Conclusion

No trace of relict uranium ore was found in the investigated samples. The scarcity of uraninite trapped in pyrite confirms the global oxidation state of the surficial waste rock pile. The weathering degree of each sample, in the chaotic deposits of waste rock piles, was successfully assessed relying on the CIA value (around 60 for incipient weathering, and 70 for intense weathering), the mineralogy and the micromorphological observations. Hexavalent uranium is known for its high mobility, hence its early migration within the waste rock pile since the beginning of the incipient weathering. It is concentrated in the finest fraction, the U content being controlled by the low solubility of neoformed uranyl minerals, mainly uranyl phosphates, the cationic exchange capacity of smectites and the sorption efficiency of ferrihydrite. The evolution of oxidation in depth of the waste rock pile and the associated weathering processes were investigated in a preliminary study (Boekhout *et al.*, 2015), showing overall oxidation of the waste rock pile with dominantly uranyl phosphate precipitation. Secondary uranyl phosphates are important in the presently investigated surficial samples, as they are the dominant secondary U mineral found and are known to cause low levels of aqueous uranium in groundwaters due to their low solubility (Munasinghe *et al.*, 2015). The different micromorphology of autunites, from well-defined layered crystal in lamprophyres compared to isolated lamellae in granites, has been related to the duration of weathering. Other secondary uranyl minerals also ensure U trapping, such as uranophane and uranyl sulfates. The present investigation shows that large amounts of Fe oxyhydroxides concentrate downslope of the waste rock piles. This important result confirms the primary role of Fe-oxyhydroxides in limiting U mobility under slightly acidic pH domains and oxidizing environments. Based on the influence of surficial incipient weathering of the waste rock piles, a realistic assessment of the environmental evolution will imply investigating deep weathering processes, under different redox conditions.

Acknowledgements

This research was supported by AREVA Mines R&D. The purchase of the Scanning Electron Microscope (SEM) facility of the Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) was supported by Région Ile de France grant SESAME 2006 N°I-07-593/R, INSU-CNRS, INP-CNRS, University Pierre et Marie Curie – Paris 6 and by the French National Research Agency (ANR) grant n° ANR-07-BLAN-0124-01. We thank T. Poquet (AREVA), E. Bonhoure (SET Environnement), A. Michel (IPGP), T. Pilorge, S. Caquineau, F. LeCornec, I. Djouarev (IRD), I. Estève, O. Boudouma, M. Fialin, F. Couffignal, J. Brest, S. Locati, L. Delbes (UPMC) and A.E. Sergienko for their precious technical assistance and/or advice. We would also like to thank Kevin Ansdell, and anonymous reviewer and Associate Editor Karel Breiter for their thorough revisions, suggestions and comments, which strongly improved our manuscript.

APPENDICES

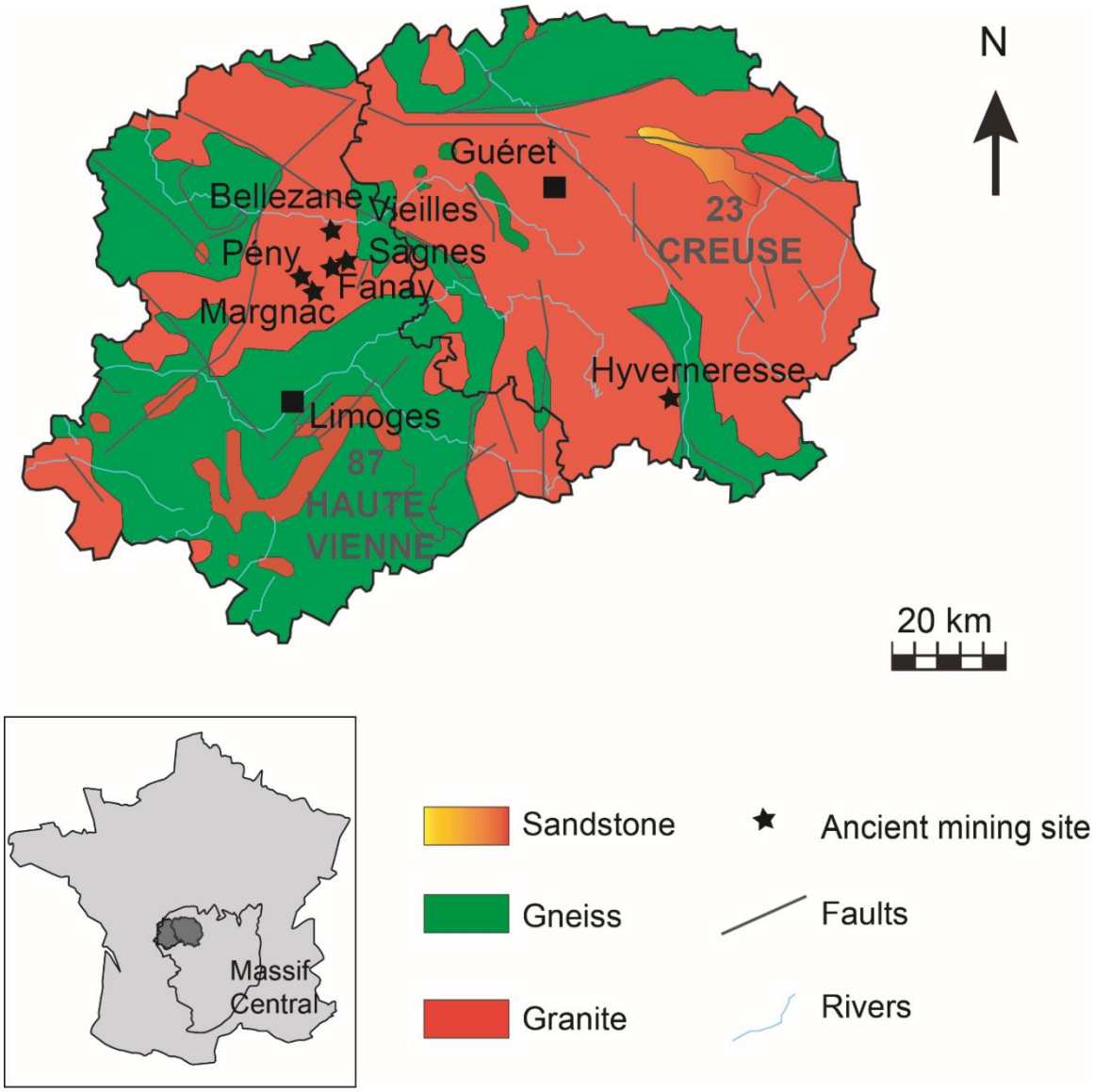
Appendix A: Regional geological background

The St-Sylvestre peraluminous leucogranitic complex was emplaced 324 Ma ago, as a part of the Variscan orogeny (S Scaillet *et al.*, 1996). The most representative rocks are coarse to medium-grained, foliated, with U concentrations ranging from 10 to 30 ppm. Those two-mica granites underwent a complex hydrothermal alteration history, including the formation of episyenites (columnar structures related dominantly to quartz dissolution):

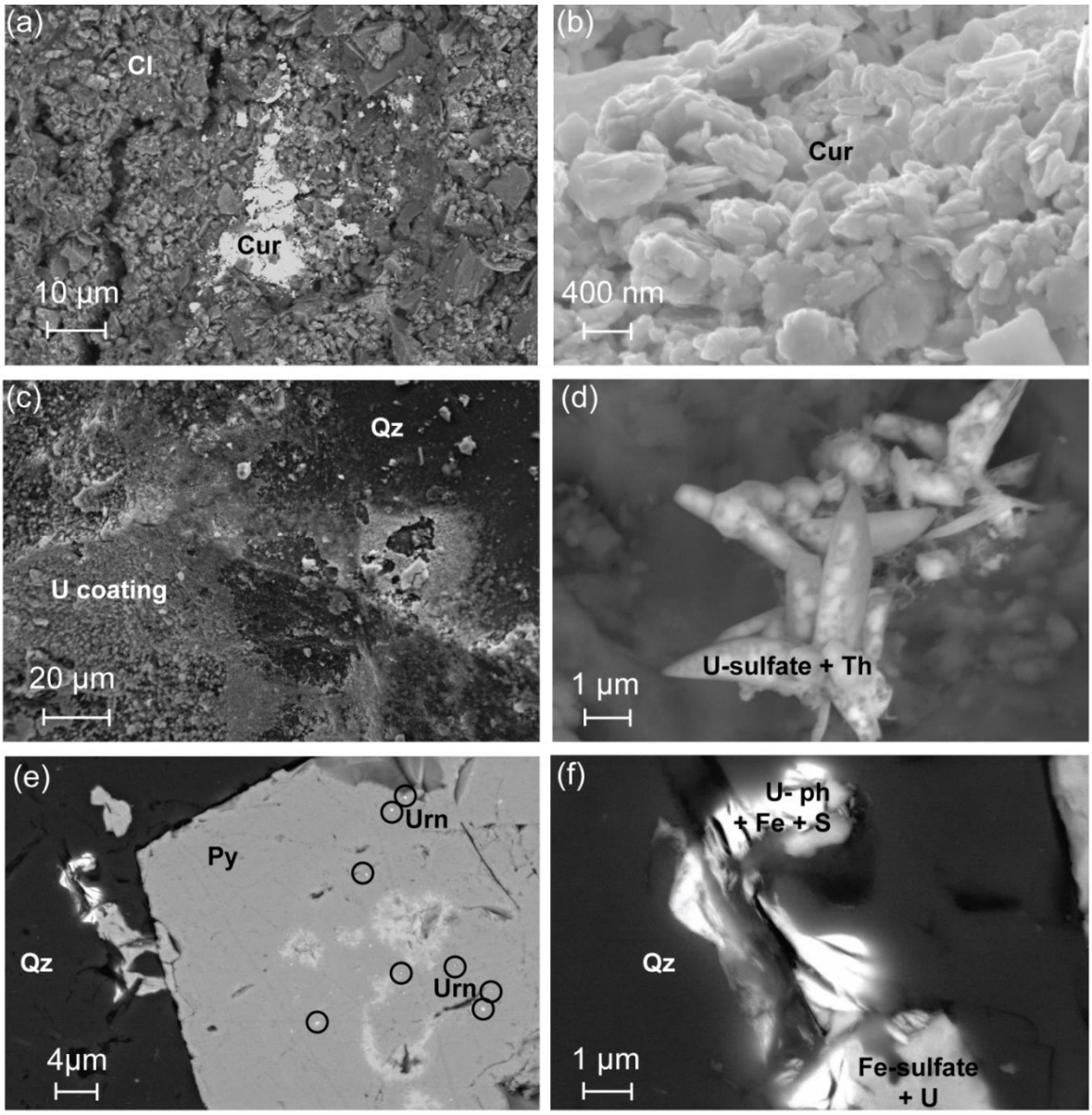
From 295 to 285 Ma, lamprophyre intrusions crosscut the granitic bodies, during brittle fracture tectonic events (Rock, 1984). “Lamprophyre dykes [...] contain augite, Mg-rich biotite, feldspar (potassic and/ or plagioclasic), pseudomorphs of minerals of the olivine group, apatite, and magnetite. In nearly all samples round quartz grain with a pyroxene rim can be observed. They are interpreted to be relicts of granitic material, partially assimilated by the lamprophyre magma (Velde, 1971).” (Leroy, 1978). Lamprophyre intrusions cause the fluids to heat in the granitic massif fractures inducing hydrothermal alteration.

Hydrothermal activity starting at 345°C induced the episyenitization of the granite, with formation of sulfides (pyrite, marcasite) and U ore mineralization (pitchblende) dated at 284-274 Ma. U enrichment occurs up to 10 m from the ore vein (Ménager *et al.*, 1992). The enriched zones are characterized by a gradient in sulfides and uranium ore minerals. Cooling of the system, from 330°C to 140°C, after pitchblende deposition, induced formation of coffinite, hematite and marcasite. At temperatures below 135°C calcite, barite and fluorine minerals precipitated (Leroy, 1978).

Recent supergene alteration starts around 30 Ma ago (Leroy, 1978). U-containing minerals are either related to the magmatic emplacement of the granite (mostly monazite, but also zircon and magmatic-stage uraninite), or to the hydrothermal mineralization (pitchblende and coffinite). Supergene alteration is thought to go as deep as 100 m (Cathelineau, 1983) but is mainly located in the first 15 m (Barbier et Ranchin, 1969). Products from supergene alteration are similar to intense weathering products, uraninite is dissolved and clay minerals, Fe oxides and autunites are formed.



Appendix B : Location of the former mining sites.



Appendix C : (a) Backscattered electron image in arenization matrix sample BEL-08-09, from Bellezane showing platy curite (Cur) crystals in clay mineral background. (b) Secondary electron image, close up from picture (a) platy shape of nanometric curite crystals is visible. (c) Secondary electron image, from hydrothermally altered granite PEN-08-11 showing U-coating on quartz (Qz) mineral. (d) Backscattered electron image of a similar mineral to the one in Fig. 5d, showing micrometric uranyl sulfates needles with Th local concentration (U-sulfate+Th). Submicrometric particles (in brighter color in the needles) are associated to the needles. (e) Backscattered electron image from sulfide rich sample (FAN-02-C1C), showing nanometric uraninites (Urn), circled in black, in pyrite (Py). (f) Close up from (e) showing micrometric U-phosphate (U-ph) and Fe-sulfate in a fissure of a quartz mineral. Elements added (Fe, S and U) are indicated because they were identified in the background.

Supplementary Information

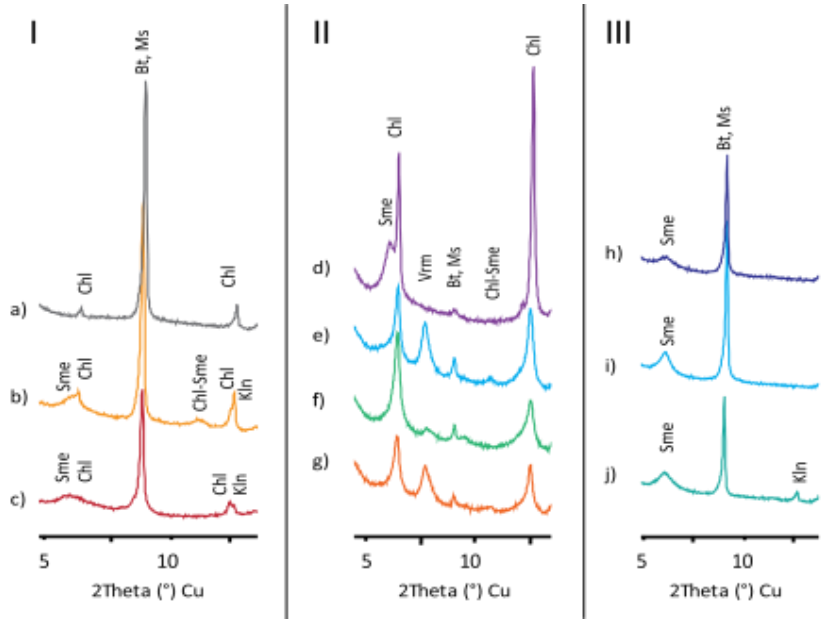


Fig. S 1 : Diffractograms for four groups of samples: I: granites and weathering products, II: lamprophyres and III: hydrothermally altered granites with calcite and corresponding arenization matrix. Main peaks are indicated by their abbreviation, Bt: Biotite; Ms: Muscovite; Chl: Chlorite; Sme: Smectite; Kln: Kaolinite; Vrm: Vermiculite. Samples identification: a) BEL-08-07, incipient weathering granite group. b) BEL-08-09, weathering product group, arenization matrix. c) PEN-05-11, weathering product group, protosoil. d) BEL-05-15, deep lamprophyre sample. e) BEL-05-10, lamprophyre group. f) BEL-05-09 lamprophyre group. g) BEL-05-08 lamprophyre group. h) PEN-08-11, hydrothermally altered group with calcite. i) PEN-08-10, hydrothermally altered group with calcite. j) PEN-08-09, hydrothermally altered group with calcite.

Sites	Hyverneresse	Bellezane	Margnac	Pény	Fanay
Average temperature summer/winter	**15.2°C / 7.7°C**				
Average annual rainfall	**1023.5 mm**				
Rock types	Granites	Granites and lamprophyre	Granites and lamprophyre	Granites and lamprophyre	Granites and lamprophyre
Mining periods	From1963 to 1986	From 1975 to 1992	From 1953 to 1995	From 1963 to 1989	From 1951 to 1982
Site surface	3,5 ha only for waste rock piles	118 ha 48 a 71 ca (total mining site surface)	161 ha 42 a 90 ca (total mining site surface)		96 ha 42 a 18ca (data combined with Razes and Augères)
Type of mining works	Open pit associated to "La Brousse" galleries	Open pits (7) and galleries	Open pits and relating galleries		Open pits and galleries
U production (t)	505 t	157 T.	7 778 T.	870 T.	1674 t
Ore extracted (t)		3 Mt	2 575 313 T.	714 309 T.	-
Waste rock production	-	13 922 137 T.	2 058 757 T.	5 215 049 T.	-
Waste rock piles mean slope	100% in the open pit mine and up to 1000% on the waste rock pile	75%	-	562%	10% to 150%
Vegetation (From the 1980's soil covers from the areas exploited were kept and spread during site rehabilitation, depending on stock available)	Developped vegetation, more than 60% of the rock heap is covered in birch trees, oak trees, brooms and grass. Soil cover is doubtful on this site.	Not highly developped. Covers about 10% of the rock heap with birch trees, brooms and grass.	Not highly developped. Covers about 30% of the rock heap with birch trees, brooms and grass.	Well developped on plateaus where it covers more than 90% of the surface with birch trees, oak trees, brooms, grass and lichens. Not highly developped on the slope of the waste rock pile where only 15% is covered.	Well developped, covering about 75% of the waste rock pile surface with birch trees, oak trees, brooms, grass and lichens. Probable soil cover added.
Annual mean radiometric signal calculated with a time of 400h per year (mSv/y)	0.08	0.14	0.3	0.27	0.33

Table S1: Description of site characteristics.

Field scale group	Mineralogical group	Sample name	Sampling site	Description
Incipient weathering granites	Granites low clay minerals	HYV-01-01	HYVERNERESSE	Rock low clay
		HYV-01-02	HYVERNERESSE	Rock low clay
		HYV-01-03	HYVERNERESSE	Rock low clay
		FAN-00-01	FANAY	Rock low clay
		FAN-00-02	FANAY	Rock low clay
		FAN-00-03	FANAY	Rock low clay
		FAN-00-04	FANAY	Rock low clay
		FAN-05-09 A	FANAY	Rock low clay
		MAC-08-02	MARGNAC	Rock low clay
	Granites visible clay minerals	BEL-08-07	BELLEZANE	Rock
		FAN-00-05	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C1A	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C1B	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C2A	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C2B	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C3	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C4A	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C4B	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C4B1	FANAY	Rock visible clay
		FAN-03-C4B2	FANAY	Rock visible clay
		HYV-00-01	HYVERNERESSE	Rock visible clay
		HYV-00-02	HYVERNERESSE	Rock visible clay
		HYV-01-04	HYVERNERESSE	Rock visible clay
		MAC-08-03	MARGNAC	Rock visible clay
		PEN-01-01	PENY	Rock visible clay
		PEN-01-03	PENY	Rock visible clay
		PEN-01-06	PENY	Rock visible clay

Field scale group	Mineralogical group	Sample name	Sampling site	Description
Lamprophyre	Lamprophyre	BEL-05-08	BELLEZANE	Center of surficial lamprophyre dyke
		BEL-05-09	BELLEZANE	Intermediate part of surficial lamprophyre dyke
		BEL-05-10	BELLEZANE	Outer rim of surficial lamprophyre dyke
		BEL-05-15	BELLEZANE	Deep lamprophyre dyke
Hydrothermally altered granites	Hydrothermally altered granites with sulfide	FAN-01-01	FANAY	Yellowish granite part of the rock more yellow (1/2)
		FAN-01-02	FANAY	Yellowish granite second part of the rock more pink (2/2)
		FAN-02-C1A	FANAY	Yellowish granite (1/3)
		FAN-02-C1B	FANAY	Yellowish granite (2/3)
		FAN-02-C1C	FANAY	Yellowish granite, more yellow part (3/3)
	Hydrothermally altered granites with calcite	PEN-08-09	PENY	Coarse grained granite easily breaked
		PEN-08-10	PENY	Coarse grained granite easily breaked
		PEN-08-11	PENY	Coarse grained granite easily breaked
Weathering products	Weathering products	BEL-08-09	BELLEZANE	Arena
		FAN-05-09	FANAY	Arena
		PEN-01-02	PENY	Arena
		PEN-01-07	PENY	Arena
		PEN-05-08	PENY	Protosoil
		PEN-05-11	PENY	Protosoil
		FAN-01-04	FANAY	Technosoil
		FAN-02-C2	FANAY	Technosoil
		FAN-02-C3	FANAY	Technosoil
		PEN-01-04	PENY	Technosoil
		PEN-01-05	PENY	Technosoil
	Humic technosoil	FAN-03-A1	FANAY	OM rich technosoil
	Ferrihydrite	HYV-01-05	HYVERNERESSE	Ferrihydrite
		HYV-01-06	HYVERNERESSE	Ferrihydrite

Table S 2: Description of samples classified by groups.

Group of sample	Sample name	% Al2O3	% Fe2O3	% CaO	% MgO	% Na2O	% K2O	% P2O5	% LOI	%S	U	CIA	Ce	Zr
Granites no / low clay content	HYV-01-01	22.3	2.5	1.0	0.7	4.0	8.3	0.5	-	-	20	62.8	-	222
	HYV-01-02	18.7	2.5	0.7	0.6	3.4	6.5	0.2	-	-	21	63.9	-	201
	HYV-01-03	10.5	1.8	0.6	0.4	3.6	4.3	0.4	-	-	27	55.4	-	145
	FAN-00-01	9.8	0.9	0.3	0.2	2.1	4.1	0.2	1.7	-	13	60.2	33	74
	FAN-00-02	14.4	1.7	0.6	0.4	3.0	5.3	0.4	1.6	-	8	62.0	94	176
	FAN-00-03	14.8	0.8	0.4	0.1	3.8	4.4	0.4	1.6	-	3	63.3	8	31
	FAN-00-04	15.5	2.2	0.8	0.5	2.9	6.2	0.4	1.3	-	29	60.9	200	214
	FAN-05-09 A	14.5	1.2	0.5	0.1	4.0	3.9	0.4	1.1	0.01	14	63.4	8	38
	MAC-08-02	14.2	0.6	0.5	0.1	2.6	4.0	0.2	1.2	0.00	17	66.6	3	38
Granites significant clay content	BEL-08-07	15.9	2.6	0.8	0.5	3.7	5.9	0.4	1.0	0.00	314	60.4	84	179
	FAN-00-05	16.1	1.8	0.9	0.4	3.2	6.1	0.4	1.5	0.03	66	61.3	34	107
	FAN-03-C1A	14.6	2.0	0.7	0.5	2.1	5.6	0.4	1.6	-	28	63.3	212	329
	FAN-03-C1B	13.7	0.8	0.6	0.2	3.1	5.8	0.3	1.1	-	33	59.1	33	78
	FAN-03-C2A	15.0	2.5	0.7	0.7	2.1	6.0	0.5	2.2	-	24	63.0	279	408
	FAN-03-C2B	15.0	2.2	0.5	0.5	2.1	5.6	0.4	2.4	-	13	64.6	170	258
	FAN-03-C3	15.0	1.3	0.5	0.4	2.6	5.2	0.4	2.1	0.03	8	64.6	132	223
	FAN-03-C4A	19.2	3.6	0.3	0.9	0.4	5.3	0.3	8.7	-	35	76.4	178	328
	FAN-03-C4B	20.0	3.3	0.3	0.9	0.4	6.1	0.4	8.2	0.01	29	74.7	192	292
	FAN-03-C4B1	18.5	10.4	0.2	0.8	0.3	5.5	0.4	8.0	0.01	41	75.4	158	275
	FAN-03-C4B2	18.7	2.3	0.3	0.8	0.5	6.0	0.4	8.5	0.01	25	73.5	189	258
	HYV-00-01	9.2	2.6	0.2	0.4	0.1	4.8	0.3	-	-	80	64.4	-	97
	HYV-00-02	11.8	1.5	0.7	0.6	1.3	5.9	0.4	-	-	19	59.8	-	127
	HYV-01-04	11.7	2.0	0.6	0.6	0.6	5.8	0.4	-	-	16	62.6	-	157
	MAC-08-03	14.6	1.6	0.6	0.4	2.9	5.5	0.3	1.1	-	21	61.7	-	-
	PEN-01-01	19.4	2.7	0.8	0.7	3.0	7.2	0.4	1.9	-	30	63.7	145	339
	PEN-01-03	18.4	1.4	0.4	0.4	1.7	6.9	0.2	1.9	0.01	7	67.3	18	39
	PEN-01-06	17.7	2.5	0.9	0.7	3.0	7.1	0.3	2.1	0.02	1136	61.7	106	216
Lamprophyre	BEL-05-08	20.9	4.7	0.4	1.8	0.3	9.3	0.2	4.6	0.01	238	67.7	165	564
	BEL-05-09	20.1	6.0	0.4	2.0	0.4	8.0	0.3	7.2	0.01	493	69.6	290	686
	BEL-05-10	21.2	7.1	0.4	2.7	0.2	5.8	0.3	6.7	0.01	221	76.8	169	528
	BEL-05-15	18.3	4.2	1.9	2.2	3.0	7.1	0.5	2.5	0.02	15	60.6	133	460
Hydrothermal alteration with sulfide	FAN-01-01	11.4	5.7	0.7	0.9	0.1	7.6	0.7	5.6	0.45	348	57.6	-	286
	FAN-01-02	10.2	3.4	0.5	0.7	0.1	7.2	0.4	3.1	0.03	248	56.7	-	222
	FAN-02-C1A	14.2	2.0	0.5	0.7	0.3	7.0	0.4	4.2	0.26	255	64.5	219	272
	FAN-02-C1B	15.7	2.1	0.4	0.7	0.3	8.2	0.4	4.4	0.11	144	63.7	119	232
	FAN-02-C1C	15.4	2.4	0.5	0.8	0.3	7.6	0.4	4.4	0.39	997	65.0	147	256
Hydrothermal alteration with calcite	PEN-08-09	13.0	1.6	5.4	0.7	1.7	6.2	0.3	6.8	-	1175	49.5	62	139
	PEN-08-10	13.3	2.4	15.9	0.7	1.7	5.8	0.2	13.9	0.07	630	36.2	77	179
	PEN-08-11	15.8	1.9	14.2	0.7	2.9	7.8	0.2	11.3	0.20	1499	38.8	83	172
Weathering products	BEL-08-09	15.0	2.6	1.2	0.6	3.1	5.5	0.4	2.1		3116	60.5	109	185
	FAN-05-09	15.2	2.4	0.4	0.4	2.6	4.9	0.4	3.9	0.01	184	65.7	90	175
	PEN-01-02	14.7	1.9	0.4	0.4	2.2	5.3	0.3	4.0	-	99	65.2	85	169
	PEN-01-07	14.4	1.7	0.5	0.5	2.1	6.3	0.3	2.3	0.03	1000	61.7	83	137
	PEN-05-08	15.1	1.8	0.5	0.4	3.4	4.9	0.4	2.4	0.03	38	63.0	61	186
	PEN-05-11	15.1	1.8	0.5	0.4	3.4	4.9	0.4	2.4	0.03	69	63.0	153	267
	FAN-01-04	13.5	1.8	0.4	0.4	2.5	4.8	0.3	3.7	0.02	59	63.9	64	131
	FAN-02-C2	13.9	2.2	0.1	0.4	1.2	4.4	0.3	16.0	0.05	237	70.8	112	212
	FAN-02-C3	16.1	2.9	0.1	0.5	1.5	4.2	0.4	11.9	0.03	31	73.3	117	223
	PEN-01-04	13.9	1.9	0.6	0.5	2.2	5.2	0.3	4.3	0.02	213	63.5	101	181
	PEN-01-05	15.2	2.1	0.5	0.5	2.4	6.2	0.3	2.4	0.03	185	62.4	89	167
Humic technosoil	FAN-03-A1	7.5	5.1	0.2	0.3	0.5	2.2	0.4	48.5	-	4550	72.2	135	121
Ferrihydrite	HYV-01-05	0.8	55.6	-	0.1	0.0	0.3	3.1	-	-	2508	-	-	17
	HYV-01-06	2.2	45.2	-	0.2	0.0	0.7	2.1	-	-	2345	-	-	48

Table S3: Bulk chemistry results.

Sample name	Sample group	% Al2O3	% Fe2O3	% CaO	% MgO	% Na2O	% K2O	% TiO2	% MnO	% P2O5	U (ppm)	Ba (ppm)	Ce (ppm)	La (ppm)	Zr (ppm)	% U increase from bulk to < 2 µm
BEL-05-09	Lamprophyre	20.1	6.0	0.4	2.0	0.4	8.0	1.4	0.1	0.3	493	2804	290	153	686	
BEL-05-09 < 20 µm	Lamprophyre	18.8	7.4	0.4	1.4	0.4	6.2	0.9	0.1	0.7	682	2558	356	187	811	28
BEL-05-10	Lamprophyre	21.2	7.1	0.4	2.7	0.2	5.8	1.5	0.1	0.3	221	2847	169	87	528	
BEL-05-10 < 20 µm	Lamprophyre	17.8	5.0	0.3	1.0	0.2	5.2	0.7	0.0	0.4	345	2162	269	139	754	36
FAN-05-09	Arena	15.2	2.4	0.4	0.4	2.6	4.9	0.3	0.0	0.4	184	288	90	42	175	
FAN-05-09 < 20 µm	Arena	24.4	5.6	0.3	1.0	0.5	2.8	0.4	0.0	0.7	1089	346	103	42	120	83
BEL-08-09	Arena	15.0	2.6	1.2	0.6	3.1	5.5	0.3	0.1	0.4	3116	353	109	48	185	
BEL-08-09 < 20 µm	Arena	17.8	6.1	1.5	1.6	1.6	4.8	0.5	0.3	0.5	17356	423	112	50	315	82
FAN-02-C2	Technosoil	13.9	2.2	0.1	0.4	1.2	4.4	0.4	0.0	0.3	237	280	112	49	212	
FAN-02-C2 < 20 µm	Technosoil	21.6	6.4	0.0	0.8	0.0	2.0	0.6	0.0	0.9	712	240	78	31	72	67
PEN-05-11	Protosoil	15.1	1.8	0.5	0.4	3.4	4.9	0.2	0.0	0.4	69	376	153	67	267	
PEN-05-11 < 20 µm	Protosoil	15.0	4.8	0.4	1.2	1.0	3.7	0.4	0.0	0.6	195	224	61	30	290	65
PEN-08-09	Hydrothermally altered granite	13.0	1.6	5.4	0.7	1.7	6.2	0.3	0.1	0.3	1175	400	62	23	139	
PEN-08-09 < 20 µm	Hydrothermally altered granite	18.0	4.4	2.3	3.0	0.4	2.2	0.3	0.2	0.3	6956	190	105	43	808	83
PEN-08-10	Hydrothermally altered granite	13.3	2.4	15.9	0.7	1.7	5.8	0.2	0.2	0.2	630	412	77	29	179	
PEN-08-10 < 20 µm	Hydrothermally altered granite	15.9	7.5	3.8	3.1	1.3	1.6	0.3	0.5	0.2	2604	453	117	46	1764	76
PEN-08-11	Hydrothermally altered granite	15.8	1.9	14.2	0.7	2.9	7.8	0.2	0.1	0.2	1499	481	83	35	172	
PEN-08-11 < 20 µm	Hydrothermally altered granite	13.7	5.5	9.2	2.5	1.7	2.0	0.4	0.4	0.2	10007	684	423	112	1906	85

Table S4: Comparison of chemical composition for bulk samples and corresponding clay fraction.

Sample type	Sample name	Grain size	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O	% TiO_2	% P_2O_5	% LOI	U	CIA	Ce	La	Th	Zr
Arena	PEN-01-02	Bulk	14.7	1.9	0.4	0.4	2.2	5.3	0.3	0.3	4.0	99	65	85	39	37	169
	PEN-01-02 a	0 - 1 mm	23.3	3.2	0.9	0.7	3.6	6.8	0.4	0.5	6.2	282	67	128	56	53	298
	PEN-01-02 b	1 - 2 mm	17.3	2.5	0.5	0.6	2.2	7.3	0.4	0.3	2.7	103	64	89	39	37	185
	PEN-01-02 c	2 mm - 1 cm	16.5	2.1	0.5	0.5	2.3	7.3	0.4	0.3		53	62	95	41	39	203
Arena	PEN-01-07	Bulk	14.4	1.7	0.5	0.5	2.1	6.3	0.3	0.3	2.3	1000	62	83	38	35	137
	PEN-01-07 a	0 - 1 mm	19.5	3.5	1.0	0.9	2.9	6.7	0.5	0.4	3.1	2727	65	137	59	54	313
	PEN-01-07 b	1 - 2 mm	13.5	1.8	0.6	0.5	2.0	6.3	0.3	0.2	1.6	1829	60	69	30	28	156
	PEN-01-07 c	2 mm - 1 cm	13.6	1.4	0.5	0.3	2.1	7.0	0.2	0.2	1.2	1291	59	72	31	28	158
	PEN-01-07 d	1 - 3 cm	16.7	2.3	0.9	0.6	2.9	8.0	0.4	0.3	1.0	147	59	127	55	52	273
Technosoil	FAN-01-04	Bulk	13.5	1.8	0.4	0.4	2.5	4.8	0.2	0.3	3.7	59	64	64	29	31	131
	FAN-01-04 a	0 à 1 mm	17.5	2.3	0.5	0.5	3.2	7.1	0.2	0.3	4.7	88	62	68	30	30	132
	FAN-01-04 b	1 à 2 mm	13.4	1.9	0.5	0.4	2.2	5.5	0.2	0.3	4.9	69	62	64	27	27	135
	FAN-01-04 c	2 mm à 1 cm	16.4	1.8	0.7	0.5	2.3	7.4	0.3	0.5	2.2	133	61	154	64	73	192
Technosoil	FAN-02-C2	Bulk	13.9	2.2	0.1	0.4	1.2	4.4	0.4	0.3	16.0	237	71	112	49	45	212
	FAN-02-C2 l	0 - 63 µm	19.6	4.4	0.3	0.7	1.4	3.5	0.6	0.6	-	443	79	231	99	90	339
	FAN-02-C2 a	0 - 1 mm	13.8	2.4	0.1	0.4	1.3	3.8	0.4	0.3	25.4	284	73	112	48	46	230
	FAN-02-C2 sc	0.5 - 2 mm	14.1	2.3	0.1	0.4	1.3	4.4	0.4	0.3	-	272	71	106	45	44	200
	FAN-02-C2 sf	63 µm à 0.5mm	17.2	3.4	0.2	0.6	1.4	3.6	0.6	0.5	-	430	77	143	60	57	275
	FAN-02-C2 b	1 - 2 mm	11.1	1.5	0.1	0.3	0.9	4.3	0.3	0.2	8.8	118	68	96	41	40	164
	FAN-02-C2 c	2 mm - 1 cm	11.6	1.3	0.1	0.3	1.2	5.3	0.3	0.2	-	45	64	84	36	39	169
Technosoil	FAN-02-C3	Bulk	16.5	3.0	0.1	0.5	1.3	4.5	0.5	0.3	12.1	33	74	121	53	52	242
	FAN-02-C3 l	0 - 63 µm	22.7	4.9	0.3	0.8	1.3	3.7	0.6	0.6	16.9	53	81	222	94	87	316
	FAN-02-C3 sc	0.5 - 2 mm	13.2	1.8	0.1	0.4	0.9	4.7	0.3	0.2	7.7	22	70	-	-	-	-
	FAN-02-C3 sf	63 µm - 0.5mm	17.3	3.0	0.2	0.6	1.6	4.3	0.6	0.4	15.6	41	74	-	-	-	-
	FAN-02-C3 g	2 mm - 1 cm	10.1	1.1	0.1	0.3	1.0	4.4	0.2	0.1	3.3	8	65	71	30	32	132
Technosoil	PEN-01-04	Bulk	13.9	1.9	0.6	0.5	2.2	5.2	0.3	0.3	4.3	213	64	101	47	45	181
	PEN-01-04 a	0 - 1 mm	20.1	4.0	1.1	1.0	3.2	6.6	0.6	0.6	5.3	444	65	172	76	72	382
	PEN-01-04 b	1 - 2 mm	13.2	1.4	0.5	0.3	2.2	6.1	0.2	0.2	2.5	114	60	65	29	27	147
	PEN-01-04 c	2 mm - 1 cm	13.6	0.8	0.4	0.2	2.4	6.4	0.1	0.2	2.8	123	59	44	20	20	88
	PEN-01-04 d	1 - 3 cm	15.3	1.6	0.7	0.4	2.8	7.3	0.3	0.3	0.8	29	59	91	39	37	174
Technosoil	PEN-01-05	Bulk	15.2	2.1	0.5	0.5	2.4	6.2	0.3	0.3	2.4	185	62	89	41	40	167
	PEN-01-05 a	0 - 1 mm	20.5	4.1	1.0	0.9	3.3	7.1	0.6	0.5	3.3	430	64	164	73	70	371
	PEN-01-05 b	1 - 2 mm	15.9	2.2	0.6	0.5	2.6	6.9	0.3	0.3	1.8	199	61	90	39	39	191
	PEN-01-05 c	2 mm - 1 cm	14.3	1.7	0.6	0.4	2.3	6.8	0.3	0.3	1.3	122	60	90	39	38	191
	PEN-01-05 d	1 - 3 cm	14.6	2.4	0.9	0.5	2.7	6.5	0.4	0.3	1.0	57	59	108	46	44	229

Table S5: Chemistry results for granulometric separations performed on 7 selected samples.

Chapitre 5

Minéralogie et géochimie des stériles miniers

5.1 Minéralogie et pétrologie des stériles

Les blocs de stériles sont majoritairement des leucogranites à deux micas du massif de Saint-Sylvestre (cf. **Chapitre 4)**. Les verses à stériles contiennent également des granites affectés par des processus hydrothermaux ou une altération supergène intense antérieure à la mise en verse. Les paragenèses[43] de ces roches sont les suivantes (Leroy, 1978, 1984; Rock, 1984; Dahlkamp, 1993; Foucault et Raoult, 2010) :

- Granite à deux micas de Saint Sylvestre : quartz, plagioclase, feldspath-K, muscovite, biotite et minéraux accessoires : apatite, uraninite, monazite et zircon.
- Granite hydrothermalisés : calcite ou sulfures (pyrites, marcasite), quartz, muscovite, feldspath-K, hématite et, en fonction de l'intensité de l'altération, biotite, plagioclase, chlorite et smectites.
- Lamprophyres : feldspath, phlogopite, amphibole, quartz, apatite, pyroxènes.

L'interprétation de l'origine de l'altération repose dans un premier temps sur l'analyse pétrologique et minéralogique. Dans ce chapitre un descriptif pétrologique des échantillons représentatifs des horizons des profils des sites de Fanay et Pény est donné. La composition minéralogique des horizons, de la surface vers la profondeur est analysée d'après les diffractogrammes. Les fractions argileuses (< 2 µm) permettent une meilleure identification des produits d'altération.

5.1.1 Fanay

Le site de Fanay est séparé en 2 parties :

- La verse remaniée du haut (site A), elle-même divisée en deux sous parties
  - Le haut de la verse sableuse remaniée (tranchée #1)
  - Le technosol de bas de verse remaniée (tranchée #2)
- Le profil de technosol en pied de verse remaniée (site B), à proximité de la zone humide

5.1.1.1 La verse remaniée du haut, site A

Le haut de la verse sableuse remaniée (tranchée #1)

La **tranchée #1** du haut de la verse est subdivisée en trois horizons (**cf. Chapitre 3**). Tous les échantillons de ce profil ont fait l'objet de séparations granulométriques (Tableau 5).

[43] Paragenèse : « Association de minéraux dans une roche donnée présentant une communauté d'origine, et résultant de processus géologiques et géochimiques donnés. » (Foucault et Raoult, 2010)

L'échantillon FAN-02-D1 provient de l'horizon Ah, c'est un échantillon de sol brun humifère, riche en racines, graviers et sables. La fraction massique de l'échantillon FAN-02-D1 est répartie équitablement entre gros graviers, petits graviers, sable grossier et sable fin (entre 20 et 25 % Tableau 5). Sous l'horizon Ah, FAN-02-D2 est un échantillon d'arène orangé, sablo-graveleux, représentatif de l'horizon de type B/C. Dans B/C c'est la fraction massique de sable fin qui est la plus importante, 44%. En dessous deux échantillons d'arène sablo-graveleuse sont prélevés dans l'horizon C verdâtre, FAN-02-D4, à 1 m de profondeur, et FAN-02-D6, à 2 m de profondeur. A 1 m de profondeur l'horizon C contient une majorité de sable grossier, 38 %, à 2 m de profondeur ce sont les graviers qui composent la fraction massique la plus importante, 57 %. La fraction argileuse (< 2 µm) de l'échantillon FAN-02-D6 compose 2,1 % de l'échantillon total (Tableau 6).

Fraction	Gros graviers	Petit graviers	Sable grossier	Sable fin	Limon	Perte (% pds)
Diamètre des grains	d > 8 mm (% pds)	8 mm > d > 2 mm (% pds)	2 mm > d > 500 µm (% pds)	500 µm > d > 63 µm (% pds)	63 µm > d (% pds)	
FAN-02-D1	23	21	28	25	3	1
FAN-02-D2	11	19	23	44	2	1
FAN-02-D4	16	28	38	15	2	1
FAN-02-D6	27	30	21	18	3	1

Tableau 5 : Tableau des pourcentages massiques (% pds) composant les échantillons prélevés À Fanay, site A, Tranchée1. FAN-02-D1 correspond au technosol hétérogène de l'horizon Ah. FAN-02-D2 correspond à l'arène sablo-graveleuse orangée prélevée dans l'horizon B orange. FAN-02-D4 et FAN-02-D6 correspondent à l'arène sablo-graveleuse verte prélevée dans l'horizon B vert, respectivement à 1 m et 2 m de profondeur.

Site	Echantillon	Fraction argileuse (< 2 µm) % pds
Fanay site A Tranchée #1	FAN-02-D6	2,1
Fanay site A Tranchée #2	FAN-02-C2	0,6
	FAN-02-C4	0,4
Fanay site B	FAN-05-03C	4,3
	FAN-05-05	2,7
	FAN-05-07	0,6
	FAN-05-08	4,7
	FAN-05-09	0,9
Pény site A profil X	PEN-04-A-14	1,2
Pény site A profil Z	PEN-04-A-29	0,8
Pény Tarière 1	PEN-TAR-1-A	10,0
Pény Tarière 2	PEN-TAR-2-C	5,6

Tableau 6 : Tableau des pourcentages massiques (% pds) composant les fractions argileuses des échantillons.

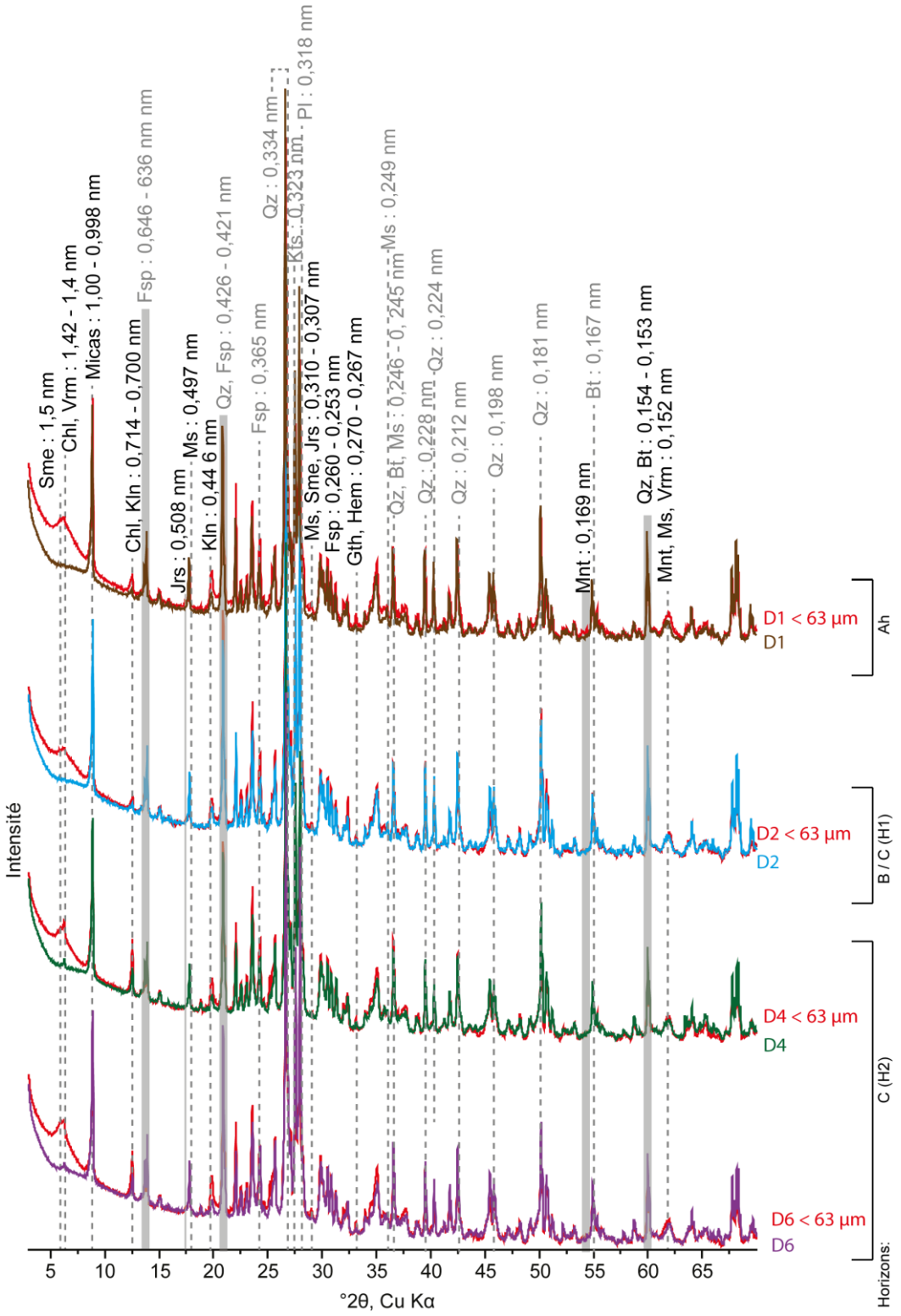


Figure 28 : Diffractogrammes des échantillons totaux associés aux fractions limoneuses (<63µm) des échantillons représentatifs des horizons du profil de la tranchée #1, site A de Fanay. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par FAN-02-.

Les échantillons totaux contiennent les minéraux de la paragénèse initiale des leucogranites de Saint-Sylvestre : quartz, feldspath plagioclase, feldspath potassique, muscovite et biotite, ainsi que des minéraux argileux, de la jarosite et des oxydes de fer, goethite et/ou hématite (Figure 28 et Figure 29). Les intensités relatives des pics des minéraux primaires ne changent pas de façon significative d'un horizon à un autre, ces intensités sont utilisées pour en déduire les proportions relatives des minéraux répertoriés Tableau 7.

La proportion relative de minéraux argileux (smectite, de chlorite et/ou vermiculite et de kaolinite) augmente dans les différentes fractions limoneuses (< 63 µm) du sommet vers la base du profil (Figure 28 et Figure 29).

La smectite et la vermiculite (minéraux argileux gonflants), la chlorite et la kaolinite sont identifiées dans la fraction argileuse de FAN-02-D6 (horizon C) (Figure 30). Le pic à 1,45 nm du dépôt orienté naturel qui se déplace à 1,69 nm après imprégnation à l'EG[44] témoigne de la présence des minéraux argileux gonflants. L'apparition d'un pic à 0,848 nm après imprégnation à l'EG est une harmonique de la smectite, elle n'est visible que lorsqu'il y a beaucoup de smectite. Un pic persistant à 1,39 nm après imprégnation à l'EG indique la présence de chlorite. L'augmentation du pic à 0,998 nm et le pic à 0,959 nm après chauffage, confirme la présence de smectite/vermiculite. La chlorite, déjà identifiée, présente un second pic à 0,705 nm et la kaolinite est identifiée grâce au pic à 0,714 nm qui reste à la même position après imprégnation à l'EG et disparait après chauffage à 550°C.

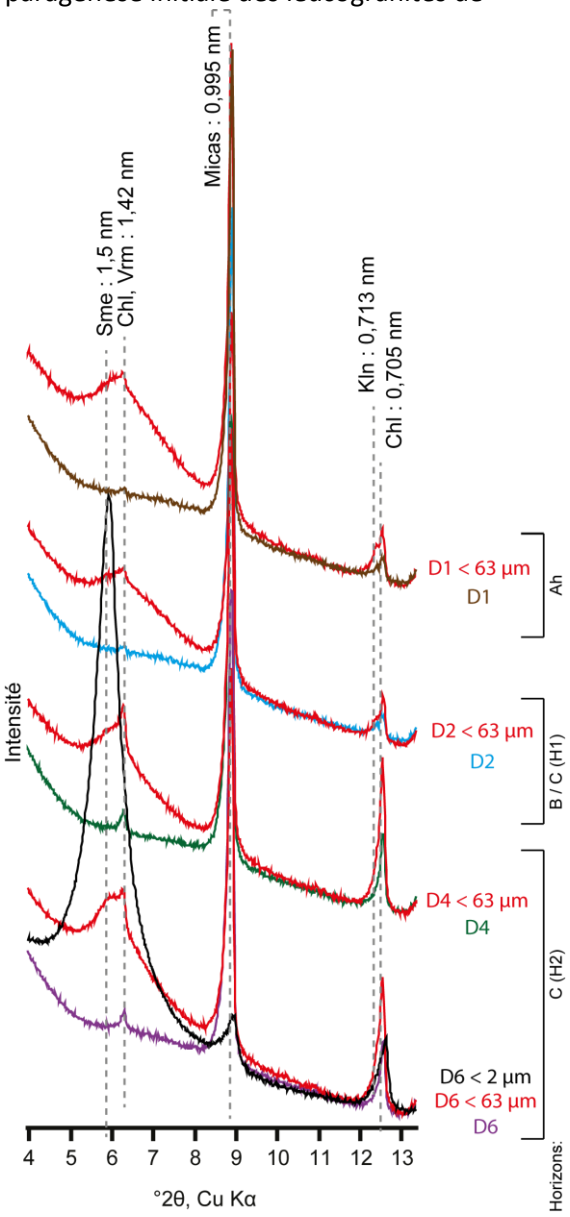


Figure 29 : Zoom sur les petits angles pour l'identification des minéraux argileux dans le profil de la tranchée #1, site A de Fanay. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par FAN-02-.

[44] EG : Ethylène Glycol

Le type de minéraux argileux, dont les smectites, (di- ou tri- octaédrique) est identifié dans les diffractogrammes de poudre

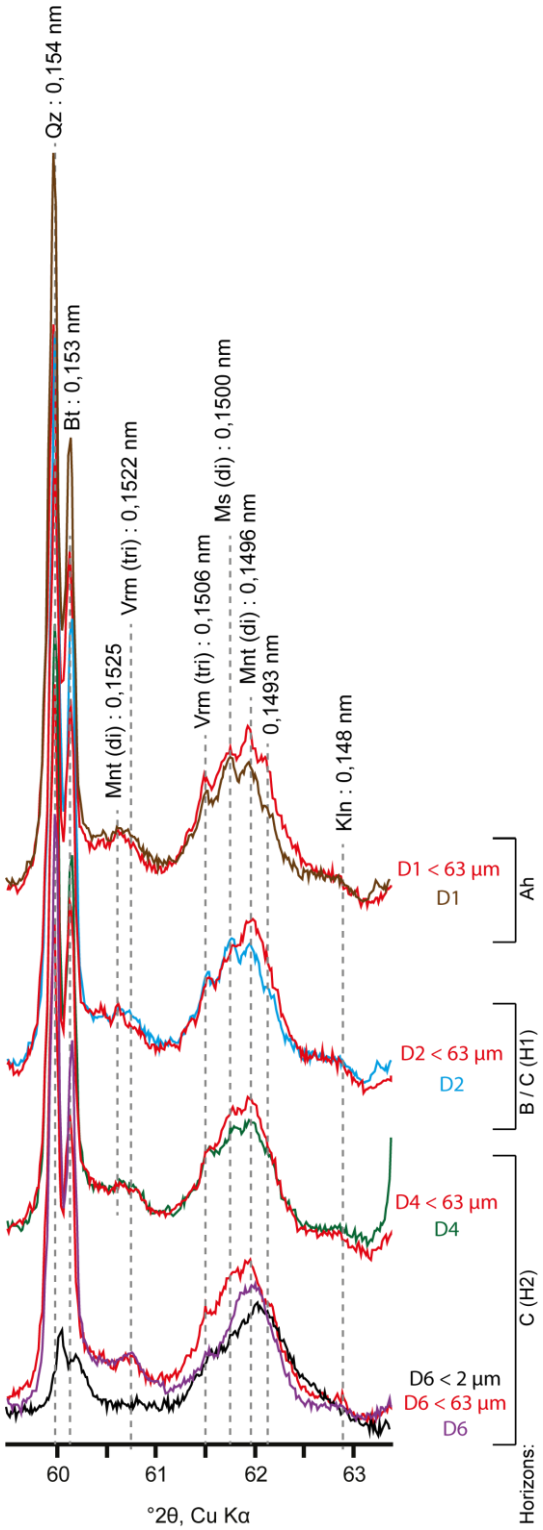


Figure 31 : Zoom sur les grands angles des échantillons du profil de la tranchée #1, site A de Fanay. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par FAN-02-.

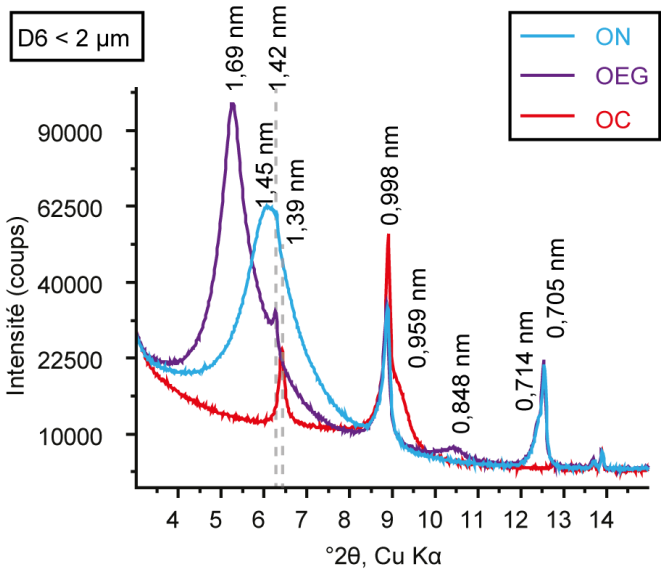


Figure 30 : Diffractogrammes des dépôts orientés de la fraction argileuse : naturelle (ON), imprégnée dans l'éthylène glycol (OEG) et chauffée à 550°C (OC). Echantillon FAN-02-D6, horizon B vert sablo-graveleux à 2 m de profondeur, du profil de Fanay haut, Tranchée #1, site A.

désorientées, dans la région des grands angles, comprise entre 60 et 63°2θ. Le quartz et la biotite sont respectivement identifiés par les pics fins et distincts d'indice (211) à 0,154 nm et (060) à 0,153 nm (Figure 31). Dans le domaine de la bande dite 06,33 les raies 060 peuvent être identifiées, particulièrement dans les échantillons totaux contenant des mélanges de minéraux argileux. Un maximum d'intensité donnant une information moyenne sur le type dioctaédrique de ces minéraux est visible à 0,150 nm. En particulier dans le cas de l'échantillon le plus riche en smectite FAN-02-D6 dont le pic à 0,1496 nm plus important dans la fraction < 2 µm atteste de la présence de smectite dioctaédrique de type montmorillonite.

Les oxydes de fer goethite/hématite sont identifiés par les pics de faible intensité à 0,269 et 0,270 nm (Figure 32), les diffractogrammes ne sont pas discriminant quant à leur nature goethite ou hématite. Un récapitulatif des pics caractéristiques de ces oxydes de fer et des recouvrements

possibles par les pics secondaires d'autres minéraux est présenté Tableau 8. Tous les pics secondaires des oxydes de fer sont recouverts par des pics secondaires de minéraux identifiés dans les diffractogrammes. Dans tous les horizons ces pics, autour de 0,270 nm, sont plus intenses dans les diffractogrammes de la fraction limoneuse. Les oxydes de fer ont donc une taille comprise entre 2 et 63 µm.

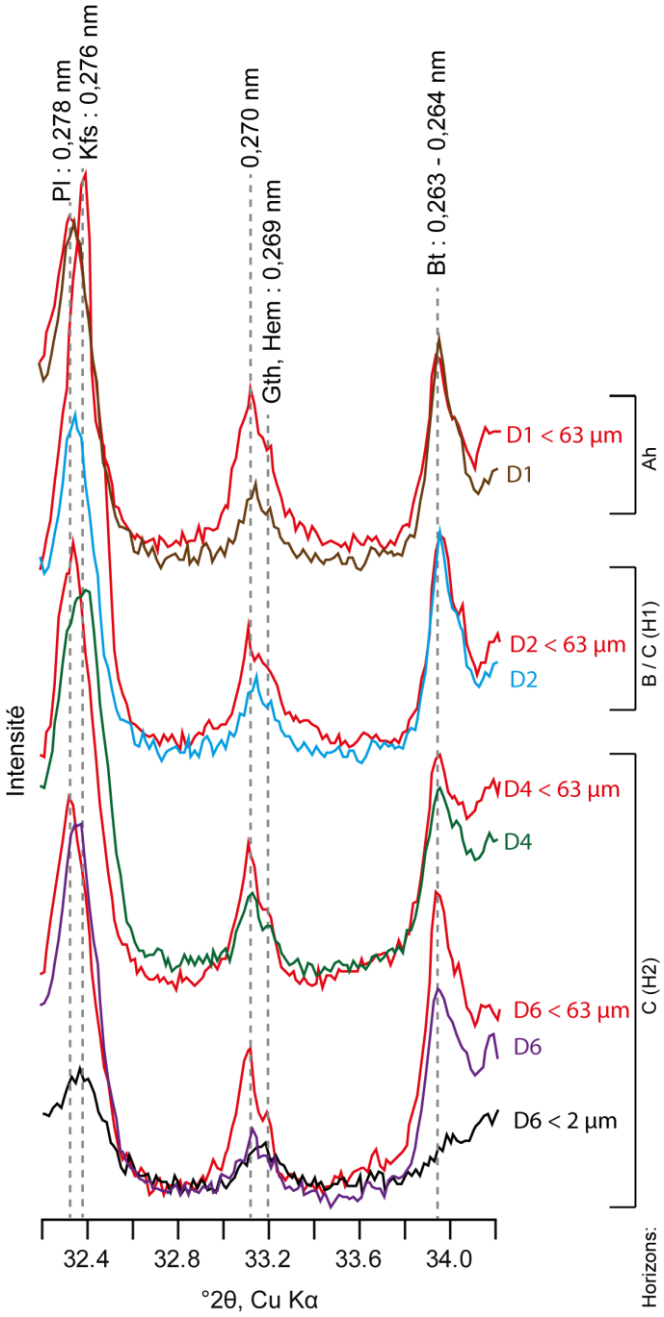


Figure 32 : Zoom sur la zone d'intérêt pour l'identification des oxydes de Fe dans le profil de la tranchée #1, site A de Fanay. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par FAN-02-.

La jarosite, sulfate hydraté de fer et de potassium est identifiée par trois pics de faible intensité d'indices (113) à 0,307 nm, (021) à 0,310 nm et (012) à 0,508 nm (Figure 33). Les trois horizons contiennent de la jarosite dans leur fraction limoneuse, sauf la partie supérieure de l'horizon B vert (FAN-02-D4).

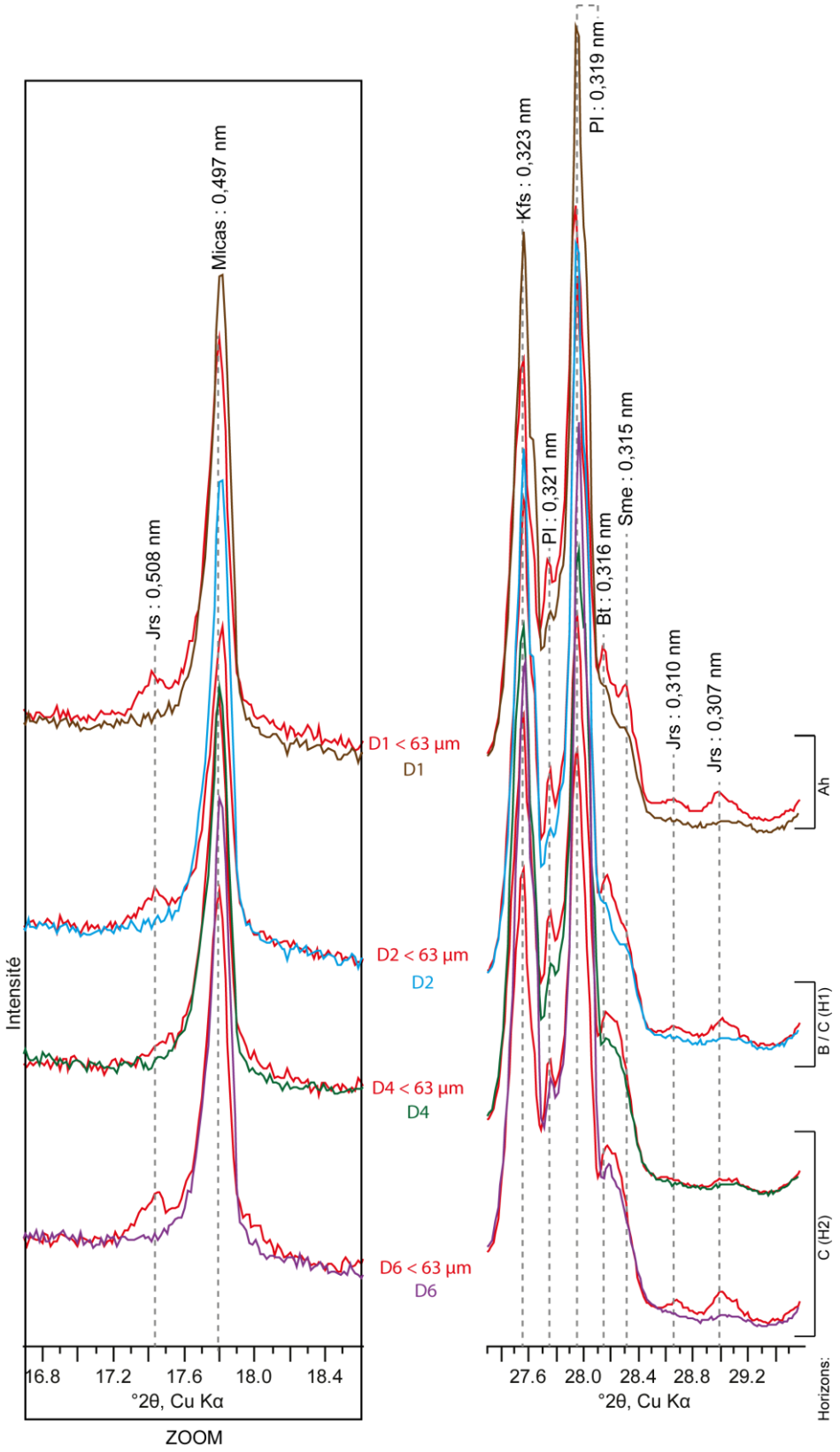


Figure 33 : Zoom sur les zones d'intérêts pour l'identification de jarosite dans le profil de la tranchée #1, site A de Fanay. Au centre des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par FAN-02-.

Le technosol de bas de verse remaniée (tranchée #2)

Oxydes de Fe				Recouvrements			
Minéral	**Pic (nm)**	**Indices (hkl)**	**Intensité (%)**	**Minéral**	**Pic (nm)**	**Indices (hk), (hkl) ou (hkil)**	**Intensité (%)**
Hématite	0,269	(104)	100	Goethite	0,269	(130)	30
	0,251	(110)	75	Muscovite	0,250	(0,0,0,12)	11
	0,169	(116)	45	Montmorillonite	0,169	(15) (24) (31)	5
				Muscovite	0,169	(029) (131) (227)	15
				Vermiculite	0,167	(2,0,12)	20
	0,367	(012)	35	Feldspath K	0,365	(131)	11
Goethite	0,418	(110)	100	Feldspath K	0,421	(201)	51
	0,269	(130)	30	Hématite	0,269	(104)	100
	0,245	(111)	25	Muscovite	0,245	(1124)	7
				Biotite	0,243	(13$\bar{2}$) (201)	15

Tableau 7 : Récapitulatif des valeurs de pics pour les oxydes de Fe et des recouvrements par d'autres minéraux. Les valeurs reportées proviennent de *Brindley and Brown*.

Le profil de la tranchée #2 du site A est constitué de 4 horizons (cf. **Chapitre 3**). Le récapitulatif des descriptions et des proportions de minéraux est disponible Tableau 9. Au-dessus de l'horizon superficiel Ah un bloc de 40 cm de diagonale rougeâtre, microgrenu est échantillonné. Ce bloc consolidé et altéré, a été coupé en trois suivant un gradient de taches jaunâtres présentes dans la masse et en patine sur la partie externe de l'échantillon. Les échantillons FAN-02-C1A, FAN-02-C1B et FAN-02-C1C permettront de rechercher l'origine de ce gradient jaune. L'échantillon FAN-02-C1C correspond à la partie la plus jaune. Trois échantillons ont été prélevés dans l'horizon humifère Ah, FAN-02-C2, FAN-02-C3 et FAN-02-C4. Ce sont des échantillons brun humifères sablo-argileux riches en racines. FAN-02-C2 correspond à la partie supérieure de l'horizon Ah. FAN-02-C3 est prélevé sous la roche FAN-02-C1C, à 20 cm de FAN-02-C2. Enfin FAN-02-C4 est prélevé dans la partie inférieure de l'horizon Ah, de 5 à 10 cm sous la surface. Sous Ah deux échantillons, FAN-02-C5 et FAN-02-C6, ont été prélevés dans l'horizon supérieur de type B, riche en racines, H1. L'échantillon FAN-02-C5 est un sol brun sablo-argileux consolidé en petits blocs décimétriques pulvérulents, prélevé entre 30 et 40 cm de profondeur. FAN-02-C6 est un sol brun sablo-argileux riche en racines millimétriques prélevé entre 40 et 50 cm de profondeur, le long d'une racine large de 10 cm de diamètre qui traverse le profil verticalement sur 90 cm. En dessous dans l'horizon profond de sol brun de type B, FAN-02-C7 est prélevé, c'est un échantillon de sol brun sablo-argileux à 80 cm de profondeur. Dans ce profil les proportions des fractions granulométriques sont conservées dans les différents horizons avec une majorité de sable fin et une fraction limoneuse de 10 % en moyenne. Seul l'échantillon FAN-02-C2 se distingue par une fraction graveleuse légèrement plus importante que les autres. Les fractions argileuses de ces échantillons de sol composent en moyenne 0,5 % de la fraction massique de l'échantillon total (Tableau 6).

Dans ce profil certains des échantillons de surface ont déjà été décrits dans le **Chapitre 4** : l'échantillon de roche divisé en trois FAN-02-C1A, FAN-02-C1B et FAN-02-C1C et des échantillons de technosols de l'horizon humifère du profil, FAN-02-C2 et FAN-02-C3. Ces échantillons ne sont pas exclus de la description minéralogique détaillée de cette partie.

Tous les échantillons de ce profil contiennent les minéraux hérités de la paragénèse initiale : quartz, feldspath plagioclase, feldspath potassique, muscovite et biotite), sauf les trois parties de la roche, FAN-02-C1A, FAN-02-C1B et FAN-02-C1C, qui ne contiennent pas de plagioclase (**Annexe 5.1 et 5.3**). Les pics des minéraux argileux dans les trois parties de la roche mettent en évidence un gradient de concentration, plus forte dans la partie FAN-02-C1C (Figure 34). Les pics des minéraux primaires et de jarosite (Figure 36) sont d'intensités équivalentes dans les trois parties de la roche.

Les minéraux primaires sont en proportions relatives équivalentes dans les échantillons de technosol de type Ah et B, sauf FAN-02-C2. FAN-02-C2 présente des intensités de pics deux fois plus importantes pour les micas et les feldspaths (**Annexe 5.2 et 5.3**). La gibbsite, à 0,482 nm, est présente dans tous les diffractogrammes des échantillons totaux du profil de technosol, à l'exception de l'échantillon FAN-02-C2, partie supérieure de l'horizon Ah (**Annexe 5.2 et** Figure 35).

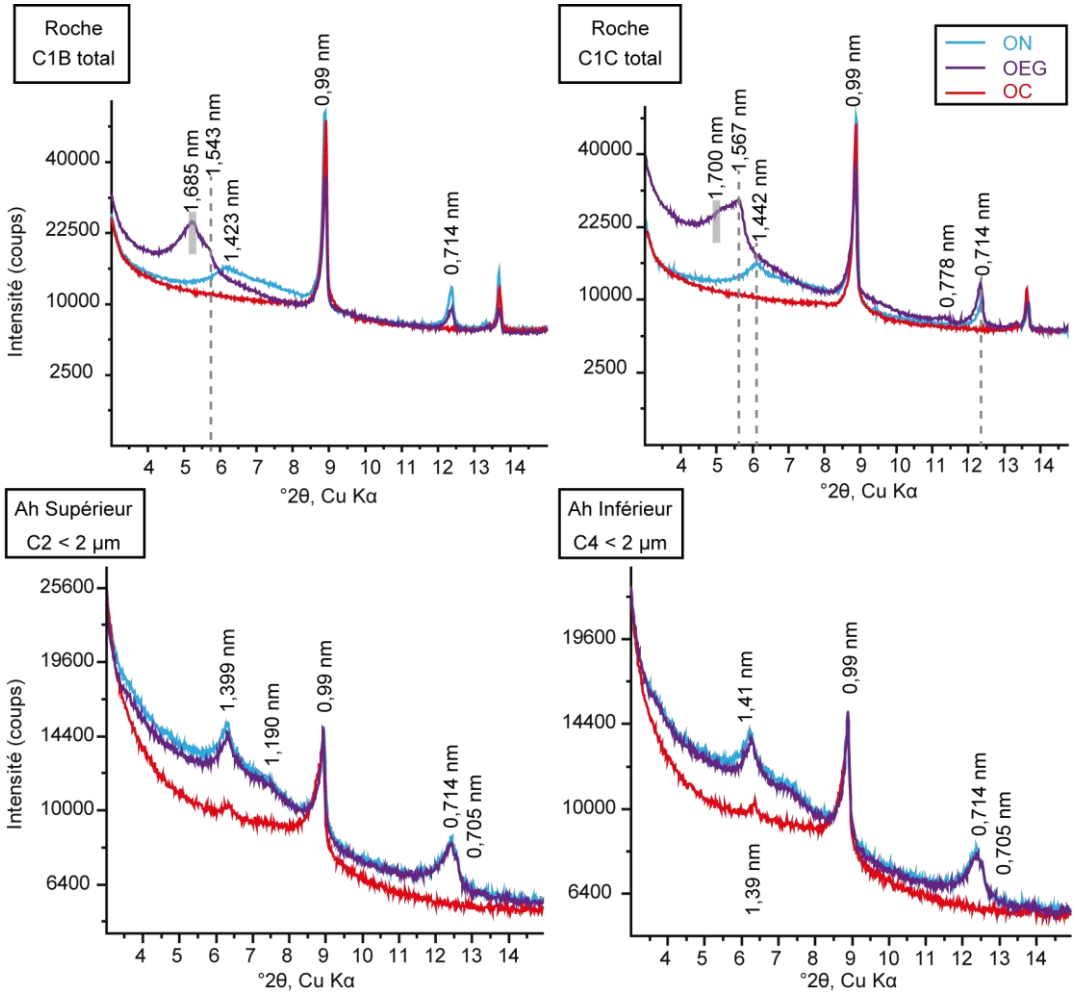


Figure 34 : Diffractogrammes des échantillons totaux de roches orientés, orientés et imprégnés dans l'éthylène glycol et orientés et chauffés, des échantillons FAN-02-C1B et FAN-02-C1C. Diffractogrammes des fractions argileuses orientées, orientées et imprégnées dans l'éthylène glycol et orientées et chauffées, des échantillons FAN-02-C2 et FAN-02-C4.

La smectite est identifiée dans la roche aux petits angles (**Annexe 5.3)** dans les morceaux de roches FAN-02-C1B et FAN-02-C1C qui se distinguent avec des pics à 1,40 nm larges et arrondis, contrairement aux pics plus fins à 1,40 nm du morceau FAN-02-C1A et des échantillons FAN-02-C3 à FAN-02-C7. Les pics des minéraux argileux dans l'échantillon de surface FAN-02-C2 sont très faibles.

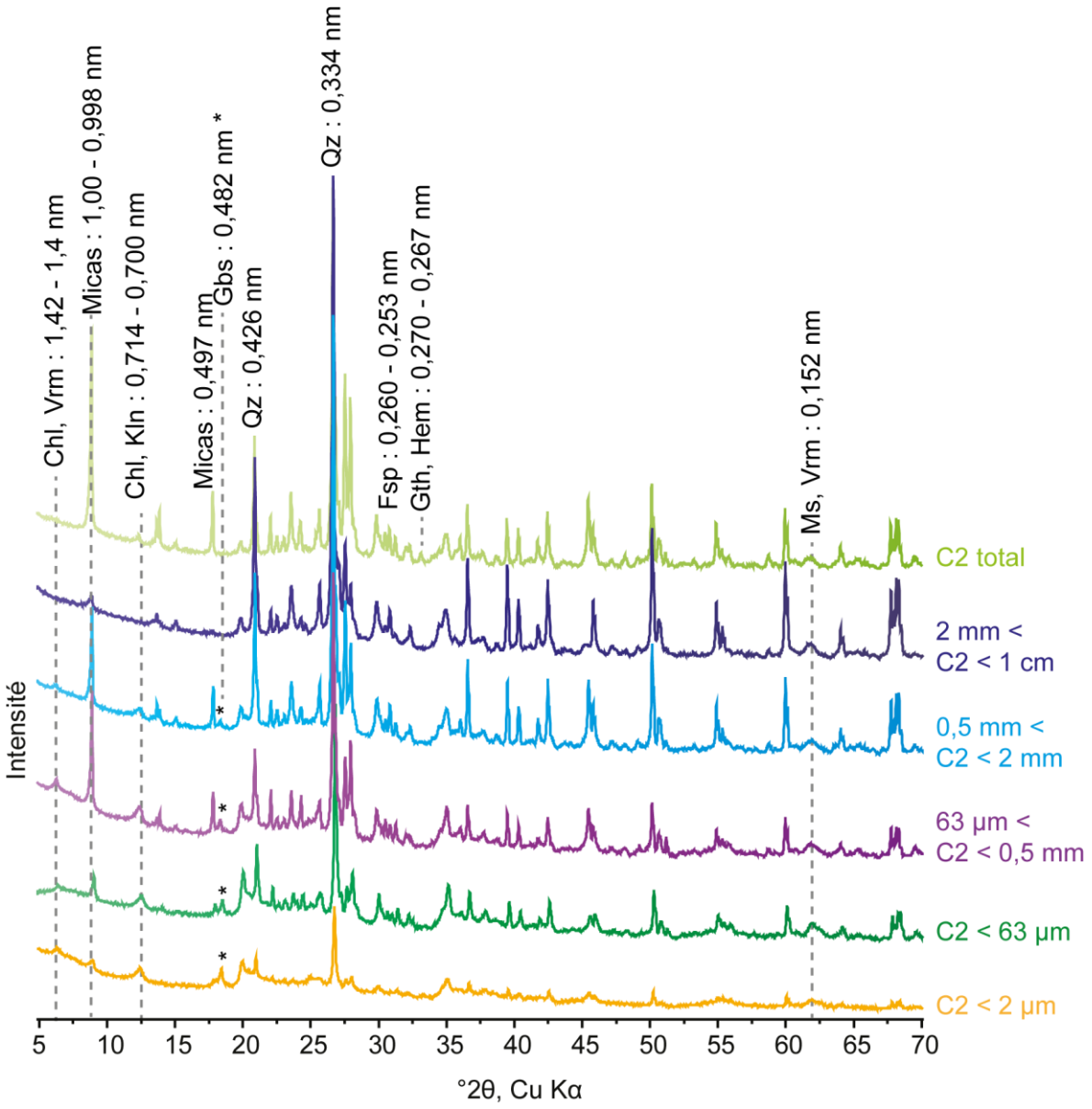


Figure 35 : Diffractogrammes des différentes fractions granulométriques séparées dans l'échantillon FAN-02-C2, horizon Ah supérieur (tranchée #2 du site A de Fanay).

La smectite, la vermiculite, des minéraux argileux interstratifiés et la kaolinite sont présents dans les deux parties de la roche FAN-02-C1C et FAN-02-C1B (Figure 34). La smectite est identifiée par le pic à 1,42 nm qui se déplace à 1,7 nm après imprégnation à l'EG et 0,99 nm

après chauffage à 550°C. La vermiculite est mise en évidence par le pic à 1,42 nm qui se déplace à 1,54 nm après imprégnation à l'EG et à 0,99 nm après chauffage. L'apparition du pic de très faible intensité à 0,78 nm après imprégnation à l'EG dans l'échantillon FAN-02-C1C, est caractéristique d'un interstratifié de type chlorite-smectite. Enfin le pic à 0,714 nm est celui de la kaolinite qui disparait après chauffage.

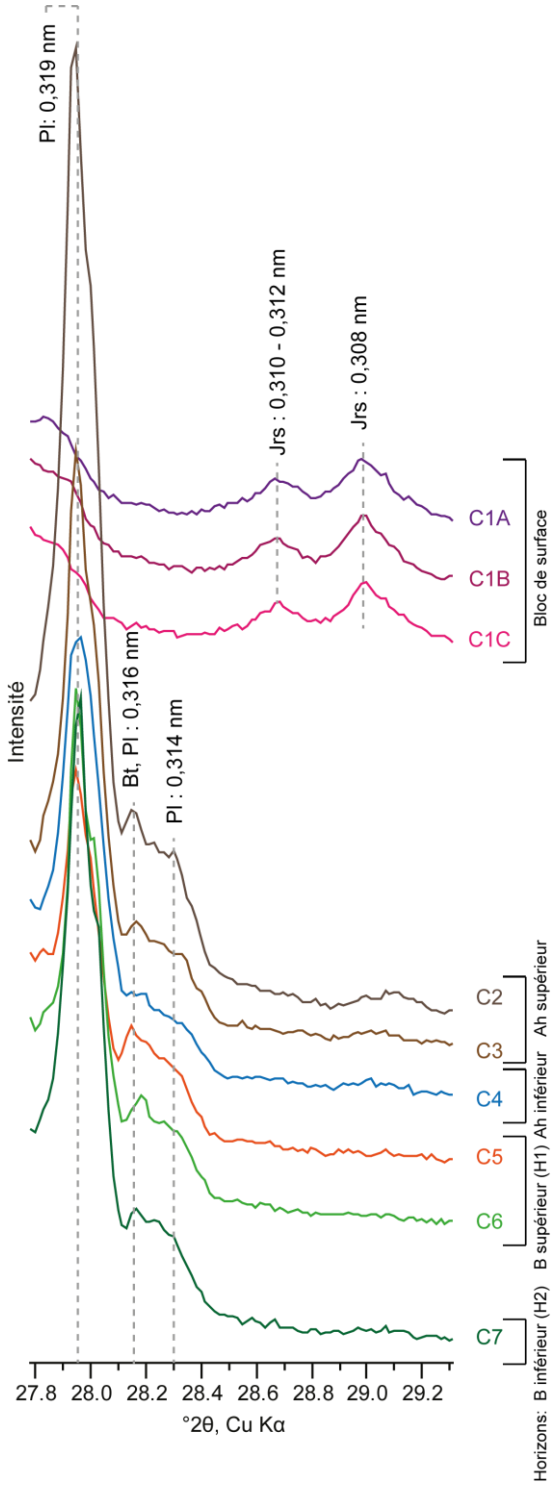


Figure 36 : Zoom sur la zone d'intérêt pour l'identification de la jarosite des diffractogrammes des échantillons totaux. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont indiqués à droite des diffractogrammes.

La vermiculite, la chlorite et la kaolinite sont identifiées dans les fractions argileuses des échantillons C2 et C4 de l'horizon Ah. Les pics à 1,4 nm et 1,2 nm (qui se déplacent après chauffage vers 0,99 nm) correspondent à la vermiculite, le pic de faible intensité qui persiste à 1,4 nm après chauffage indique la présence de chlorite. Enfin le pic à 0,714 nm qui disparait après chauffage indique la présence de kaolinite. Les deux échantillons de cet horizon Ah contiennent les mêmes minéraux argileux. La smectite trioctaédrique est identifiée aux grands angles dans les trois parties de la roche de surface (**Annexe 5.4**) par le recouvrement entre les pics du quartz et de la biotite, entre 0,156 et 0,153 nm, bien distincts dans les autres échantillons. La smectite est absente des horizons Ah et B du technosol, la superposition des pics de vermiculite trioctaédrique et de muscovite dioctaédrique créé un large pic similaire à celui de la smectite dioctaédrique.

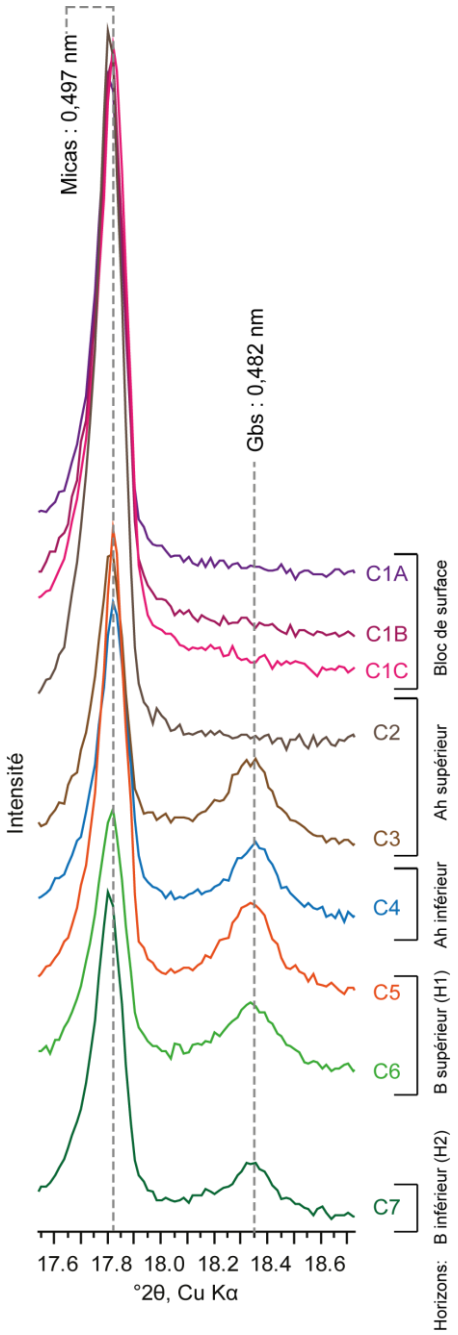


Figure 37 : Zoom sur les diffractogrammes du profil de la tranchée 2 sur la zone d'intérêt pour l'identification de la gibbsite. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont indiqués à droite des diffractogrammes.

Les séparations granulométriques des échantillons FAN-02-C2 et FAN-02-C4 permettent d'observer les changements en minéralogie associés aux différentes tailles de grains (Figure 35 et **Annexe 5.5**). La gibbsite, qui n'était pas visible dans l'échantillon total FAN-02-C2, est présente dans les fractions les plus fines (Figure 37). La comparaison des diffractogrammes des séparations granulométriques des parties supérieures et inférieures de Ah (FAN-02-C2 et FAN-02-C4) met en évidence des proportions relatives de gibbsite et de minéraux argileux plus importantes dans les fractions les plus fines et une diminution des minéraux primaires pour l'ensemble de cet horizon humifère.

Les oxydes de fer (goethite et/ou hématite) sont présents dans la roche (FAN-02-C1A, FAN-02-C1B et FAN-02-C1C) et dans l'échantillon FAN-02-C2 mais pas dans les autres échantillons de ce profil de technosol (Figure 38). Les séparations granulométriques de FAN-02-C2 montrent que les fractions les plus fines ne contiennent pas d'oxydes de fer.

La pyrite est identifiée dans les trois parties du bloc de surface, la proportion relative est plus importante dans la partie FAN-02-C1C.

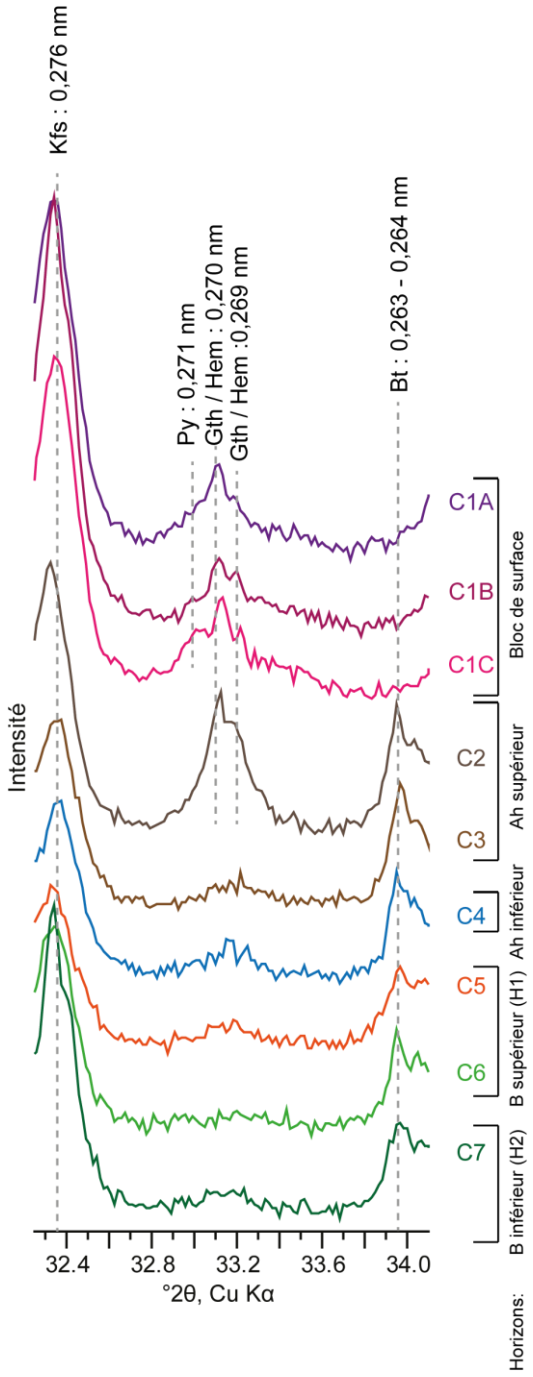


Figure 38 : Zoom sur les diffractogrammes du profil de la tranchée 2 sur la zone d'intérêt pour l'identification des oxydes de Fe. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont indiqués à droite des diffractogrammes.

5.1.1.2 Le pied de la verse remaniée, site B

La verse du bas est composée de 5 horizons distincts (**Chapitre 3**). Le récapitulatif des descriptions et des proportions de minéraux est disponible Tableau 10. L'horizon superficiel est un horizon humifère peu épais qui n'a pas fait l'objet d'une analyse détaillée. Cet horizon humifère supporte une épaisse végétation de ronces, il est essentiellement composé de matière organique non dégradée. De la surface vers la profondeur plusieurs échantillons ont fait l'objet d'une analyse minéralogique. FAN-05-09 est l'arène sablo-graveleuse marron-grise de l'horizon de stériles de type C, prélevée entre 5 et 10 cm de profondeur. FAN-05-09A est un bloc de granite gris frais à grains millimétriques, prélevé dans cet horizon de type C, à 10 cm de profondeur. FAN-05-08 est prélevé dans l'horizon illuvial H0, à 20 cm de profondeur sur 25 cm de large car l'horizon est très fin (entre 1 et 5 cm d'épaisseur). Il s'agit d'un échantillon sablo-argileux de granulométrie très fine, rouge-orangé. FAN-05-07 est un échantillon de sol marron-beige de granulométrie fine, sablo-argileuse, représentatif de l'horizon H1, de type B, il est prélevé entre 50 et 70 cm de profondeur. FAN-05-05, prélevé entre 90 et 100 cm de profondeur est un échantillon sablo-argileux de sol marron-ocre, parsemé de dépôts rouge-orangé diffus, il est représentatif de l'horizon H2, de type B également. Dans l'horizon B profond (H2), FAN-05-03C constitue l'auréole d'altération d'un bloc altéré à cœur, elle forme une tache grise de 15 cm de long et 10 à 2 cm de large. FAN-05-03C est sablo-graveleux cernée d'un front d'oxydation orangé. Ce front d'oxydation est également échantillonné, il s'agit de l'échantillon FAN-05-03B. FAN-05-04 est le bloc de granite jaunâtre microgrenu altéré à cœur il est prélevé au centre de l'auréole d'altération. Cet ensemble se situe à 1 m de profondeur. Des passées rouge et beige se distinguent du reste de l'horizon B profond. Dans les passées rouges l'échantillon FAN-05-02 est prélevé. FAN-05-02 (**Annexe 5.6a**) contient des plaquettes noires centimétriques indurées, FAN-05-02C (**Annexe 5.6b**), séparées de l'échantillon total elles font l'objet d'une analyse spécifique.

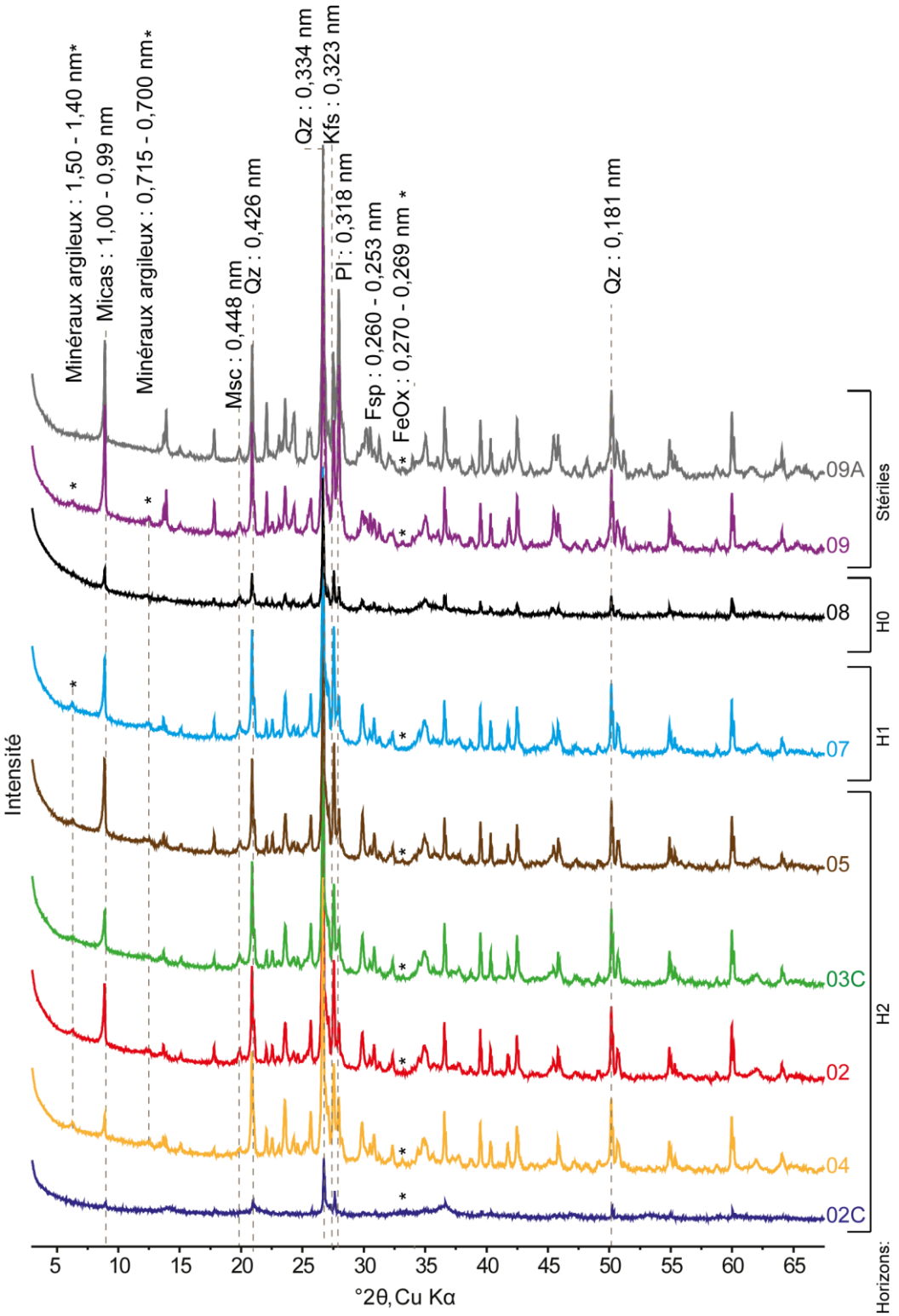


Figure 39 : Diffractogrammes des horizons du profil de technosol du pied de verse remaniée de Fanay (site B). Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-05- sont indiqués à droite des diffractogrammes. 09A est un échantillon de roche dans l'horizon de stériles. 09 est l'arène de l'horizon de stériles. 03C est l'auréole d'altération d'un bloc (patch gris) dans l'horizon H2. Le bloc altéré à cœur au sein du patch gris dans l'horizon H2 est 04 et les plaquettes noires extraites des passé rouges dans l'horizon H2 sont 02-C.

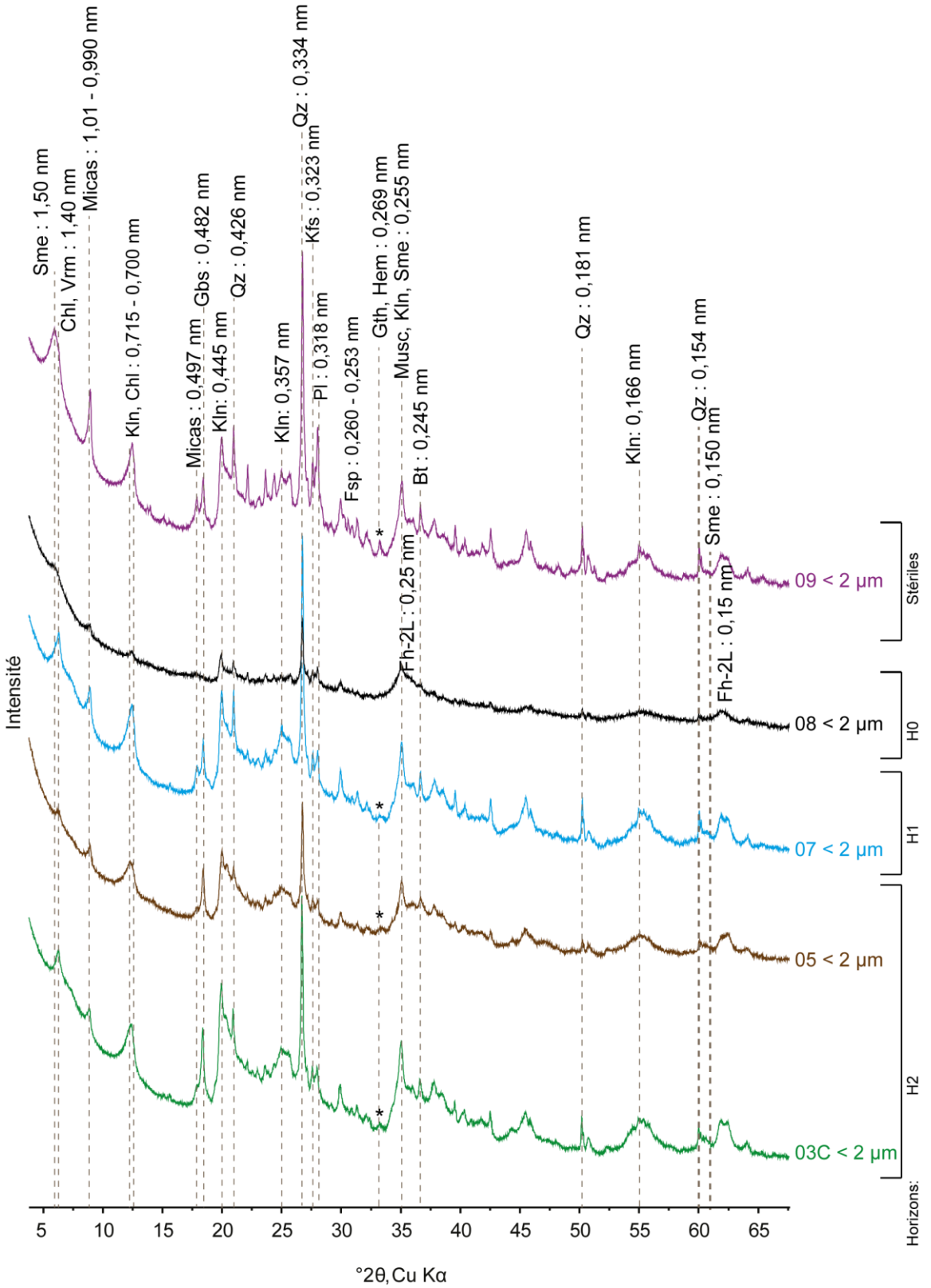


Figure 40 : Diffractogrammes de la fraction argileuse dans les horizons du profil de technosol du pied de verse remaniée de Fanay (site B). Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-05- sont indiqués à droite des diffractogrammes. 03C est l'auréole d'altération du bloc (patch gris) dans l'horizon H2.

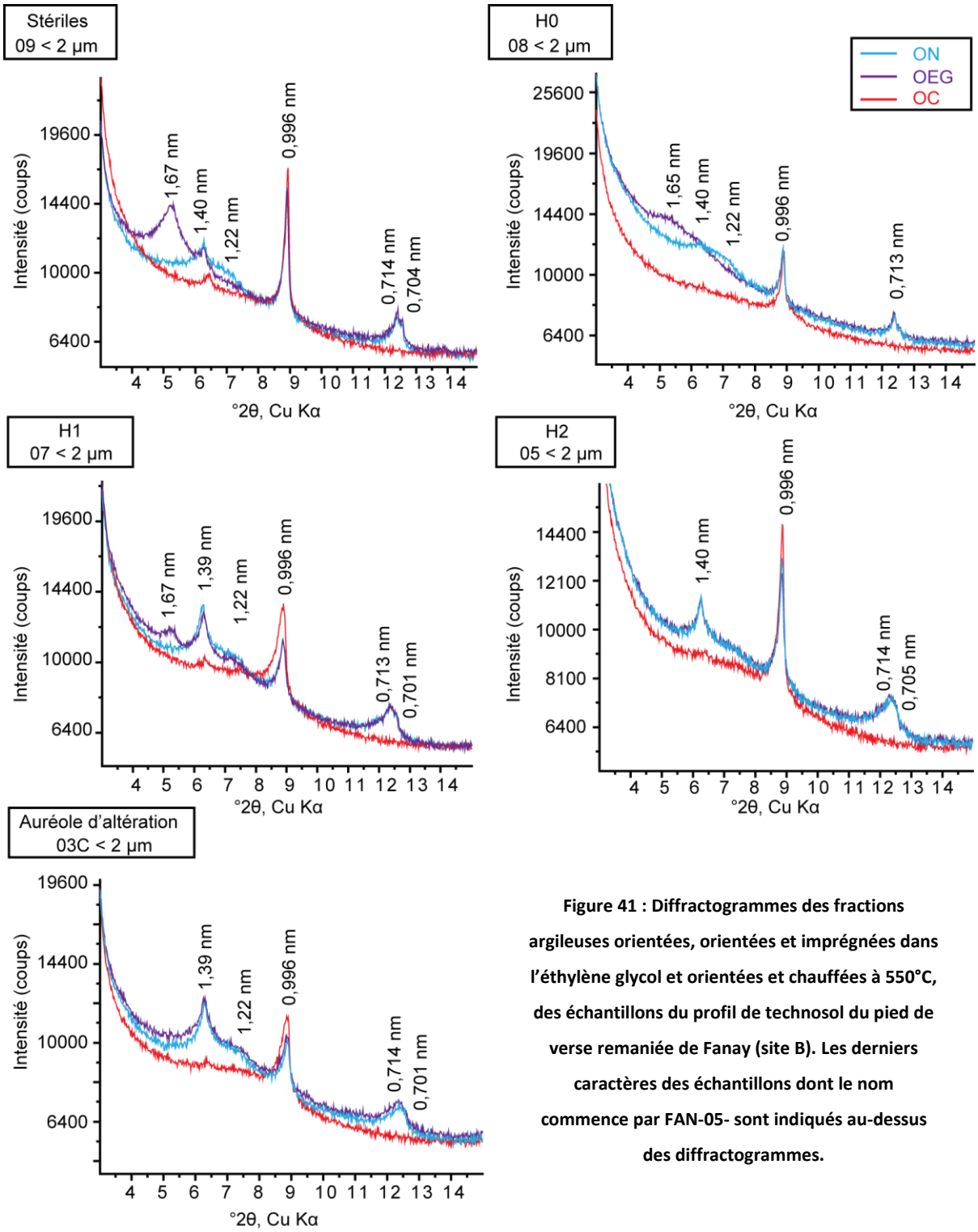


Figure 41 : Diffractogrammes des fractions argileuses orientées, orientées et imprégnées dans l'éthylène glycol et orientées et chauffées à 550°C, des échantillons du profil de technosol du pied de verse remaniée de Fanay (site B). Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-05- sont indiqués au-dessus des diffractogrammes.

Un bloc de granite jaunâtre microgrenu, FAN-05-02A, est prélevé dans ces passées rouge. Cette roche ressemble à FAN-05-04 mais elle semble moins altérée. Enfin les passées beiges de H2 sont représentées par l'échantillon FAN-05-06A. Dans ce profil certains des échantillons de surface ont fait l'objet d'analyses dans le **Chapitre 4**, il s'agit de l'échantillon de roche

granitique, FAN-05-09A, et de l'arène de l'horizon de type C, FAN-05-09. Ces échantillons sont inclus dans la description minéralogique détaillée de cette partie.

Tous les horizons de ce profil, à part l'horizon illuvial H0 (FAN-05-08), sont composés des minéraux hérités de la paragénèse initiale du massif granitique : quartz, feldspath plagioclase, feldspath potassique, muscovite et biotite (Figure 39). Le quartz et les feldspaths plagioclases et potassique sont présent dans tous les échantillons, les pics correspondants sont moins intense dans l'horizon illuvial (FAN-05-08) et dans les plaquettes noires de l'horizon B profond (FAN-05-02C). La proportion relative des micas, biotite et muscovite, est plus importante dans les échantillons de l'horizon de type C (FAN-05-09 et FAN-05-09A), les horizons B supérieur et B profond en contiennent en proportion légèrement inférieure, l'horizon illuvial en contient encore moins et dans les plaquettes noires (FAN-05-02C) les pics des micas sont quasiment invisibles. Les pics correspondants aux minéraux argileux sont faibles et visibles dans tous les échantillons sauf l'horizon illuvial H0 et les plaquettes noires indurées (FAN-05-02C). Les oxydes de fer, goethite/hématite sont présents dans tous les échantillons sauf l'échantillon de l'horizon illuvial (FAN-05-08).

Les fractions argileuses (< 2 µm) composent 0,9 % de la fraction massique de l'horizon de type C (FAN-05-09), 4,7 % de l'horizon illuvial (FAN-05-08), 0,6 % de l'horizon B supérieur et 2,7 % de l'horizon B profond (Tableau 6). Dans les fractions argileuses, les minéraux hérités de la paragénèse initiale du massif granitique : quartz, feldspath plagioclase, feldspath potassique, muscovite et biotite sont présents, les pics sont moins intenses que dans l'échantillon total. La smectite, la vermiculite, la chlorite et la kaolinite sont présentes dans tous les échantillons, bien que les pics soient très faibles dans l'échantillon FAN-05-08 de l'horizon H0 (Figure 40 et **Annexe 5.7**). La gibbsite (à 0,482 nm) quasiment invisible dans l'échantillon total, et les oxydes de fer (0,269 nm) sont présents dans les fractions argileuses de tous les horizons sauf l'horizon illuvial H0 (Figure 40). La smectite est suspectée par le pic large à 1,50 nm dans les fractions argileuses de l'horizon de type C (FAN-05-09), l'arène de l'horizon de stériles, et dans l'horizon illuvial (FAN-05-08) (Figure 40 et **Annexe 5.7**).

La présence de smectite (Figure 41), est confirmée dans l'horizon de type C (échantillon FAN-05-09), le dépôt illuvial H0 (échantillon FAN-05-08) et dans l'horizon de type B supérieur (H1, échantillon FAN-05-07). La kaolinite est présente dans tous les horizons comme en témoigne le pic à 0,714 nm qui ne bouge pas après imprégnation à l'EG, mais disparait après chauffage. La chlorite est présente avec un pic de très faible intensité, dans l'horizon de type C, les horizons de type B (H1 et H2) et l'auréole d'altération du bloc altéré à cœur (FAN-05-03C) dans l'horizon B profond : elle est mise en évidence par le faible pic persistant à 1,40 nm. La vermiculite est présente dans tous les horizons sauf le dépôt illuvial H0. Elle est identifiée par les indices (002) à 1,42 nm et/ou (002) à 1,22 nm, qui ne sont plus visibles après chauffage à 550°C, alors que le pic à 0,99 nm augmente.

Dans la région des grands angles la présence de quartz, biotite et muscovite est à l'origine de pics secondaires, dans la région comprise entre 0,154 et 0,149 nm, qui se superposent au (060) de la smectite. Les pics fins et distincts du quartz, à 0,154 nm, et de la biotite, à 0,153 nm, et la présence d'un large pic dans la région comprise entre 0,1505 et 0,1495 nm permet d'affirmer que dans les horizons qui contiennent de la smectite il s'agit de smectite dioctaédrique, probablement de la montmorillonite. Dans les fractions argileuses les pics des minéraux primaires, quartz et biotite, diminuent fortement. Les pics qui se superposent entre 0,1506 et 0,1496 nm sont moins visibles et laissent place à un large pic centré autour de 0,150 nm. Un

large pic à 0,148 nm, caractéristique de la kaolinite, apparait dans les fractions argileuses de tous les échantillons.

Les oxydes de fer (**Annexe 5.8**) sont présents dans tous les horizons sauf l'horizon illuvial H0. L'horizon de stériles est le plus riche en oxydes de fer. Le pic de faible intensité à 0,269 nm, caractéristique des oxydes de fer, ne permet pas d'identifier leur nature, goethite ou hématite (Tableau 7). Les proportions relatives des oxydes de fer sont les mêmes dans l'échantillon total et dans la fraction argileuse.

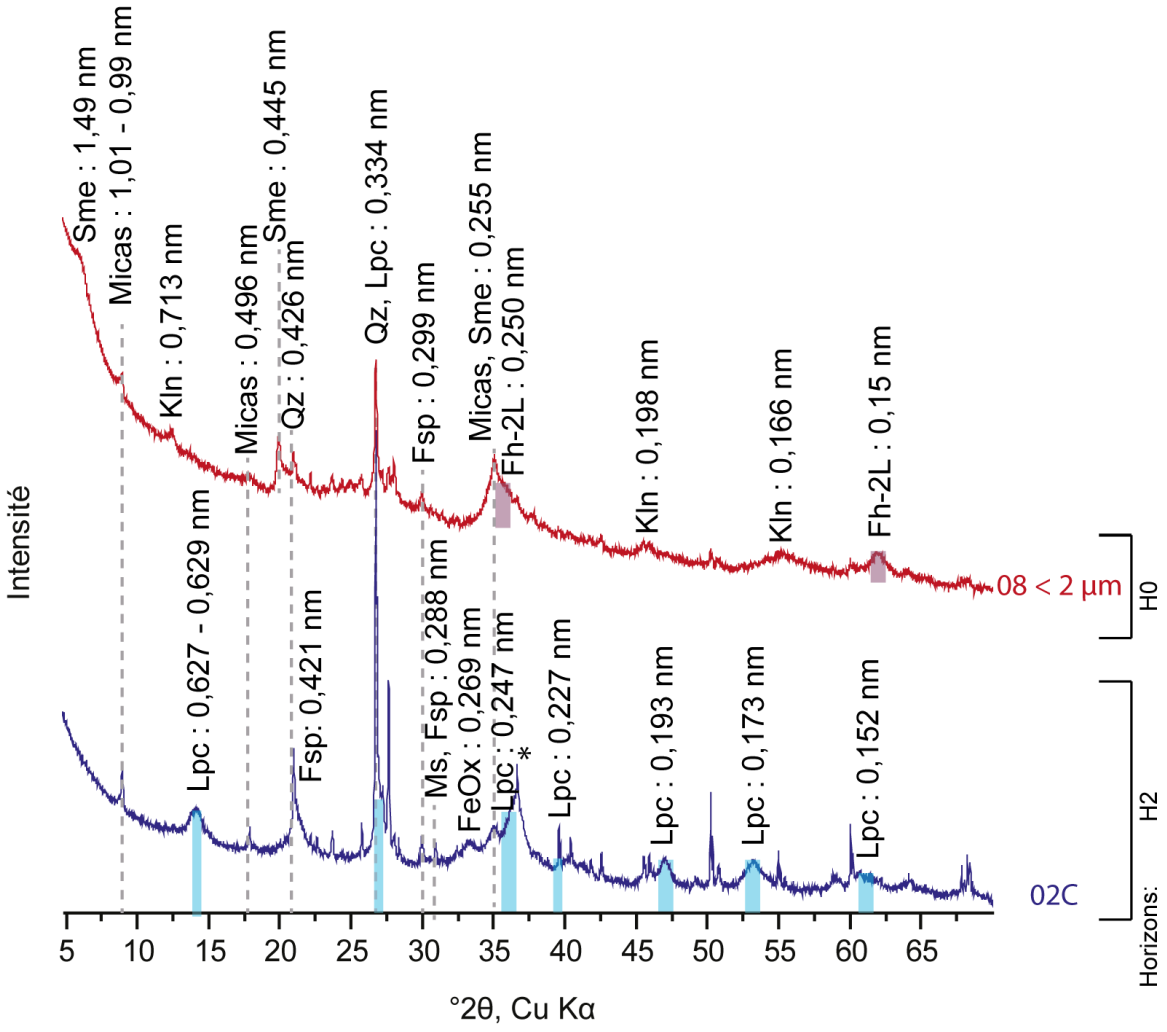


Figure 42 : Comparaison de la fraction argileuse de l'horizon H0 (08 < 2 µm) et les plaquettes du pourtour orange dans l'horizon H2 (02C). Le pic noté avec * dans le diffractogramme est un pic du Qz à 0,245 nm. Les pics caractéristiques de la ferrihydrite sont indiqués par des bandes mauves. Les pics caractéristiques de la lepidocrocite sont indiqués par des bandes bleues.

La gibbsite est identifiée par son pic majeur à 0,482 nm dans les fractions argileuses de l'horizon de type C, des horizons B de technosol et de l'auréole d'altération (FAN-05-03C) du bloc de l'horizon B profond (H2) (Figure 40 et **Annexe 5.9**). La proportion relative de la gibbsite dans les fractions argileuses est beaucoup plus importante que dans l'échantillon total.

L'horizon illuvial H0 et l'échantillon de plaquettes noires indurées, extrait de l'horizon B profond, se distinguent des autres par leur composition minéralogique particulière en

oxyhydroxydes de fer (Figure 42). H0 est le seul horizon qui ne contient que très peu de minéraux primaires résiduels. Il est composé de quartz, de ferrihydrite 2-lignes et de minéraux argileux. Les plaquettes de l'horizon H2 sont composées de quartz, de feldspath, de micas, d'oxydes de fer et de lépidocrocite.

5.1.2 Pény

Sur le site de Pény 2 zones ont été explorées en profondeur:

- Le plateau de haut de verse
- La zone humide

5.1.2.1 Le plateau du haut de la verse

Sur le plateau du haut de la grande verse de Pény une tranchée de 25 m de long a été ouverte. La « fin » de la tranchée à 25 m est définie à l'endroit le plus proche de la pente de la verse à stériles. Dans cette tranchée 4 profils (appelés W, X, Y et Z) ont été sélectionnés comme représentatifs du haut de la verse de Pény pour les descriptions minéralogiques (**Chapitre 3**). Les horizons découvert dans les profils sont majoritairement de type C. Le récapitulatif des descriptions et des proportions de minéraux est disponible Tableau 11 et Tableau 12.

Le profil W est situé à 6 m du début de la tranchée il est composé de quatre horizons dans lesquels cinq échantillons sont analysés. En raison de la végétation très développée en surface l'horizon superficiel Ah, très riche en matière organique non dégradée, n'a pas été échantillonné. L'échantillon PEN-04-A-09-D est représentatif de l'horizon H1, il s'agit d'arène sablo-graveleuse ocre-jaune prélevée entre 15 et 30 cm de profondeur. PEN-04-A-09-A est un bloc granitique gris, frais, à gros grains (centimétriques) de 10 cm de diagonale, prélevé dans l'arène grise à 40 cm de profondeur. La partie extérieure du bloc présente une patine orangée, caractéristique d'une oxydation du fer. PEN-04-A-09 est représentatif de l'arène grise, sablo-graveleuse, de l'horizon H2 entre 30 et 60 cm de profondeur. L'arène grise contient des grains plus anguleux que les arènes ocre dans les horizons H1 et H3. Enfin, PEN-04-A-09-B, représentatif de l'arène ocre sablo-argileuse de l'horizon H3 est prélevé à 80 cm de profondeur. Au même endroit PEN-04-A-09-C est échantillonné, il s'agit d'un granite rose, microgrenu, altéré mais compact. Le bloc de 15 cm de diagonale est recouvert d'une patine orangée à l'extérieur.

De la surface vers la profondeur il n'y a pas de différence flagrante entre les diffractogrammes des échantillons (Figure 43), ils contiennent tous les minéraux hérités de la paragénèse initiale, des minéraux argileux dont les pics sont très faibles et des oxydes de fer. L'échantillon PEN-04-A-09 se démarque par la présence de deux pics à 0,340 nm et 0,339 nm (Figure 43), ils ne sont pas très intenses et ne sont présents dans aucun autre échantillon. Cette valeur correspond au pic majeur du β-quartz, aucun pic secondaire n'est identifié. La chlorite et la kaolinite sont suspectés d'après les faibles pics aux petits angles (**Annexe 5.10**), à 1,4 nm et 0,7 nm, dans tous les horizons de ce profil, les roches comme l'arène. Il n'y a pas d'évolution graduelle de la concentration en minéraux argileux du haut vers le bas du profil, le granite gris frais (PEN-04-A-09-A) contient très peu de chlorite et de kaolinite, alors que le granite rose altéré (PEN-04-A-09-C) en contient légèrement plus. Enfin les arènes des 3 horizons H1 (PEN-04-A-09-D), H2 (PEN-04-A-09) et H3 (PEN-04-A-09-B) contiennent plus de minéraux argileux que les roches. L'arène grise de H2 est la moins riche des trois, H1 et H3 de couleur ocre en contiennent plus.

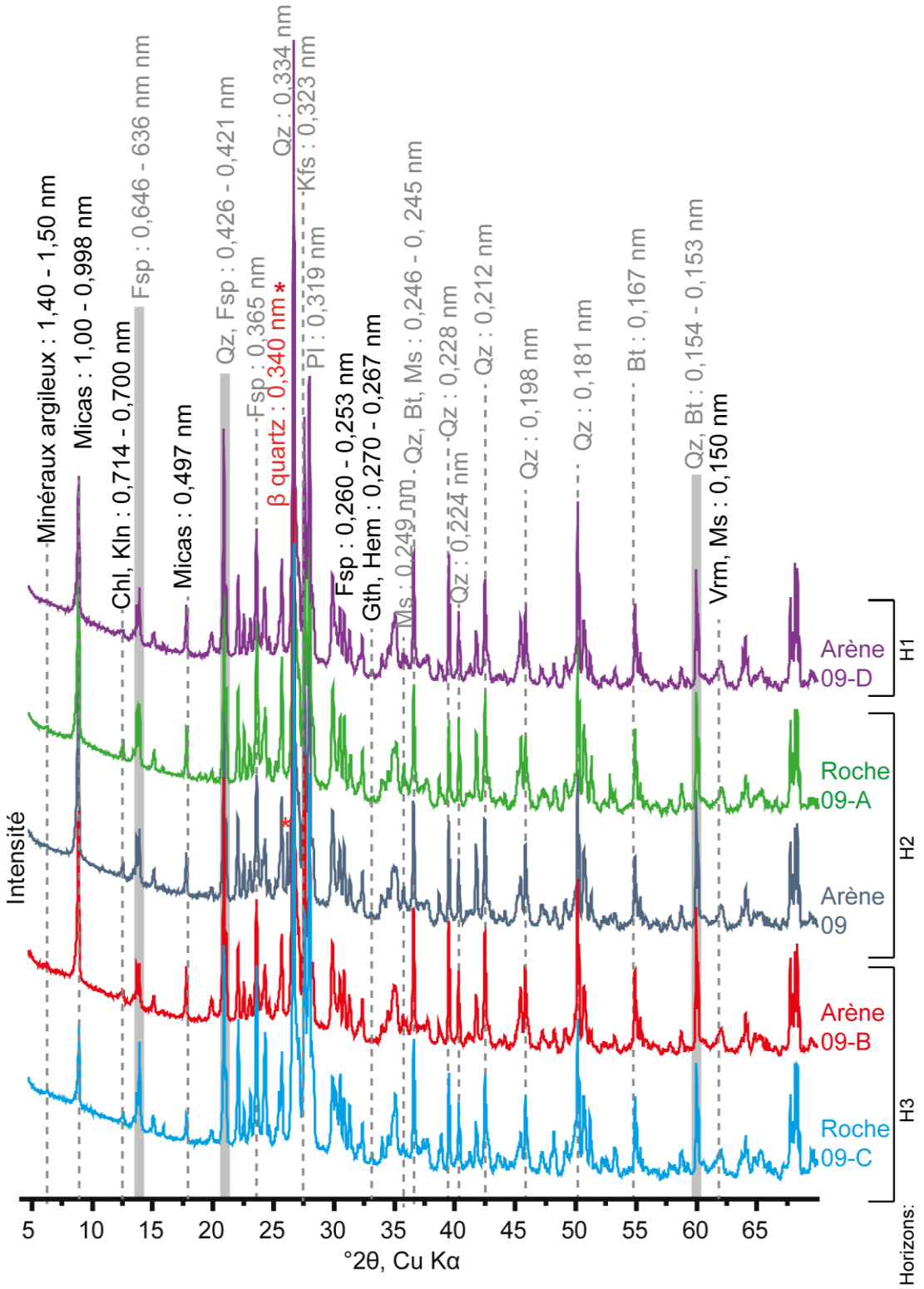


Figure 43 : Diffractogrammes des échantillons totaux du profil W. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.09-D est le faciès superficiel sableux ocre jaune sous le niveau Ah. 09-A est un stérile granitique gris frais. 09 correspond à l'arène grise sableuse autour de 09-A. 09-B est un horizon ocre sablo-argileux et 09-C est un granite rose dans cet horizon.

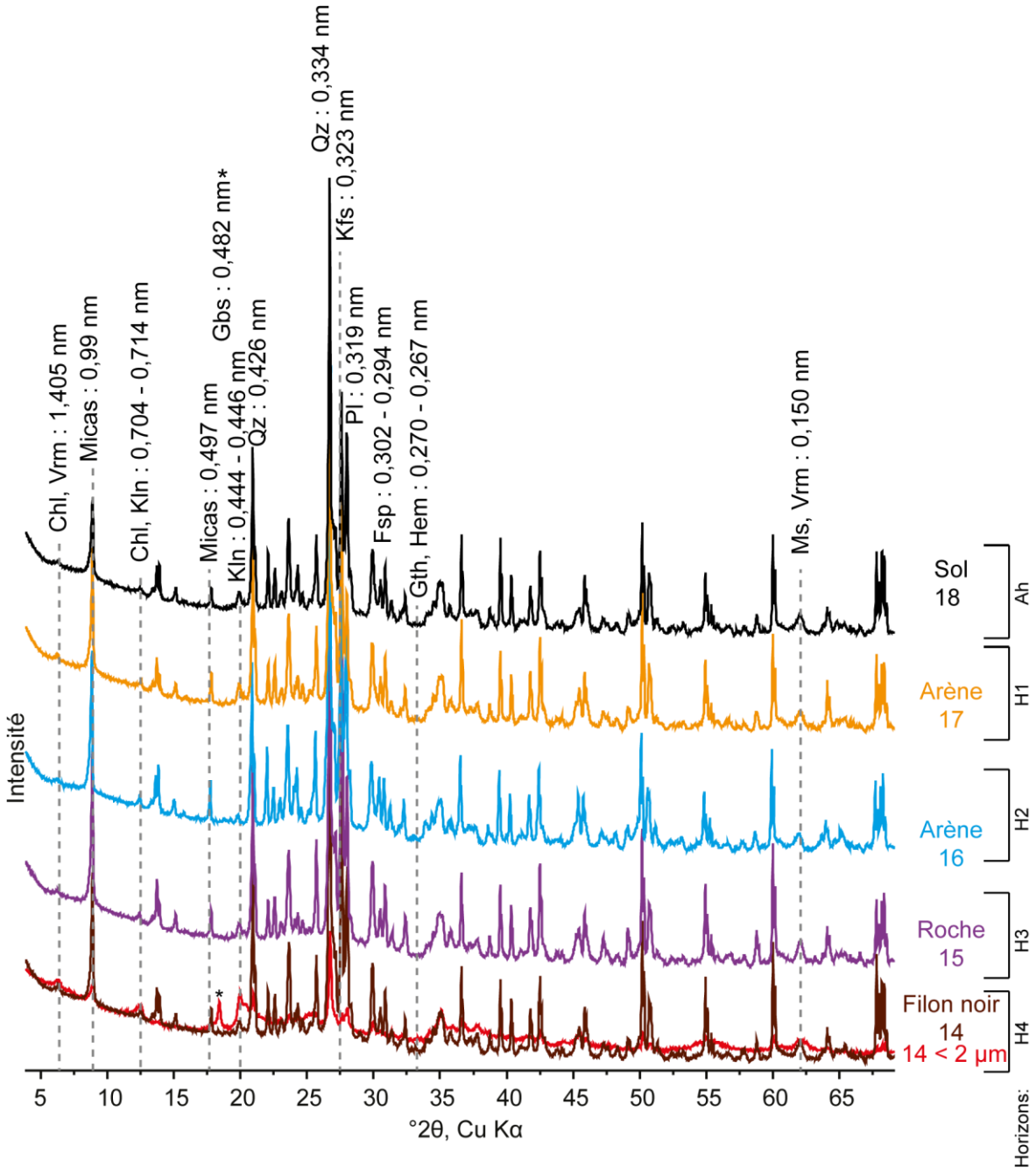


Figure 44 : Diffractogrammes des échantillons totaux du profil X. A droite des diffractogrammes sont indiqués les derniers caractères identifiant les échantillons dont la numérotation commence par PEN-04-A-. 18 est représentatif du niveau Ah, 17 est l'horizon brun-rose H1, 16 est l'horizon H2 d'arène grise, 15 est une partie du gros bloc compacté de granite ocre jaune friable, 14 est le filon noir discontinu, en profondeur. 14 est le seul duquel on a extrait la fraction argileuse.

En ce qui concerne les oxydes de fer (**Annexe 5.11**) c'est la tendance inverse, le granite gris frais et le granite rose altéré contiennent plus d'oxydes de fer que les arènes ocre.

Le profil X est situé à 10 m du début de la tranchée, il est composé de cinq horizons dans lesquels cinq échantillons sont prélevés. L'échantillon PEN-04-A-18 est prélevé entre Ah et H1 à 10 cm de profondeur. Il s'agit d'une arène mélangée à un sol brun, riche en racines, sablo-graveleuse. PEN-04-A-17, prélevé à 20 cm de profondeur, est représentatif de l'arène de l'horizon ocre-beige H1. H2 est représenté par l'échantillon PEN-04-A-16, une arène grise graveleuse, prélevée entre 30 et 50 cm de profondeur. Dans l'horizon H3, PEN-04-A-15, une partie du gros bloc friable et compacté de granite rose-orangé, est prélevé entre 50 et 60 cm de profondeur. Le bloc mesure 20 cm dans sa diagonale, les grains sont centimétriques. Enfin PEN-04-A-14 correspond à l'horizon de type B illuvial (H4) constitué des dépôts noirs sablo-argileux discontinus à 65 cm de profondeur. Le dépôt noir est le seul duquel la fraction argileuse est extraite, elle correspond à 1,2 % de l'échantillon total.

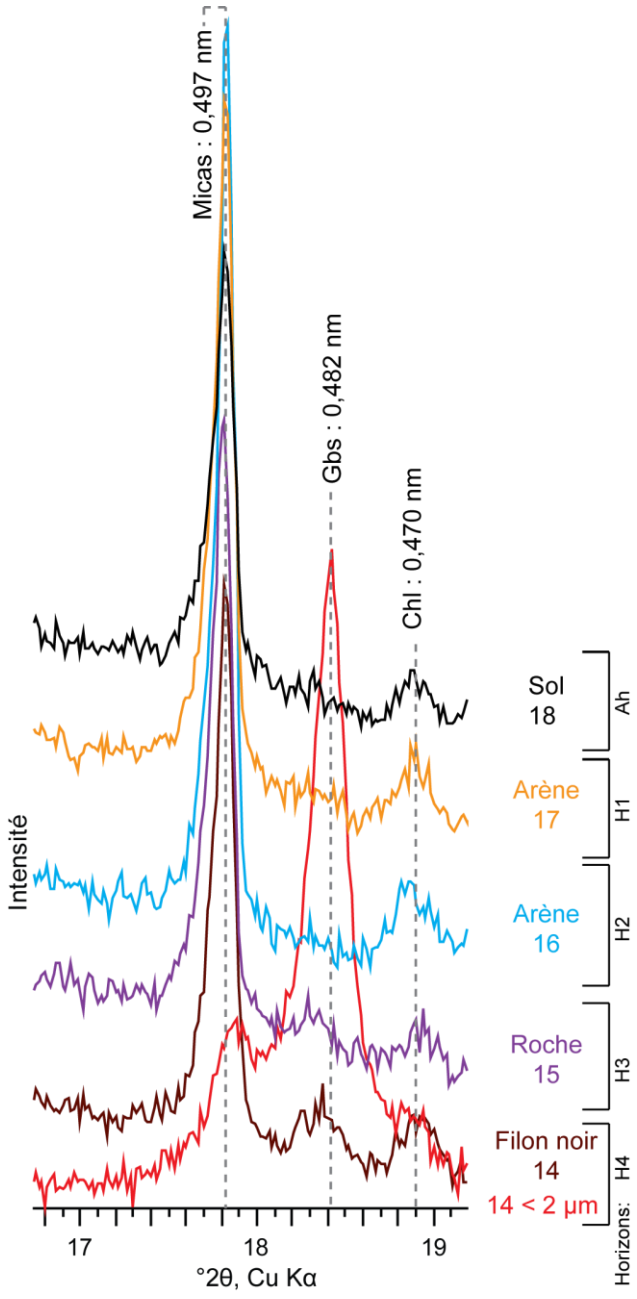


Figure 45 : Diffractogrammes des échantillons totaux (et de la fraction argileuse de 14) du profil X. Zoom sur la zone mettant en évidence la présence de la gibbsite.

De la surface vers la profondeur les diffractogrammes des échantillons sont très ressemblants (Figure 44), ils contiennent les minéraux hérités de la paragénèse initiale, très peu d'oxydes de fer et très peu de minéraux argileux.

L'arène grise (PEN-04-A-16) contient le plus de plagioclase que les autres échantillons alors que l'arène brun rose (PEN-04-A-17) en contient le moins.

La biotite est présente dans tous les horizons mais les proportions relatives sont plus importantes dans l'horizon C de bloc compacté (PEN-04-A-15) et l'horizon B de dépôt illuvial noir (PEN-04-A-14). Ces deux horizons concentrent également les proportions les plus importantes de quartz. Enfin les feldspaths

potassiques sont proportionnellement plus concentrés dans l'horizon C de la roche (PEN-04-A-15).

Les minéraux argileux sont les mêmes pour tous les échantillons, il s'agit de chlorite et/ou vermiculite et de kaolinite (**Annexe 5.12**). La présence de vermiculite, de chlorite et de kaolinite est confirmée (**Annexe 5.13**) dans la fraction argileuse du dépôt noir (échantillon PEN-04-A-14). La chlorite est identifiée par le pic de très faible intensité, persistant à 1,40 nm. La vermiculite est confirmée par le déplacement d'un pic à 1,40 nm après chauffage vers 0,99 nm. Enfin la kaolinite est identifiée par la présence du pic à 0,714 nm qui disparait après chauffage à 550°C.

Les oxydes de fer (**Annexe 5.13**) sont présents dans tous les échantillons sauf l'échantillon de granite ocre jaune friable (PEN-04-A-15). La proportion relative d'oxyde de fer dans le dépôt noir (PEN-04-A-14) est plus faible dans la fraction argileuse que dans l'échantillon total.

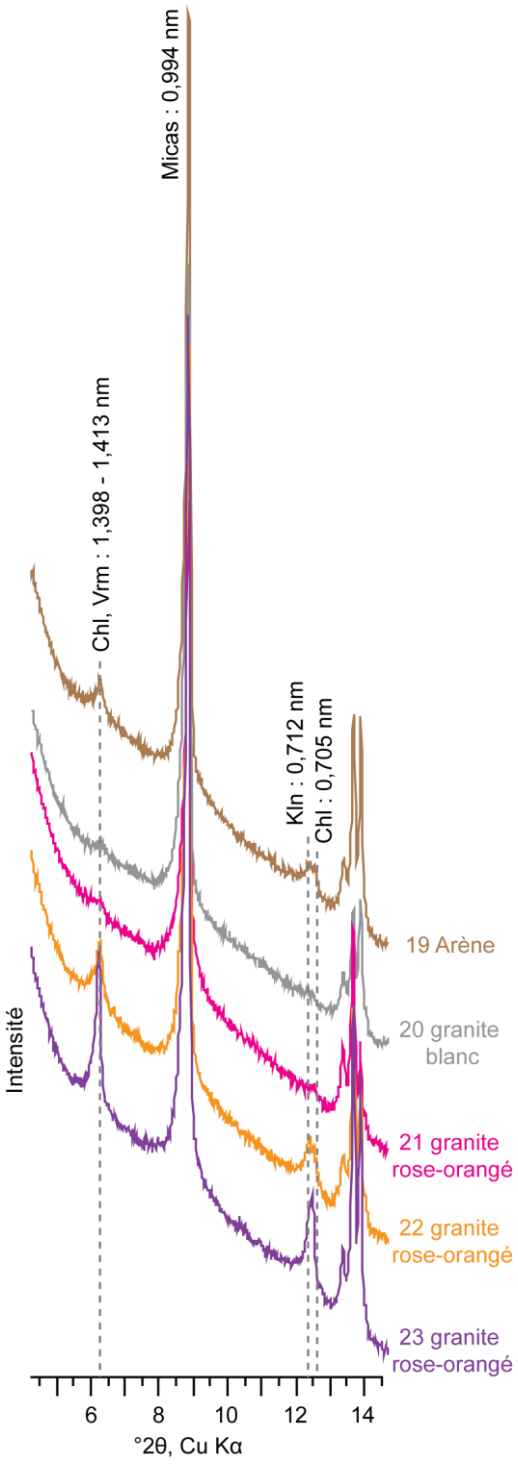


Figure 46 : Diffractogrammes des échantillons totaux du profil Y. Zoom sur les zones mettant en évidence la présence et la nature des minéraux argileux. Au centre des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

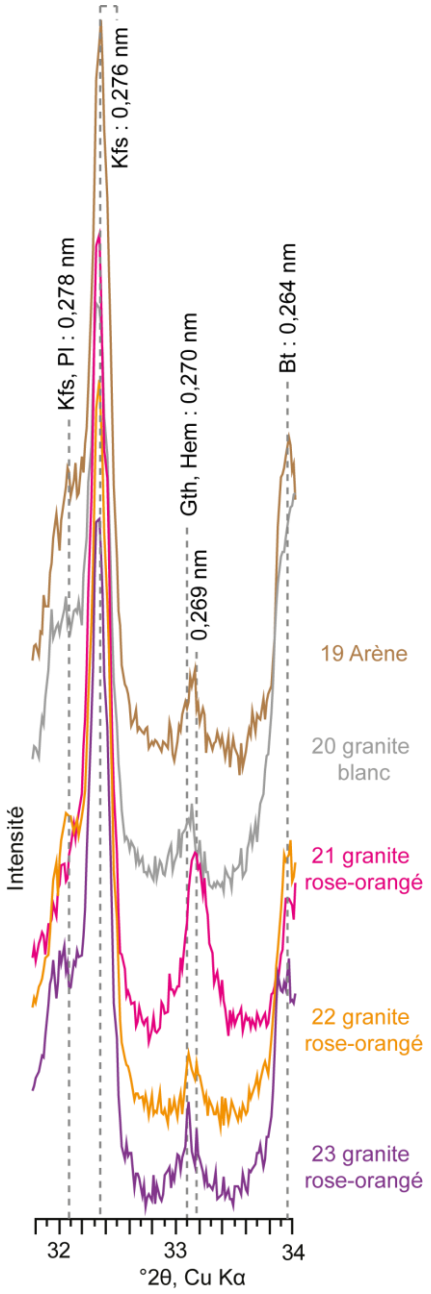


Figure 47 : Diffractogrammes des échantillons totaux du profil Y. Zoom sur la zone mettant en évidence la présence des oxydes de Fe. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

La gibbsite est présente uniquement dans le dépôt noir (PEN-04-A-14) dans l'échantillon total et dans la fraction argileuse où le pic est plus intense (Figure 45).

Le profil Y est situé à 19 m du début de la tranchée il est composé de 4 horizons distincts. Les prélèvements de 5 échantillons se concentrent dans l'horizon H3 entre 90 et 120 cm de profondeur : cet échantillonnage est destiné à mettre en évidence la diversité des roches granitiques rencontrées dans un seul horizon. Tous les blocs prélevés sont altérés et à gros grains (centimétriques), ils sont recouverts par une patine orangée discontinue. PEN-04-A-19, un échantillon d'arène ocre-beige sablo-graveleuse, a également été prélevé entre les blocs. Les roches granitiques sont au nombre de quatre, PEN-04-A-20 est un bloc de granite blanc altéré, il est cassant. PEN-04-A-21 est un bloc de granite rose, très altéré et friable. PEN-04-A-22 un bloc de granite rose-orangé altéré. PEN-04-A-23 un bloc de granite rose-orangé altéré. Les blocs sont tous de taille décimétrique. Tous les échantillons contiennent les minéraux hérités de la paragénèse initiale (**Annexe 5.15**), des oxydes de fer et des minéraux argileux dont les pics sont très faibles.

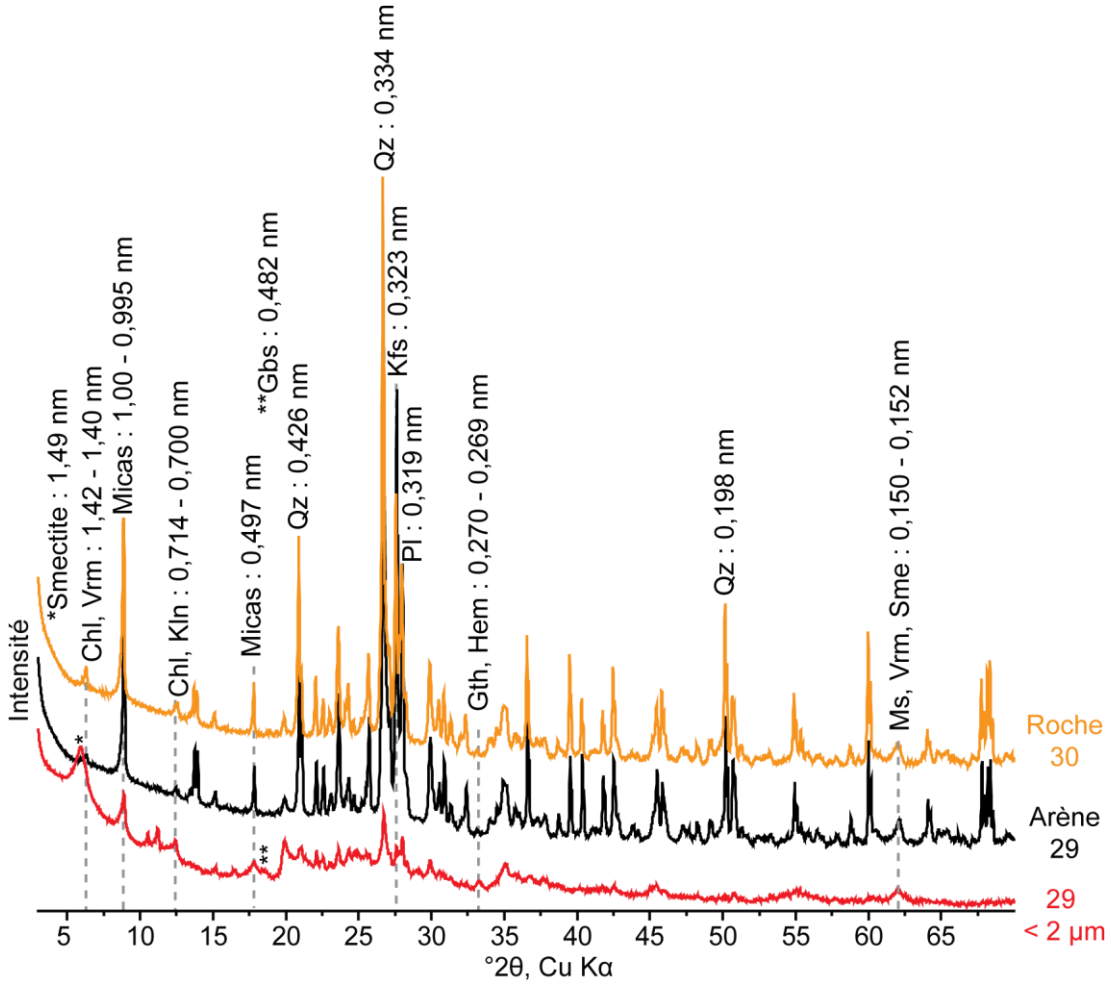


Figure 48 : Diffractogrammes des échantillons totaux du profil Z. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-. L'échantillon d'arène 29 est associé à sa fraction argileuse.

La chlorite, la vermiculite et la kaolinite sont identifiées dans les échantillons de granites rose-orangé altérés (PEN-04-A-22 et PEN-04-A-23) après un traitement OGC[45] sur l'échantillon total. La proportion relative de minéraux argileux est la plus importante dans ces deux blocs ainsi que dans l'arène entre les blocs. Un zoom aux petits angles (Figure 46) permet d'observer la présence des minéraux argileux dans tous les échantillons.

Les oxydes de fer sont également présents dans tous les échantillons (Figure 47), le pic principal, à 0,270 nm, est plus intense dans le granite rose.

Le profil Z est situé à 25 m du début de la tranchée, il ne contient pas d'horizons distincts, mais une arène homogène ocre jaune sableuse (PEN-04-A-29), de laquelle la fraction argileuse est séparée. Un bloc de granite rose-orangé, altéré, à gros grains (centimétriques), de 20 cm dans la diagonale, est prélevé (PEN-04-A-30). Les deux échantillons proviennent de la base de profil à 1,5 m de profondeur. Ils contiennent tous les deux les minéraux hérités de la paragénèse initiale (Figure 48). Relativement à l'arène l'échantillon de granite rose-orangé contient plus de minéraux argileux et moins de feldspaths.

La chlorite la vermiculite et la kaolinite sont les minéraux argileux suspectés dans l'échantillon de roche PEN-04-A-30 (**Annexe 5.16**). La présence de minéraux argileux interstratifiés est soupçonnée dans l'échantillon PEN-04-A-29 d'arène, un pic à 0,78 nm est visible, dans la fraction argileuse ce pic est toujours présent, mais plus intense, et un second pic apparait autour de 0,9 nm. Les minéraux argileux interstratifiés sont confirmés dans l'échantillon d'arène par les traitements OGC (Figure 49) qui montrent que ces deux pics ne bougent pas après imprégnation à l'EG mais disparaissent après chauffage à 550°C. Le bombement apparaissant à 1,395 nm après imprégnation à l'EG, et absent après chauffage, confirme la présence de minéraux argileux interstratifiés dans cet échantillon. Cet échantillon contient également de la smectite (gonflement à 1,64 nm, du pic initialement à 1,48 nm, après imprégnation à l'EG) et de la kaolinite (comme le montre le pic à 0,714 nm qui persiste après imprégnation à l'EG et disparait après chauffage).

Aux grands angles, dans l'échantillon d'arène, la présence de deux pics bien distincts de quartz et de biotite, respectivement à 0,154 et 0,153 nm, marque l'absence de smectite trioctaédrique. Le large pic à 0,150 nm indique la présence de smectite dioctaédrique telle que la montmorillonite, malgré les nombreuses superpositions de pics dans cette région.

Les pics des oxydes de fer sont quasiment équivalents dans les deux échantillons totaux (**Annexe 5.17**). Dans la fraction argileuse de l'arène (PEN-04-A-29 < 2 µm) l'intensité du pic d'oxydes de fer est deux fois plus importante.

[45] Traitement OGC : Dépôt orientés de poudres analysés en DRX après le dépôt, après une imprégnation à l'EG (Ethylène Glycol) et après chauffage à 550°C.

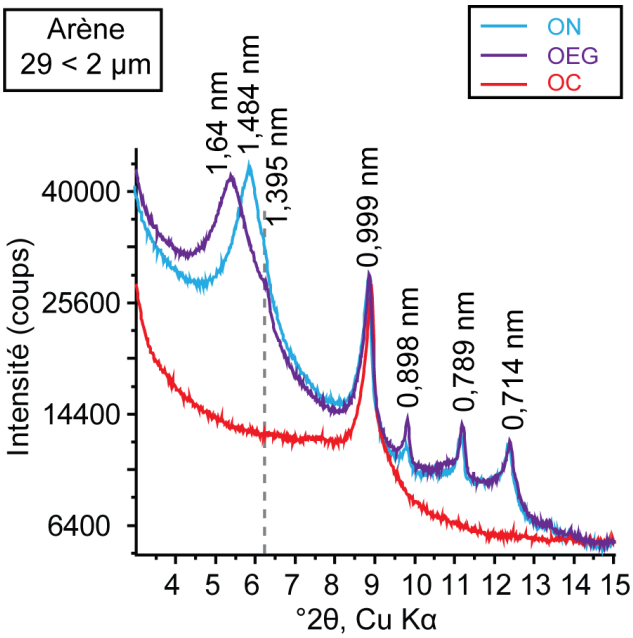


Figure 49 : Diffractogrammes de la fraction argileuse orientée, orientée et imprégnées dans l'éthylène glycol et orientée et chauffée à 550°C de l'échantillon PEN-04-A-29 < 2 µm.

5.1.2.1 La zone humide en pied de verse

Dans la zone humide en bas de verse, deux sites (1 et 2), à 150 m de distance l'un de l'autre, ont été échantillonnés (**Chapitre 3**). Le récapitulatif des descriptions et des proportions de minéraux est disponible Tableau 13. La tarière 1 a fait l'objet de 2 prélèvements successifs sur une profondeur totale de 1 m. La tarière 2 a fait l'objet d'un seul prélèvement sur une profondeur totale de 0,5 m.

Les échantillons sont prélevés dans chacun des horizons définis au **Chapitre 3**, PEN-TAR-1-A à PEN-TAR-1-C sont sablo-argileux et de PEN-TAR-1-D à PEN-TAR-1-G les échantillons sont argilo-limoneux et riches en matière organique. L'échantillonnage est fait dans une zone humide stagnante. PEN-TAR-2-A est un horizon sableux de surface, PEN-TAR-2-B est un horizon limoneux-argileux et PEN-TAR-2-C est sableux. Ce deuxième échantillonnage provient d'un cours d'eau.

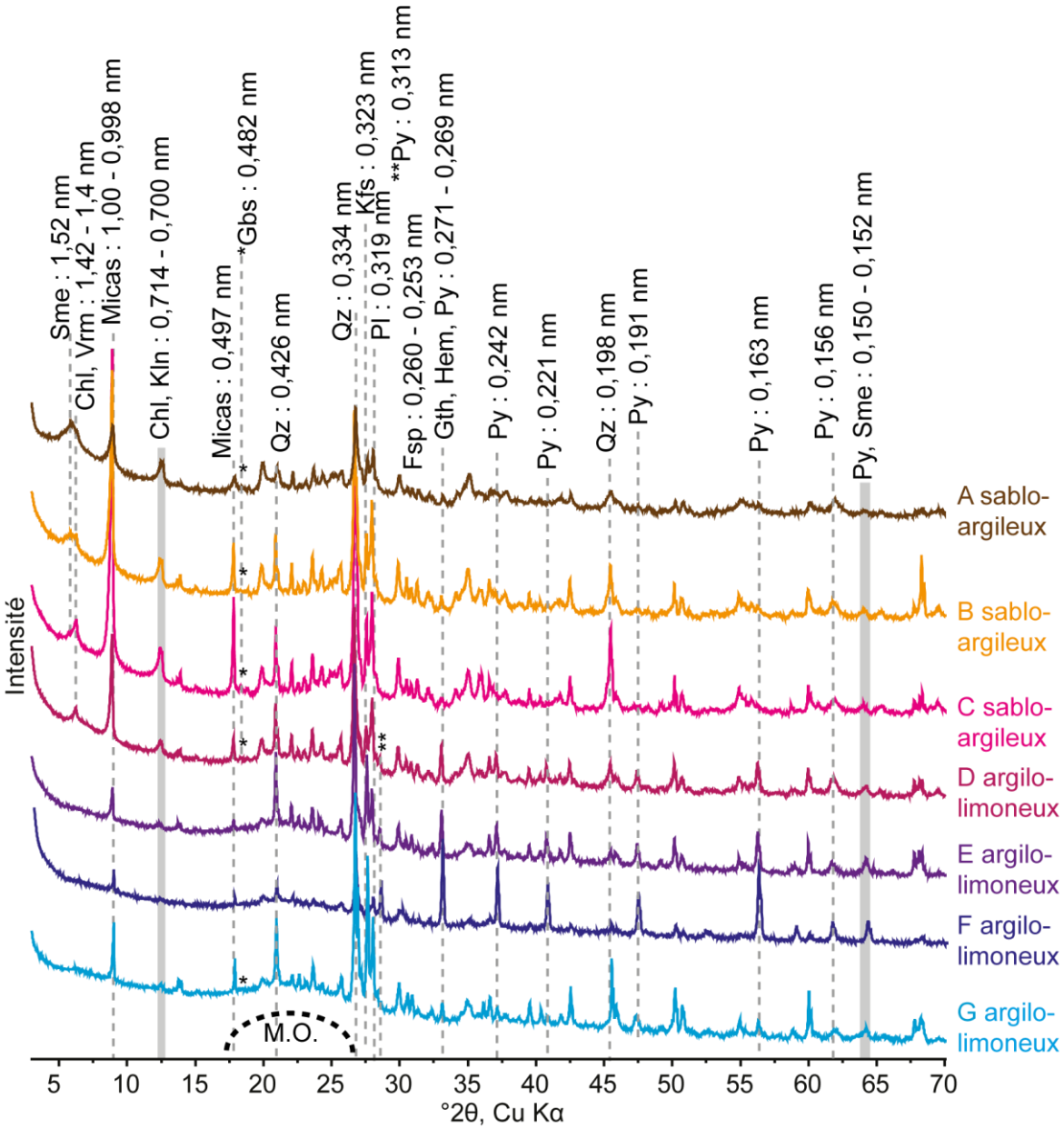


Figure 50 : Diffractogrammes des échantillons totaux du profil de la tarière 1 de la zone humide en bas de Pény. A droite des diffractogrammes se trouve le dernier caractère des échantillons dont le nom commence par PEN-TAR1-. En dessous un arc de cercle en pointillé indique la zone ou potentiellement un bombement dans le diffractogramme est indicateur de présence de matière organique (M.O.).

Au point 1 les horizons PEN-TAR-1-A à PEN-TAR-1-E et l'horizon PEN-TAR-1-G contiennent les minéraux de la paragénèse initiale des granites à deux micas, ainsi que des oxydes de fer, de la pyrite et des minéraux argileux. De la matière organique résiduelle est détectée par les bombements dans les diffractogrammes, de très petite taille elle n'a pas pu être extraite manuellement (Figure 50).

PEN-TAR-1-F, argilo-limoneux, se distingue par le pic de pyrite très intense par rapport aux autres minéraux, comme le quartz et les minéraux argileux, quasiment invisibles. Par ailleurs il n'y a pas de pics caractéristiques des feldspaths dans cet horizon PEN-TAR-1-F.

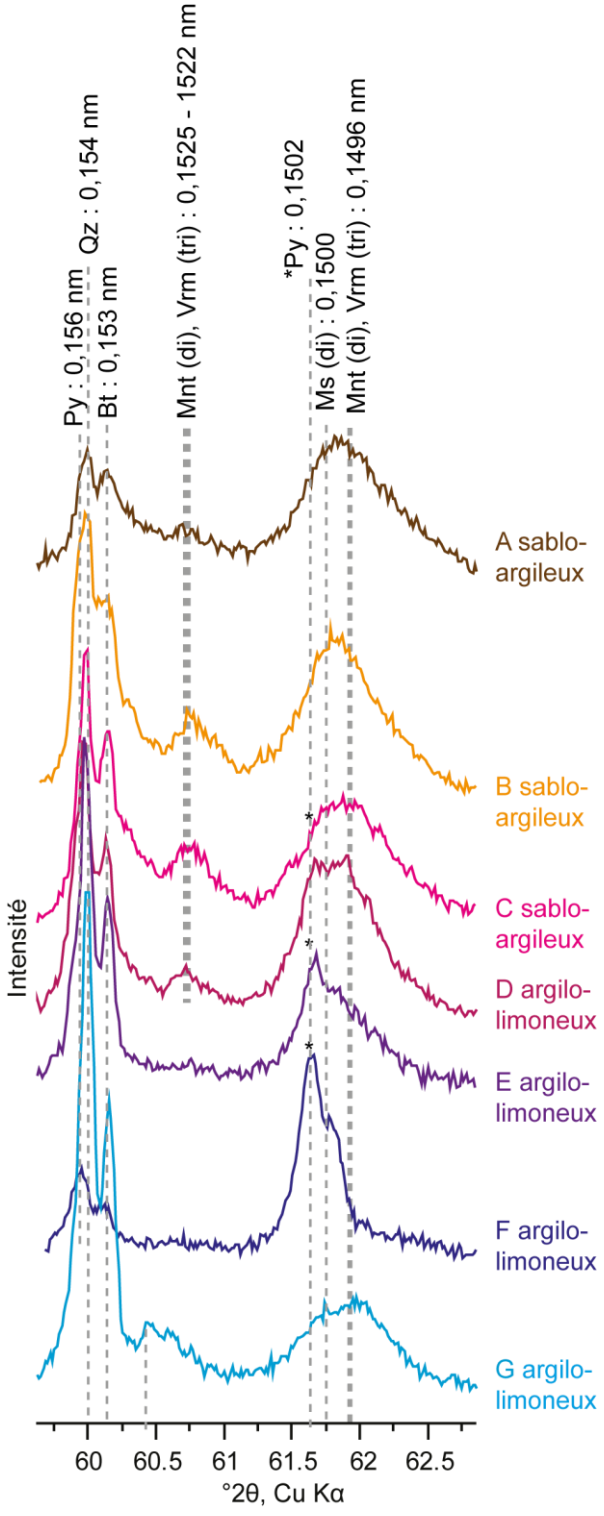


Figure 51 : Zoom sur les grands angles des diffractogrammes des échantillons totaux du profil de la tarière 1 dont le nom commence par PEN-TAR-1.

Les minéraux argileux sont relativement enrichis dans les horizons de surface PEN-TAR-1-A à PEN-TAR-1-D. De la surface vers la profondeur les pics associés aux minéraux argileux diminuent (**Annexe 5.18**). La smectite (pic initialement à 1,4 nm qui se déplace après imprégnation à l'EG à 1,610 nm et est absent après chauffage), la vermiculite (pic initialement à 1,4 nm, stable après imprégnation à l'EG et disparait après chauffage en parallèle d'une augmentation du pic à 0,99 nm), la chlorite (pic initialement à 1,4 nm qui persiste après imprégnation à l'EG et après chauffage), et la kaolinite (pic initialement à 0,712 nm qui persiste après imprégnation à l'EG et disparait après chauffage) sont identifiées (**Annexe 5.19**). Les muscovite / montmorillonite dioctaédriques et leur large pic à 0,150 nm dans la région des grands angles (Figure 51), est visible dans les échantillons PEN-TAR-1-A à PEN-TAR-1-D et PEN-TAR-1-G.

La pyrite est identifiée dans les horizons PEN-TAR-1-C à PEN-TAR-1-F. Le pic du quartz se superpose à un pic secondaire de la pyrite à 0,156 nm ce qui lui donne un aspect élargi (Figure 51). La pyrite est présente dans tous les horizons, identifiée par son pic majeur à 1,63 nm (Figure 53), les horizons PEN-TAR-1-A à PEN-TAR-1-C sont moins riches que les horizons profonds argilo-limoneux PEN-TAR-1-D à PEN-TAR-1-G. L'horizon PEN-TAR-1-F est le plus riche en pyrite.

L'horizon PEN-TAR-1-G argilo-limoneux, le plus profond, contient moins de pyrite.

La gibbsite est identifiée dans les échantillons totaux des horizons de surface, PEN-TAR-1-B à PEN-TAR-1-D (Figure 52) et en profondeur dans l'horizon argilo-sableux le plus grossier (PEN-TAR-1-G).

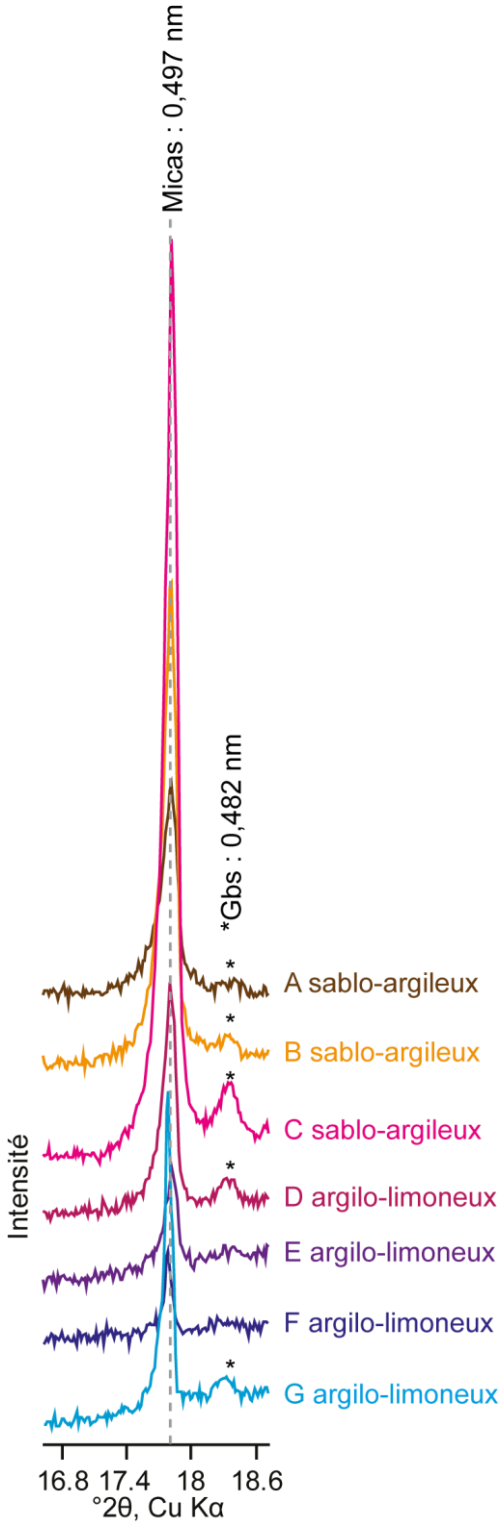


Figure 52 : Zoom sur la zone d'intérêt pour l'identification de la gibbsite. A droite des diffractogrammes se trouve le dernier caractère de l'échantillon dont le nom commence par PEN-TAR1.

Au point 2 de la zone humide dans le cours d'eau, où la circulation est plus importante, tous les horizons contiennent les minéraux de la paragénèse initiale des granites à deux micas ainsi que des oxydes de fer et des minéraux argileux. Les oxydes de fer sont visibles dans l'horizon PEN-TAR-2-B (**Annexe 5.20**).

La smectite est visible dans l'horizon PEN-TAR-2-B dans la région des petits angles (**Annexe 5.21**) avec les pics à 1,49 nm, 0,152 nm et un pic large à 0,150 nm. Alors que les horizons PEN-TAR-2-A et PEN-TAR-2-C contiennent de la chlorite et/ou vermiculite et de la kaolinite.

La pyrite n'est identifiée que dans l'horizon PEN-TAR-2-B (**Annexe 5.22**). C'est également dans cet horizon PEN-TAR-2-B que le pic de la gibbsite est le plus important, bien qu'il soit présent dans les horizons PEN-TAR-2-A et PEN-TAR-2-C

également (**Annexe 5.23**).

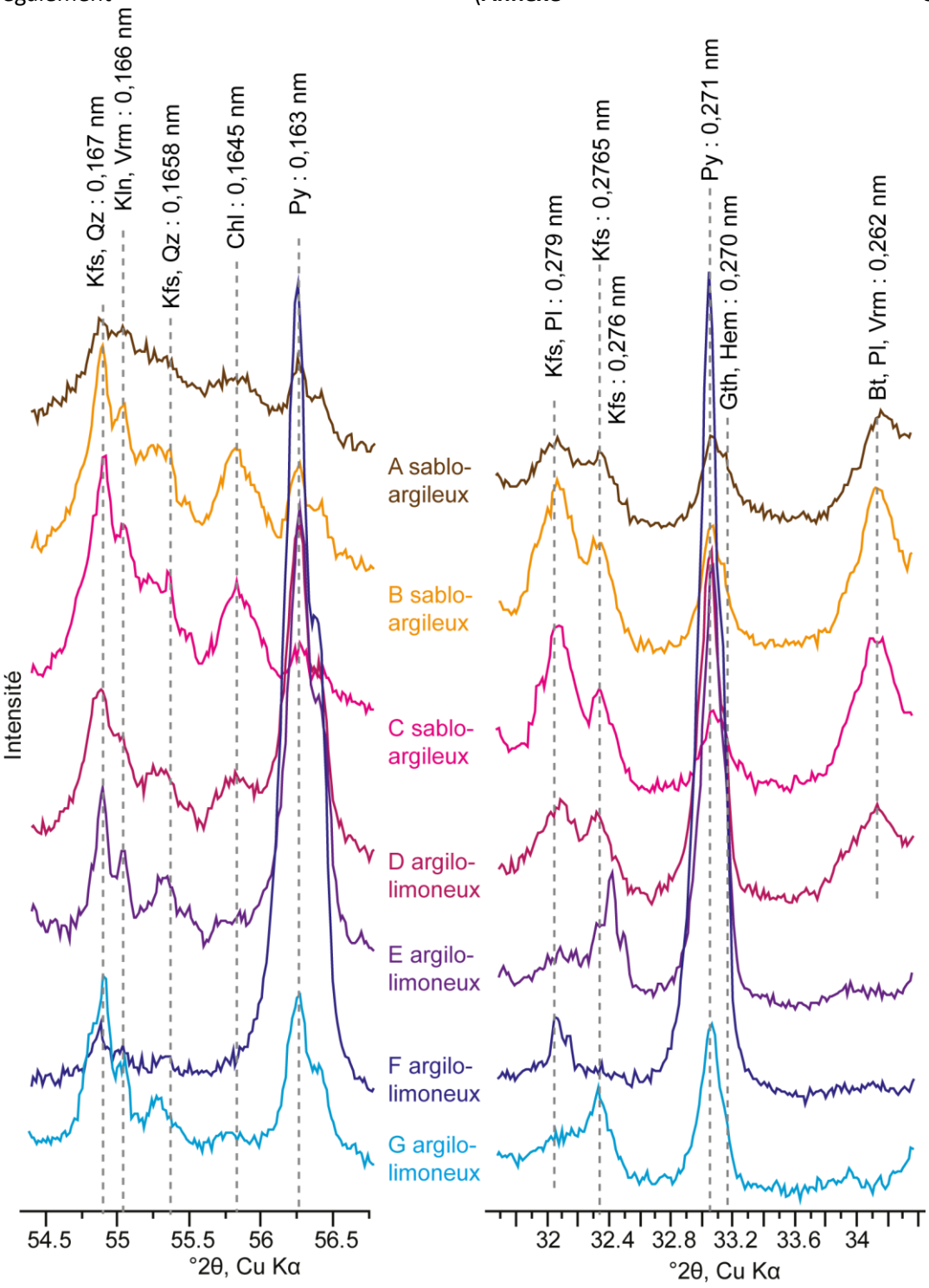


Figure 53 : Zoom sur la zone d'intérêt pour l'identification de la pyrite. Au centre des diffractogrammes se trouve le dernier caractère de l'échantillon dont le nom commence par PEN-TAR1-.

Profil	Horizon	Echantillon	Description	Minéraux																	
				Quartz	Feldspaths		Micas		Pyroxènes	Oxydes de Fe	Minéraux argileux					Oxyde	Sulfate de Fe	Sulfure de Fe	Oxy-hydroxyde de Fe	
					Feldspath K	Plagioclase	Muscovite	Biotite			Chlorite	Kaolinite	Smectite	Vermiculite	IS	Gibbsite	Jarosite	Pyrite	Lepidocrocite	Ferrihydrite
Site A, tranchée #1	Ah	FAN-02-D1 < 63 µm	Fraction limoneuse du sol humifère hétérogène composé de nombreuses racines et gravier. De 0 à 5 cm de profondeur	+++	+++	++	++	++	++	++	+	+	++	+	+	-	+	-	-	-
	Horizon B orange	FAN-02-D2	Arène orangé sablo-graveleuse. Biais horizontal, de 30 cm à 1 m de profondeur.	+++	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
		FAN-02-D2 < 63 µm	Arène orangé sablo-graveleuse, fraction limoneuse	+++	+++	++	++	++	++	++	+	+	++	+	+	-	+	-	-	-
		FAN-02-D3A	Granite gris à gros grains (millimétriques à centimétriques) prélevé entre 30 et 40 cm de profondeur	+++												-	-	-	-	-
		FAN-02-D3B	Blocs dans l'horizon B orange. Morceau de granite altéré à grains fins.	+++												-	-	-	-	-
	Horizon B vert	FAN-02-D4	Arène verdâtre sablo-graveleuse, fraction limoneuse	+++	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
		FAN-02-D4 < 63 µm	Arène verdâtre sablo-graveleuse, fraction limoneuse	+++	+++	++	++	++	++	++	+	+	++	+	+	-	+	-	-	-
		FAN-02-D5	Granite gris avec une zone de contact entre deux faciès de granulométrie distinctes, l'un à gros grains, l'autre à grains fins, prélevé à 60 cm de profondeur	+++												-	-	-	-	-
		FAN-02-D6	Arène verdâtre sablo-graveleuse à 1 m sous la base de la tranchée, dans le godet.	+++	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
		FAN-02-D6 < 63 µm	Arène verdâtre sablo-graveleuse, fraction limoneuse	+++	+++	++	++	++	++	++	+	+	++	+	+	-	+	-	-	-
		FAN-02-D6 < 2 µm	Arène verdâtre sablo-graveleuse, fraction argileuse	+++	+++	+	++	++	++	+	+	+	+++	+	+	-	+	-	-	-
		FAN-02-D7Af	Bloc à grain fin de l'horizon vert à 1m sous la base de la tranchée, dans le godet. Granite frais à gros grains.	+++												-	-	-	-	-
		FAN-02-D7Ag	Bloc à gros grains de l'horizon vert à 1m sous la base de la tranchée, dans le godet. Granite frais à gros grains.	+++												-	-	-	-	-
		FAN-02-D7B	Bloc de l'horizon vert à 1m sous la base de la tranchée, dans le godet. Granite frais à grains fins.	+++												-			-	-

Tableau 8 : Description et proportion relatives des minéraux dans les échantillons de Fanay, Site A, Tranchée #1

Profil	Horizon	Echantillon	Description	Minéraux																	
				Quartz	Feldspaths		Micas		Pyroxènes	Oxydes de Fe	Minéraux argileux					Oxyde	Sulfate de Fe	Sulfure de Fe	Oxy-hydroxyde de Fe	
					Feldspath K	Plagioclase	Muscovite	Biotite			Chlorite	Kaolinite	Smectite	Vermiculite	IS	Gibbsite	Jarosite	Pyrite	Lepidocrocite	Ferrihydrite
Site A tranchée #2	Ah	FAN-02-C1A	Granite altéré à grains fins. Partie rougeâtre. Bloc de surface.	+++	+++	-	+++	-	+	++	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-
		FAN-02-C1B	Granite altéré à grains fins. Partie en contact avec la partie jaune et rougeâtre. Bloc de surface.	+++	+++	-	+++	-	++	++	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-
		FAN-02-C1C	Granite altéré à grains fins. Partie la plus jaune. Bloc de surface.	+++	+++	-	+++	-	+	++	-	+	+	-	+	-	+	+	-	-
		FAN-02-C2	Technosol brun clair	+++	+++	+++	+++	++	+	++	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-
		FAN-02-C2 < 63 µm	Fraction limoneuse du technosol brun clair	++	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C2 < 2 µm	Fraction argileuse du technosol brun clair	++	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C3	Technosol brun clair à coté du bloc FAN-02-C1C	+++	++	++	++	++	++	+	+	+	-	?	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C3 < 63 µm	Fraction limoneuse du technosol brun clair à coté du bloc FAN-02-C1C	++	+	++	+	+	+	-	+	+	-	?	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C4	Technosol brun noir fin et très racinaire type Ah sous la verse de 5 à 10 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C4 < 63 µm	Fraction limoneuse du technosol brun noir fin et très racinaire type Ah sous la verse de 5 à 10 cm de profondeur.	++	++	++	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C4 < 2 µm	Fraction argileuse du technosol brun noir fin et très racinaire type Ah sous la verse de 5 à 10 cm de profondeur.	++	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
	H1	FAN-02-C5	Technosol brun fin, à structure blocky juste sous le niveau Ah. Le sol est riche en racines.	+++	++	+	++	++	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C6	Technosol brun racinaire et petits blocs altéré le long de la grosse racine du chêne.	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C6 < 63 µm	Fraction limoneuse du technosol brun racinaire et petits blocs altéré le long de la grosse racine du chêne.	+++	+	+	+	+	+	-	+	+	-	?	-	+	-	-	-	-
	H2	FAN-02-C7	Technosol brun sableux à 50 cm sous la zone de contact avec la verse.	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C7 < 63 µm	Fraction limoneuse du technosol brun sableux à 50 cm sous la zone de contact avec la verse.	+++	+	+	+	+	+	-	+	+	-	?	-	+	-	-	-	-
		FAN-02-C8	Roche microgrenue altérée avec veine d'altération hydrothermale intense centimétrique.	+++													-	-	-	-

Tableau 9: Description et proportion relatives des minéraux dans les échantillons de Fanay, Site A, Tranchée #2

Profil	Horizon	Echantillon	Description	Minéraux																	
				Quartz	Feldspaths		Micas		Pyroxènes	Oxydes de Fe	Minéraux argileux					Oxyde	Sulfate de Fe	Sulfure de Fe	Oxy-hydroxyde de Fe	
					Feldspath K	Plagioclase	Muscovite	Biotite			Chlorite	Kaolinite	Smectite	Vermiculite	IS	Gibbsite	Jarosite	Pyrite	Lepidocrocite	Ferrihydrite
Site B, pied de verse de Fanay	Horizon de stériles	FAN-05-09A	Blocs de stérile granitique	+++	++	+++	++	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		FAN-05-09	Arène de l'horizon de stériles	+++	++	+++	+++	++	+	++	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-05-09 < 2 µm	Fraction argileuse de l'arène dans l'horizon de stériles	+	+	+	+	+	-	++	+	+	+	+	-	++	-	-	-	-
	H0 riche en ferrihydrite	FAN-05-08	Echantillon argileux représentatif de l'horizon H0	++	+	++	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+++
		FAN-05-08 < 2 µm	Fraction argileuse	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+++
	H1	FAN-05-07	Echantillon silto-argileux représentatif de l'horizon H1	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-05-07 < 2 µm	Fraction argileuse	++	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	++	-	-	-	-
	H2	FAN-05-06 A	Echantillon silto-argileux représentatif la partie beige de l'horizon H2.	+++	+++	++	+	++	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-05-05	Echantillon silto-argileux représentatif de l'horizon H2	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-05-05 < 2 µm	Fraction argileuse	++	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	++	-	-	-	-
		FAN-05-04	Bloc de granite altéré a cœur	+++	+++	+++	++	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
		FAN-05-03B	Pourtour orange dde la matrice d'arénisation FAN-05-03C																	
		FAN-05-03C	Matrice d'arénisation grise du bloc altéré à cœur	+++	++	++	++	++	+	-	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
		FAN-05-03C < 2 µm	Fraction argileuse de la matrice d'anrénisation du bloc altéré à cœur	++	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	++	-	-	-	-
		FAN-05-02	Passées rouges dans l'horizon H2	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-
		FAN-05-02C	Plaquettes noires extraites du des passées rouges dans H2	+++	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-
		FAN-05-02 A	Bloc dans passées rouge de l'horizon H2	+++	+++	++	++	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 10 : Description et proportion relatives des minéraux dans les échantillons de Fanay, Site B

Site	Profil	Horizon	Echantillon	Description	Minéraux																	Matière Organique
					Quartz	Feldspaths		Micas		Oxydes de Fe	Minéraux argileux					Oxyde	Sulfate de Fe	Sulfure de Fe	Oxy-hydroxyde de Fe		
						Feldspath K	Plagioclase	Muscovite	Biotite		Chlorite	Kaolinite	Smectite	Vermiculite	IS	Gibbsite	Jarosite	Pyrite	Lepidocrocite	Ferrihydrite	
Tranchée A			PEN-04-A-01	A 0,6 m du début de la tranchée. Arène marron beige à 30 cm de profondeur.																		
			PEN-04-A-02	A 2,4 m du début de la tranchée. Filon discontinu gris-noir à 60 cm de profondeur.																		
			PEN-04-A-03	A 2,4 m du début de la tranchée. Granite rose altéré, très friable à 70 cm de profondeur	+++	++	++	++	++	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-04	A 2,4 m du début de la tranchée. Granite gris friable à 60 cm de profondeur	+++	++	++	+++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-05	A 2,4 m du début de la tranchée. Faciès sableux ocre jaune à 20 cm de profondeur.	+++	++	++	+++	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-06	A 2,4 m du début de la tranchée. Petits blocs décimétriques de pegmatites, avec de gros feuillets de Mica à 40 cm de profondeur.	++++	-	+	+	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W		PEN-04-A-07	A 4,4 m du début de la tranchée. Arène jaune orangée à 0,50m de profondeur	+++	++	++	++	++	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-07 < 2 µm	A 4,4 m du début de la tranchée. Arène jaune orangée à 0,50m de profondeur	++	+	+	+	+	-	+	++	-	++	++	+	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-08	A 4,4 m du début de la tranchée. Blocs complètement arénisés, roses à grains fins à la base de la tranchée. 60 cm de profondeur.	+++	++	+++	+++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		H2	PEN-04-A-09	A 6 m du début de la tranchée. Représentatif de l'arène grise, sablo-graveleuse, de l'horizon H2 entre 30 et 60 cm de profondeur. L'arène grise contient des grains plus anguleux que les arènes ocre dans les horizons H1 et H3	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-09A	A 6 m du début de la tranchée. Bloc de « stérile » granitique gris, frais, à gros grains (centimétriques) de 10 cm de diagonale, prélevé dans l'arène grise à 40 cm de profondeur	+++	++	++	+++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		H3	PEN-04-A-09B	A 6 m du début de la tranchée. Représentatif de l'arène ocre sablo-argileuse de l'horizon H3 est prélevé autour de 80 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-09C	A 6 m du début de la tranchée. Granite rose, microgrenu, altéré mais compact. Le bloc de 15 cm de diagonale est orangé à l'extérieur.	+++	++	+++	+	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		H1	PEN-04-A-09D	A 6 m du début de la tranchée. Horizon H1, arène sablo-graveleuse ocre-jaune prélevée entre 15 et 30 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-10	A 7 m du début de la tranchée. Boue grise marron humide sous le niveau humifère, à 10cm de profondeur. Présence de petits blocs de 5 à 10 cm de granite à gros grains ainsi que de petites racines.	+++	++	++	++	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-10 < 2 µm	A 7 m du début de la tranchée. Boue grise marron humide sous le niveau humifère, à 10cm de profondeur. Présence de petits blocs de 5 à 10 cm de granite à gros grains ainsi que de petites racines.	+	+	+	+	+	-	+	+	++	+	+	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-11	A 7 m du début de la tranchée. Niveau de granite à gros grains jaune orangé. Prélèvement du bloc complètement arénisé, friable. De 20 à 30 cm de profondeur.	+++	+++	++	+++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-11 < 2 µm	A 7 m du début de la tranchée. Niveau de granite à gros grains jaune orangé. Prélèvement du bloc complètement arénisé, friable. De 20 à 30 cm de profondeur.	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-12	A 7 m du début de la tranchée. Fines de la matrice, petits morceaux de granite. Présence de quelques racines très fines. Le prélèvement est fait à près de 50 cm sous le niveau humifère.	+++	++	++	++	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-12 < 2 µm	A 7 m du début de la tranchée. Fines de la matrice, petits morceaux de granite. Présence de quelques racines très fines. Le prélèvement est fait à près de 50 cm sous le niveau humifère.	+	+	+	+	+	-	+	+	++	+	+	-	+	-	-	-	-
			PEN-04-A-13	A 7 m du début de la tranchée. Bloc de granite frais à gros grains, gris blanc à 70 cm de profondeur.	+++	+++	+++	+++	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 11 : Description et proportion relatives des minéraux dans les échantillons de Pény, Tranchée A 1/2

Site	Profil	Horizon	Echantillon	Description	Minéraux																	Matière Organique
					Quartz	Feldspaths		Micas		Oxydes de Fe	Minéraux argileux					Oxyde	Sulfate de Fe	Sulfure de Fe	Oxy-hydroxyde de Fe		
						Feldspath K	Plagioclase	Muscovite	Biotite		Chlorite	Kaolinite	Smectite	Vermiculite	IS	Gibbsite	Jarosite	Pyrite	Lepidocrocite	Ferrihydrite	
Tranchée A	X	H4	PEN-04-A-14	A 10 m du début de la tranchée. Dans H4 niveaux noirs sablo-argileux en filon discontinu à 65 cm de profondeur	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-14 < 2 µm	A 10 m du début de la tranchée. Dans H4 niveaux noirs sablo-argileux en filon discontinu à 65 cm de profondeur	++	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	++	-	-	-	-	-
		H3	PEN-04-A-15	A 10 m du début de la tranchée.H3 partie du gros bloc, de 20 cm en diagonale, compacté de granite rose orangé friable, entre 50 et 60 cm de profondeur	+++	+++	++	++	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		H2	PEN-04-A-16	A 10 m du début de la tranchée.Arène grise graveleuse, horizon H2, prélevé entre 30 et 50 cm de profondeur	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		H1	PEN-04-A-17	A 10 m du début de la tranchée.Horizon ocre-beige H1, arène sablo-graveleuse, avec de rares racines, prélevée à 20 cm de profondeur	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Ah	PEN-04-A-18	A 10 m du début de la tranchée.Prélevé entre Ah et H1 à 10 cm de profondeur. Arène mélangée à un sol brun, riche en racines, sablo-graveleuse.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Y	H3	PEN-04-A-19	A 19 m du début de la tranchée. Arène ocre-beige sablo-graveleuse prélevée entre les blocs.	+++	++	++	++	++	+	++	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-20	A 19 m du début de la tranchée .Bloc, décimétrique dans la diagonale, de granite blanc altéré, cassant.	+++	+	+	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-21	A 19 m du début de la tranchée. Bloc, décimétrique dans la diagonale, de granite rose, très altéré et friable.	+++	++	+	++	+	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-22	A 19 m du début de la tranchée. Bloc, décimétrique dans la diagonale, de granite rose-orangé altéré.	+++	++	+	++	++	+	++	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-23	A 19 m du début de la tranchée. Bloc, décimétrique dans la diagonale, de granite rose-orangé altéré.	+++	++	++	++	++	+	++	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-24	A 24 m du début de la tranchée. Bloc décimétrique à 20 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-25	A 24 m du début de la tranchée. Arène ocre jaune à 100 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-26	A 24 m du début de la tranchée. Arène marron sablo-graveleuse à 40 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-27	A 24 m du début de la tranchée. Arène gravelo-sableuse au contact supérieur du faciès maron à 35 cm de profondeur.	+++	++	++	+	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-28-A	A 24 m du début de la tranchée. Bloc décimétrique à 20 cm de profondeur.	+++	+	+++	++	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-28-B	A 24 m du début de la tranchée. Arène grise, sous Ah, à 20 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Z	Arène	PEN-04-A-29	A 25 m du début de la tranchée, arène homogène ocre jaune sableuse à 150 cm de profondeur	+++	++	++	++	++	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
			PEN-04-A-29 < 2 µm	A 25 m du début de la tranchée, arène homogène ocre jaune sableuse à 150 cm de profondeur	-	+	+	+	-	++	-	+	++	+	++	+	-	-	-	-	-
		Bloc	PEN-04-A-30	A 25 m du début de la tranchée. Gros bloc de granite rose-orangé, altéré, à gros grains (centimétriques) de 20 cm dans la diagonale à 150 cm de profondeur.	+++	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 12 : Description et proportion relatives des minéraux dans les échantillons de Pény, Tranchée A 2/2

Site	Profil	Horizon	Echantillon	Description	Minéraux																	Matière Organique
					Quartz	Feldspaths		Micas		Oxydes de Fe	Minéraux argileux					Oxyde	Sulfate de Fe	Sulfure de Fe	Oxy-hydroxyde de Fe		
						Feldspath K	Plagioclase	Muscovite	Biotite		Chlorite	Kaolinite	Smectite	Vermiculite	IS	Gibbsite	Jarosite	Pyrite	Lepidocrocite	Ferrihydrite	
Zone humide site 1	Tarière 1	A	PEN-TAR1-A	Horizon argilo-silteux de surface	+++	+	+	++	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-
			PEN-TAR-1-A < 2 µm	Fraction argileuse de l'horizon argilo-silteux de surface	+++	+	+	++	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-
		B	PEN-TAR1-B	Horizon sableux	+++	++	+	++	++	+	+	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-
		C	PEN-TAR1-C	Horizon sableux	+++	++	++	+++	++	+	+	+	-	-	-	++	-	+	-	-	-
		D	PEN-TAR1-D	Horizon argilo-sableux	+++	++	+	++	++	+	+	+	-	-	-	++	-	++	-	-	-
		E	PEN-TAR1-E	Horizon argilo-sableux	+++	++	++	+	++	+	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	+
		F	PEN-TAR1-F	Horizon argilo-sableux	+++	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	+
		G	PEN-TAR1-G	Horizon argilo-sableux	+++	+++	++	++	++	+	-	-	-	-	-	+	-	++	-	-	+
Zone humide site 2	Tarière 2	A	PEN-TAR2-A	Horizon sableux de surface	+++	+++	++	++	++	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
		B	PEN-TAR2-B	Horizon limoneux-argileux	++	++	+++	+++	+++	++	++	++	+	+	-	++	-	++	-	-	-
		C	PEN-TAR2-C	Horizon sableux	+++	+++	++	++	++	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
			PEN-TAR-2-C < 2 µm	Fraction argileuse de l'horizon sableux	++	++	+	+	+	-	+	++	-	+	-	+	-	-	-	-	-

Tableau 13 : Description et proportion relatives des minéraux dans les échantillons de Pény, des tarières

5.1.3 Comparaison de la minéralogie entre les sites de Fanay et Pény

Discussion

L'étude de la composition minéralogique des horizons de technosols permet de confirmer les caractéristiques pédologiques déduites des observations de terrains et les processus de transformation des minéraux qui ont lieu dans les verses à stériles ainsi que les verses remaniées.

Les intensités relatives des minéraux hérités de la paragénèse initiale et des minéraux néoformés donnent des informations sur l'état d'altération de l'échantillon. Les minéraux argileux peuvent être hérités d'épisodes hydrothermaux antérieurs à la mise en verse (tel que la chlorite dans les lamprophyres **cf. Chapitre 4**) et dans ce cas leur intensité est telle qu'ils sont observables dans les diffractogrammes de l'échantillon total. Les minéraux argileux se forment également durant l'altération météorique superficielle avant ou après la mise en verse. Une des problématiques majeures de la caractérisation de l'altération des stériles dans les verses est de déterminer si l'altération météorique est primaire (pré-mise en verse) ou secondaire (post-mise en verse).

Une étude de l'altération du massif granitique de Saint-Sylvestre rapporte une altération supergène jusqu'à 30 m de profondeur (Barbier et Ranchin, 1969). Il y a donc au maximum 30 m de saprock/saprolite avec des traces d'altération météorique en surface. Lors des travaux miniers ces granites, ainsi que les granites sains en dessous sont extraits pour accéder au minerai. Les travaux miniers souterrains atteignent des profondeurs de plusieurs centaines de mètres (AREVA, s.d.). Si on considère ici la valeur de 200 m de profondeur et une section de tunnel de 10 m de diamètre, le volume total de roches extraites peut être estimé au volume d'un cylindre de rayon R, rayon de la section du tunnel, et de hauteur h, la profondeur de la mine, par le calcul suivant :

$$V = \pi . R^2 . h$$

On obtient un total de 15 700 m^3 de stériles. Le volume contenant des traces d'altération météorique est estimé en remplaçant la profondeur par la profondeur de saprolite/saprock soit 30 m. On obtient alors un volume affecté par l'altération de 2 355 m^3. Ce qui fait au maximum 15 % du volume total des stériles affecté par l'altération météorique avant la mise en verse.

Les mines à ciel ouvertes sur des surface de 150 000 m^2 atteignent des profondeurs de 150 m en moyenne (AREVA, s.d.). On estime le volume total de roches extraites avec le même calcul que pour les travaux miniers souterrains et on obtient un volume total de roches extraites de $22{,}5.10^6$ m^3 et un volume contenant des traces d'altération météoriques à $4{,}5.10^6$ m^3. Ce qui fait au maximum 20 % du volume total des stériles affecté par l'altération météorique avant la mise en verse. Ce calcul sommaire permet de supposer que la proportion de stériles affectés par une altération météorique « primaire » est faible (< 20 %) par rapport à la quantité totale de stériles mis en verses.

Au sommet de la verse remaniée de Fanay, Site A, **Tranchée #1**, le profil de technosol ouvert montre trois horizons nommés Ah, B/C (H1) et C (H2). Le granoclassement discuté au **Chapitre**

3 se retrouve dans la distribution des fractions granulométriques. Les horizons de surface ont une fraction massique de matériaux fins plus importante, alors que l'horizon le plus profond a une fraction massique graveleuse plus importante. La composition minéralogique, similaire à la paragénèse des granites à deux micas de Saint-Sylvestre, est relativement stable dans les trois horizons c'est la preuve d'une altération débutante. La différence de couleur entre les horizons B/C et C ne peut pas être reliée à la proportion relative d'oxydes de fer, constante dans les différents horizons, mais pourrait éventuellement être liée à la quantité de fer libre.

Les pics des oxydes de fer, de la jarosite et des minéraux argileux sont plus intenses dans la fraction limoneuse ce qui traduit leur taille micrométrique (< 63 µm). Dans la fraction argileuse la proportion relative de jarosite et des minéraux argileux augmente. Associée à la faible intensité des pics dans l'échantillon total, la taille sub-micrométrique de la jarosite et des minéraux argileux permet de supposer qu'il s'agit de minéraux néoformés[46] dans les verses à stériles. Etant donné qu'aucun sulfure n'est identifié dans ces échantillons et avec la présence de jarosite on suppose que les horizons Ah, B/C et C sont donc oxydés, jusqu'à 2 m de profondeur au moins.

Toujours au sommet de la verse remaniée, en dessous de ce dépôt la **tranchée #2** révèle le profil de technosol brun composé de deux horizons sablo-limoneux de type B sous une couverture humifère de type Ah.

Les séparations granulométriques des échantillons de l'horizon humifère montre une concentration plus importante de gibbsite dans les fractions les plus fines, cela s'explique par le caractère cryptocristallin de ce minéral. La gibbsite dans ce profil de technosol témoigne de l'altération primaire des sols bruns des horizons B.

Les différences majeures observées dans l'échantillon total FAN-02-C2, contenant des proportions relatives de micas et de feldspaths plus importantes, sont dues à une fraction graveleuse plus importante, expliquée par son emplacement à la surface du niveau Ah, proche des blocs de stériles et des saprolites.

La présence d'oxydes de fer plus importante en surface, notamment dans l'échantillon FAN-02-C2, permet d'affirmer qu'il s'agit d'oxydes de fer primaires et donc d'hématite.

Enfin la pyrite, dans le bloc FAN-02-C1C, explique la présence de jarosite dans cette roche. La pyrite n'a pas la couleur jaune, par contre la jarosite, son produit d'altération, colore la roche en jaune. Si les diffractogrammes ne montrent pas de différence dans les intensités de pics de la jarosite, le gradient de couleur jaune atteste d'une quantité de jarosite plus importante, expliquée par le gradient de pyrite dans ce bloc. Ce gradient s'explique par les épisodes hydrothermaux, à l'origine des sulfures de fer (Leroy, 1978), qui ont affecté le massif granitique avec une partie du bloc (FAN-02-C1C) plus affectée que les autres (FAN-02-C1B et FAN-02-C1A). La transformation des sulfures en sulfate est le témoin de l'oxydation des verses dans un délai inférieur à 50 ans.

[46] Néoformé : employé ici pour qualifier les minéraux « secondaires » tel que définit au chapitre 2, minéraux formés par altération météorique après la mise en verse.

Au pied de la verse remaniée de Fanay le paléosol technique est identifié sous la verse à stériles. La verse est un horizon de type C. La zone d'interaction entre la couche de blocs et le paléosol est constituée d'un horizon illuvial, riche en ferrihydrite 2-lignes et en smectite. En dessous le paléosol technique est marqué par des fronts de migration d'oxyhydroxyde de fer dans des horizons de type B. En profondeur le front est diffus et il contient des plaquettes noires indurées de lépidocrocite.

La roche et l'arène de l'horizon de stériles sont plus riches en oxyde de fer que les sols sous-jacents, les oxydes de fer sont donc de l'hématite, primaire.

Ce profil de sol est constitué d'horizons très différents en termes de maturité. Les séparations argileuses sont révélatrices de la proportion de minéraux secondaires de petite taille, d'après ces valeurs le dépôt illuvial H0 et l'horizon B profond sont les plus matures, vient ensuite l'horizon B supérieur et enfin l'horizon de stériles de type C.

La distinction entre la composition minéralogique de l'horizon C et des horizons B illuviaux sous-jacents est principalement faite par la différence en intensité des pics du plagioclase et de la biotite. Ces minéraux sont présents en proportions relatives plus faibles dans les horizons B ce qui témoigne de leur altération plus poussée.

Les deux types d'hydroxydes de fer illustrent ce contraste de maturité des horizons avec la présence d'un linéament de ferrihydrite 2-lignes, hydroxyde de fer moins stable (Das *et al.*, 2011), en surface et des plaquettes lépidocrocite et d'oxydes de fer, minéraux plus stables thermodynamiquement (Cornell *et al.*, 1989; Schwertmann *et al.*, 1999), (Smith, Bailey, *et al.*, 2013) dans l'horizon le plus profond.

Au sommet de la verse de Pény, dans le **profil W** les arènes ocre des horizons H1 et H3 contiennent des grains arrondis et les produits d'altération, tel que les minéraux argileux sont plus importants, par rapport à l'arène grise et aux blocs. Ces arènes sont donc mécaniquement et chimiquement plus altérées.

L'absence d'oxydes de fer dans ces horizons plus altérés, H1 et H3, montre que dans ce profil les oxydes de fer sont des minéraux primaires et donc de l'hématite.

La présence de ce β-quartz (qui cristallise à des températures entre 570°C et 800°C) dans l'arène PEN-04-A-09, indique une zone de température et de pression plus forte, au niveau d'une faille très probablement. Cet échantillon d'arène est un mélange de produits de l'altération mécanique des blocs de la verse. PEN-04-A-09 ne présente aucun autre indice d'altération par un épisode hydrothermal. Le β-quartz proviendrait donc de la dégradation mécanique d'une roche qui en contenait, suite au mélange anthropique des arènes ce produit d'altération allochtone se retrouve dans l'arène.

Etant donné la très faible intensité des pics de minéraux argileux dans tous les échantillons du profil W il s'agit de minéraux néoformés par altération météorique de la verse.

Dans le **profil X** l'absence d'oxyde de fer limitée à l'échantillon de granite ocre jaune friable (PEN-04-A-15) et sa couleur permettent de supposer une altération chimique avec dissolution et/ou migration des oxydes de fer primaires.

La granulométrie sablo-argileuse du filon noir est caractéristique d'une forte altération, il s'agit d'une transformation chimique ou d'une migration mécanique de petits minéraux. La présence

d'oxyde de fer dans ce filon noir permet de supposer qu'il s'agit de précipitation d'oxyde de fer secondaire ou de migration et reconcentration des oxydes de fer primaires. Ces oxydes de fer sont les seuls minéraux identifiés susceptibles d'être à l'origine de la couleur noire de l'échantillon. Cet échantillon contient également de la gibbsite et une proportion relative de minéraux argileux importante.

La proportion relative de biotite dans l'horizon B et dans la roche altérée est importante. Une concentration importante de biotite dans des échantillons altérés ou dépôts illuviaux montre que l'altération affecte moins la biotite que les plagioclases. Cela est cohérent avec l'altération préférentielle des plagioclases à pH faiblement acide (Takaya, 2014). La faible intensité des pics de plagioclases des arènes ocre beige (PEN-04-A-17) et grise (PEN-04-A-16) est également un indicateur de leur altération préférentielle.

Ce profil est hétéroclite, les horizons ne sont pas bien définit et il n'y a pas de relation entre la structure du profil et l'altération. Seul le filon noir concentre les produits de l'altération (minéraux argileux, gibbsite et oxydes de fer) en profondeur en association avec les minéraux de la paragenèse initiale.

Le **profil Y** montre une intensité plus forte du pic des oxydes de fer dans PEN-04-A-20, il n'est pas lié à la couleur rose du granite mais probablement à la patine orangée à la surface des blocs. Dans cet échantillon friable la circulation de fluide orange est visible entre les grains du bloc. Avec une intensité de pics des minéraux argileux intermédiaire, par rapport aux différents blocs de l'horizon H3, l'arène PEN-04-A-19 semble être un mélange de l'altération mécanique de ces blocs.

Dans le **profil Z,** comme les autres blocs du sommet de Pény, PEN-04-A-30 est recouvert d'une patine orangée liée à l'altération secondaire dans la verse par des phénomènes d'oxydation.

L'arène de ce profil se démarque par la présence de minéraux argileux interstratifiés et la concentration plus forte en oxydes de fer dans sa fraction argileuse. Cette concentration en oxydes de fer indique des oxydes de fer inférieurs à 2 µm. Cela peut être expliqué par la néoformation de ces oxydes de fer dans la verse ou par dissolution et illuviation des oxydes de fer primaires.

Au **point 1** de la zone d'eau stagnante, de la surface à la profondeur le milieu est réducteur, d'où la présence de pyrites néoformées. La granulométrie plus fine des horizons profonds, associée à la quantité plus importante de matière organique sont propices à un milieu réducteur, ce qui explique les pics intenses de la pyrite dans les horizons profonds.

Etant donné l'absence de minéraux argileux dans l'horizon PEN-TAR-1-G, la gibbsite observée est très probablement allogène. Des horizons PEN-TAR-1-B à PEN-TAR-1-D les minéraux argileux et la gibbsite sont susceptibles de provenir de l'illuviation des minéraux secondaires formés dans la verse à stériles ou bien de l'altération des minéraux primaires dans la zone humide.

Au **point 2** la présence de la gibbsite et de la pyrite en profondeur atteste de leur néoformation en milieu réducteur.

Conclusion

Dans les horizons de type C la majorité des blocs sont légèrement altérés, compacts et couverts d'une patine orangée d'altération, inférieure à 1 mm d'épaisseur. Lorsqu'il s'agit de granite à gros grains friable la coloration orangée est présente entre les grains. Cette coloration est le témoin de l'altération des blocs in situ dans la verse car le bloc est affecté de l'extérieur vers l'intérieur.

La présence de sulfates de fer et potassium (jarosite) dans certains échantillons de la verse, les patines orangée d'oxydes de fer sur les roches et l'aspect des profils, très secs et poreux permet de supposer que hors de l'eau la verse est totalement oxydée. Au contraire la présence importante de sulfure de fer (pyrite) dans les échantillons de la zone humide en pied de verse de Pény, laisse supposer que ces échantillons évoluent en milieu réducteur. La micromorphologie de ces minéraux qui est exposée au **Chapitre 6** permet de discuter plus précisément de la néoformation de ces sulfures de fer.

Dans les horizons de type B les minéraux de la paragénèse du massif granitique de Saint Sylvestre sont retrouvés, les pics du plagioclase sont moins intenses ce qui témoigne de l'altéromorphose de ces minéraux. Les minéraux argileux sont généralement présents en proportion plus importante que dans les horizons C et la gibbsite est parfois identifiée :

Dans les technosols de mélange entre sol brun et stériles, le caractère plus mature du sol brun est visible par le pic plus fort de minéraux argileux et la présence de gibbsite identifiée dans l'échantillon total. Dans des échantillons moins matures la gibbsite n'est visible que dans la fraction argileuse.

En pied de verse à stériles, un horizon d'illuviation à l'interface avec le paléosol technique se forme, il est constitué de ferrihydrite. Cette ferrihydrite pourrait provenir de la dissolution des oxydes de fer primaires observés dans les horizons C principalement. En profondeur dans le paléosol des cristallisations de lépidocrocite marquent un front de migration plus ancien.

Au sommet des verses à stériles sur les plateaux à 1 m de profondeur un début d'illuviation est observé avec une accumulation d'oxydes de fer et de minéraux argileux.

Dans la zone humide du pied de verse des horizons holorganiques se forment, mélange de minéraux d'altération et de matière organique. Le milieu réducteur favorise la présence de pyrites dont l'origine sera discutée au **Chapitre 6**.

Dans les horizons de surface de type Ah la matière organique en développement se mêle à l'arène granitique, ces horizons conservent la paragénèse initiale du granite de Saint-Sylvestre.

Dans tous les horizons des minéraux argileux sont identifiés, smectite dioctahédrique, vermiculite, chlorite et kaolinite. Seules les proportions relatives varient. Un échantillon de type C (FAN-02-C1C) se démarque de cette signature par la présence de smectite trioctaédrique, très probablement liée à un épisode d'altération hydrothermale primaire, dans ce même horizon on note la présence de minéraux argileux interstratifiés. Seul un autre horizon (Pény, profil Z, PEN-04-A-29) contient ces minéraux interstratifiés, mais aucune trace d'altération hydrothermale primaire n'y est visible.

L'accumulation de produits d'altération fins dans la zone humide et le dépôt d'illuviation argileux à l'interface avec le paléosol technique montre que l'altération chimique et mécanique est à l'origine d'un granoclassement. Ce granoclassement est caractérisé par des tailles de grains plus fins en pied de verse, contrairement au granoclassement induit lors des travaux de mise en verse (cf. **Chapitre 3**).

5.2 Géochimie des stériles

L'analyse de 74 échantillons des sites de Pény et Fanay prélevés dans cinq tranchées a permis de mettre en évidence les fractionnements géochimiques et caractériser les processus d'altération dans les verses. Suivant des critères géostructuraux, les échantillons se répartissent en 4 catégories : « roches », « arènes », « technosols », « technosols de zone humide ». Afin de simplifier le traitement des données et d'éviter la multiplication de catégories les auréoles d'altération ont été rassemblées avec les arènes et les horizons riches en oxyhydroxydes de fer ont été classés dans la catégorie des technosols.

Incertitude

De nombreux instruments et techniques de mesures ont été employés pour mesurer les concentrations élémentaires en % pds des échantillons. Les incertitudes instrumentales sont négligeables par rapport aux incertitudes expérimentales. Les incertitudes expérimentales sont liées :

- à l'échantillonnage d'une faible quantité de poudre (50 mg) représentative de près d'un kilogramme d'échantillon,
- à la qualité de l'extraction des minéraux argileux, pour les fractions < 2 µm, dans une quantité totale de 10 g d'échantillon,
- à la qualité de la procédure de minéralisation (cf. **Chapitre 3**).

Afin d'évaluer l'incertitude expérimentale certains échantillons ont fait l'objet de deux dosages sur deux minéralisations ou deux extractions argileuses distinctes (**Annexes 5.28 à 5.31**). Pour chaque élément les coefficients de variation (CV) sont calculés et moyennés afin d'estimer l'incertitude expérimentale. La mesure de la dispersion des données par rapport à la moyenne se fait par le calcul de l'écart-type σ (avec µ la moyenne des valeurs, $\bar{\mu}$ l'espérance et n le nombre de valeurs) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\mu - \bar{\mu})^2}{(n-1)}}$$

Le rapport entre l'écart type et la moyenne permet d'obtenir le pourcentage de déviation standard relatif ou coefficient de variation (avec σ l'écart type et µ la moyenne) :

$$CV = \frac{\sigma}{\mu}.100$$

(a) Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3* *(Fe total assimilé à Fe_2O_3)	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	BaO
CV échantillons totaux (%)	*1.3*	2.7	7.3	6.5	5.5	5.7	5.4	7.1	9.1	3.8	**18.0**
Elément	**LOI**	**C**	**S**	**U**	**Ba**	**Ce**	**Cr**	**Cs**	**Dy**	**Er**	**Eu**
CV échantillons totaux (%)	8.0	7.9	**28.3**	7.5	5.3	**15.8**	**67.4**	7.6	6.5	6.9	**11.0**
Elément	**Ga**	**Gd**	**Hf**	**Ho**	**La**	**Lu**	**Nb**	**Nd**	**Pr**	**Rb**	**Sm**
CV échantillons totaux (%)	5.5	**13.0**	16.7	7.3	**20.8**	**16.9**	**12.3**	**17.0**	**19.5**	4.1	**11.0**
Elément	**Sn**	**Sr**	**Ta**	**Tb**	**Th**	**Tm**	**V**	**W**	**Y**	**Yb**	**Zr**
CV échantillons totaux (%)	**11.2**	**12.3**	**16.1**	8.7	5.6	8.3	**15.3**	**23.3**	6.5	**13.6**	**16.6**

(b) Elément	Al_2O_3	Fe_2O_3* *(Fe total assimilé à Fe_2O_3)	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	S	U
CV échantillons < 2 µm (%)	0.8	2.9	**17.0**	1.5	**20.2**	4.3	5.4	9.6	3.8	**21.2**	4.1
Elément	**Ba**	**Ce**	**Cr**	**Dy**	**Er**	**Eu**	**Gd**	**Ho**	**La**	**Lu**	**Nd**
CV échantillons < 2 µm (%)	5.7	4.2	5.0	3.4	3.1	6.7	3.9	4.0	5.0	3.8	3.8
Elément	**Pr**	**Rb**	**Sm**	**Sr**	**Tb**	**Th**	**Tm**	**V**	**W**	**Y**	**Yb**
CV échantillons < 2 µm (%)	3.6	4.3	3.8	8.4	3.5	3.3	3.1	3.7	**29.3**	2.2	4.0
Elément	**Zr**										
CV échantillons < 2 µm (%)	3.6										

Tableau 14 (a) : Valeurs des coefficients de variations (CV) en pourcentage, assimilées aux incertitudes pour les échantillons totaux. En gras les CV > 10 %, en gras et rouge les CV > 50 %. (b) : Valeurs des coefficients de variations (CV) en pourcentage, assimilées aux incertitudes pour les fractions argileuses. En gras les CV > 10 %.

La valeur de ce coefficient de variation est de 12 % pour les échantillons totaux en moyenne (Tableau 14a). Pour les éléments majeurs les CV varient de 1,3 % pour SiO_2 à 9,1 % pour MnO. Le CV de la perte au feu est de 8 %, celui de C est de 7,9 % et celui de S est de 28,3 %. Pour les éléments traces le CV varie entre 4,1 % pour le Rb et 67,4 % pour le Cr. Le CV de l'U est de 7,5 % et celui de Th est de 5,6 %. La forte incertitude sur les valeurs de chrome est due aux faibles concentrations de cet élément, en dessous ou trop proche du seuil de détection (10 ppm, **Annexes 5.30 et 5.31**). Pour les terres rares le CV varie entre 6,5 % pour le Dy et 20,8 % pour La. Pour les fractions < 2 µm le coefficient de variation est de 6,2 % en moyenne (Tableau 14b). Pour les éléments majeurs le CV est de 0,8 % pour Al_2O_3 et 20,2 % pour Na_2O. Il est de 21,2 % pour S. Pour les éléments traces les valeurs du CV sont entre 2,2 % pour Y et 29,3 % pour W.

Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation de Bravais-Pearson permet de discuter de la relation entre deux variables. Ici le coefficient de corrélation permet de déterminer les variations élémentaires concomitantes. Il se calcul grâce au rapport de la covariance (moyenne des produits des écarts à la moyenne) et du produit des écarts-types des deux variables (avec r le coefficient de corrélation linéaire, σ l'écart-type, X et Y les deux variables et Cov, la covariance) :

$$r = \frac{Cov\,(X,Y)}{\sigma_X \sigma_Y}$$

Les valeurs du coefficient de corrélation sont comprises entre -1 et 1. Lorsque r = -1, les variables sont parfaitement anti corrélées, lorsque r = 1 les variables sont parfaitement corrélées, à r = 0 il n'y a pas de rapports entre les deux variables. Le coefficient de corrélation est significatif à partir d'un certain nombre d'échantillon, une valeur proche de -1 ou 1 indique une forte corrélation négative ou positive, mais pas une relation de cause à effet et d'autres méthodes de traitement des données sont nécessaire afin de valider les corrélations calculées.

Choix de la roche mère

Grâce aux analyses de la minéralogie et de la géochimie les échantillons peuvent être classés par degré d'altération. Une sélection de trois granites peu altérés, de composition chimique connue, est comparée aux compositions chimiques des granites référencés dans la littérature dans la même région (Leroy, 1978, 1984; Nos *et al.*, 2014) (**Annexe 5.28**). Il s'agit des échantillons FAN-02-D7Ag, FAN-05-09A et PEN-04-A-09A.

Les coefficients de variation sont calculés ici pour estimer les écarts entre les échantillons d'un groupe, pour les groupes des granites référencés dans la littérature et des échantillons granitiques peu altérés (**Annexe 5.28**). Les CV sont faibles dans les deux groupes pour le SiO_2 (1,2 % et 2,5 %) et Al_2O_3 (0,6 % et 0,4 %) dont les valeurs respectives sont en moyenne de 72 % pds et 14 % pds. Lorsque les concentrations sont faibles (< 1 % pds) les valeurs des coefficients de variations sont plus importantes, par exemple pour TiO_2, MgO et CaO dont les CV sont respectivement de 25,2 %, 24,3 % et 42,1 % pour les granites référencés dans la littérature. Les valeurs sont de 48,1 %, 49 % et 26,1 % pour les granites peu altérés. Pour TiO_2 et MgO les valeurs importantes du CV peuvent être expliquées par un échantillon qui se démarque par sa composition chimique dans le groupe des granites peu altérés, FAN-05-09A. Les valeurs en rouge et en italique en **Annexe 5.28** signalent cette différence particulièrement prononcée pour les concentrations de Ba (37,5 ppm contre 334 et 408 ppm), Sr (17,4 ppm contre 87 et 102 ppm) et Th (2,7 ppm contre 16,2 et 32,8 ppm).

Entre les deux granites restants, FAN-02-D7Ag et PEN-04-A-09A le matériau parent[47], appelé aussi la « roche mère » (RM), sélectionné est la roche granitique FAN-02-D7Ag du site A, tranchée #1 de Fanay (cf. **§ 3.2.1.1**). La RM permet, entre autres, de déterminer des enrichissements ou des appauvrissements relatifs grâce au calcul de rapports directs entre un échantillons et la RM ou à des calculs plus élaborés tel que le bilan iso-élémentaire (Middelburg *et al.*, 1988) détaillé dans la suite.

Choix d'un élément invariant

Plusieurs éléments peuvent être considérés comme des « invariants » à l'échelle de la verse à stériles. Il s'agit d'éléments chimiques contenus dans des minéraux résistants, tels que le zircon ou le rutile, ou d'éléments qui, bien que lessivés, se reconcentrent rapidement et localement dans des minéraux secondaires par précipitation ou sorption. Ces éléments sont le titane, le zirconium, le thorium et le hafnium (Middelburg *et al.*, 1988; Egli et Fitze, 2000; Teitler *et al.*, 2015). Les éléments invariants sont un premier indicateur de l'altération relative des échantillons. Afin de discuter des tendances d'altération il convient de sélectionner un élément. Le hafnium est trop peu concentré, de 1 à 12 ppm (**Annexes 5.30 et 5.32**). Le

[47] Matériau parent : Roche dure ou meuble dont dérive un solum.

zirconium aurait pu être utilisé mais sa concentration connait de trop grandes variations entre les échantillons, dues à la distribution aléatoire des zircons dans les roches (Nesbitt, 1979). Le titane est sélectionné comme invariant car il est plus abondant que le zirconium donc sa concentration est homogène entre deux blocs d'un même massif granitique. Cette homogénéité se traduit dans les coefficients de variations moyens calculés pour les échantillons totaux, plus faibles pour TiO_2 (7,1 %) que pour Zr (16,6 %) dans les échantillons totaux (Tableau 14).

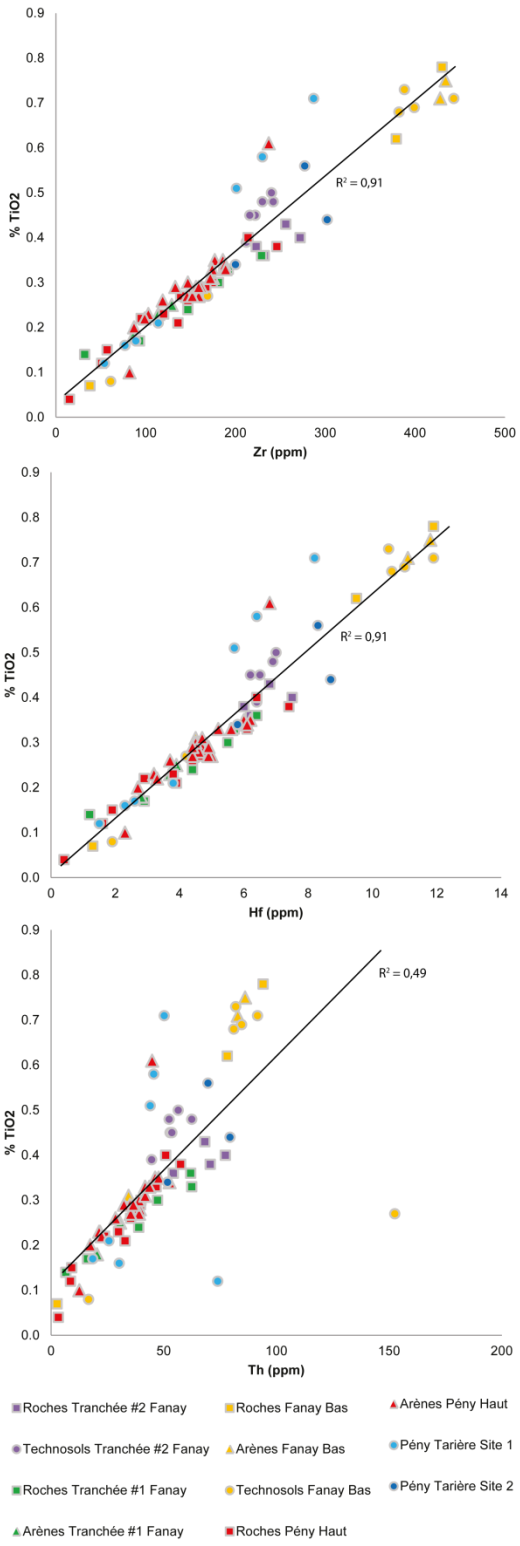


Figure 54 : Diagrammes montrant les variations de TiO_2 (% pds) en fonction de Zr Hf et Th (ppm) pour les échantillons identifiés par site et par types.

Les diagrammes binaires entre ces éléments invariants montrent des rapports linéaires et par conséquent un comportement similaire lors de l'altération des échantillons de roches et d'arènes (Figure 54). Les échantillons les plus affectés par l'altération tels que les technosols et les échantillons de la zone humide se distinguent de la tendance linéaire car il s'agit de produits d'altération or les rapports linéaires entre les éléments invariants sont mis en évidence lorsque l'altération est isovolumétrique. Le rapport est calculé par le carré du coefficient de corrélation qui prend en compte la dispersion des données. Pour TiO_2 et Zr et TiO_2 et Hf $r^2 = 0,91$. Pour TiO_2 et Th est $r^2 = 0,49$.

Bilan iso-élémentaire

Les gains et pertes d'éléments dans un échantillon sont calculées grâce au bilan iso-élémentaire $R_{X,}$ en pourcentage (avec X un élément, Y un échantillon et RM la « roche mère ») :

$$R_X = \left(\frac{[X]_Y/[TiO_2]_Y}{[X]_{RM}/[TiO_2]_{RM}} - 1\right)100$$

Les variations discutées par le calcul des bilans iso-élémentaires sont à considérer en fonction de la roche mère FAN-02-D7Ag et de l'élément invariant choisi, ici le titane. Les blocs de stériles ne sont pas en place comme dans un régolithe naturel il faut donc considérer les valeurs du bilan iso-élémentaire d'un échantillon à l'autre. Les variations inférieures à 20% ne sont pas prises en compte, car elles ne sont pas considérées comme significatives.

Calcul du CIA

Au **Chapitre 4** le CIA, Chemical Index of Alteration est utilisé et permet de séparer les échantillons en fonction de leur degré d'altération :

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)} 100$$

Entre 55 et 65 les échantillons sont peu altérés, au-delà ils sont très altérés. Le calcul du CIA se base sur la supposition que l'aluminium est immobile. Dans les échantillons totaux la concentration en aluminium de tous les échantillons est relativement stable, autour de 15 % pds de Al_2O_3 (**Annexes Tableau 5.29 et 5.31**), ce qui ne veut pas dire que l'aluminium est immobile mais que sa proportion est stable peu importe le degré d'altération de l'échantillon.

5.2.1 Distribution des éléments chimiques dans les « 4 catégories » (cf compartiment géostructuraux des verses)

Dans les quatre catégories d'échantillons, roches, arènes, technosol et technosol de zone humide les éléments chimiques analysés sont les suivants :

- Les métaux alcalins : Na_2O, K_2O, Rb et Cs
- Les métaux alcalino-terreux : MgO, CaO, Sr et Ba
- Métalloïdes : SiO_2
- Métaux de transition : TiO_2, V, MnO, Fe_2O_3, Y, Zr, Nb, Hf, et W
- Métaux post transition, ou pauvres : Al_2O_3, Ga, Sn
- Les lanthanides : La Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb et Lu
- Les actinides : Th et U
- Les non métaux : C, P_2O_5 et S

Pour chaque élément la limite de détection, les valeurs minimum et maximum, la moyenne et la médiane sont recensés dans le Tableau 15. Lors des calculs des coefficients de corrélations certains élément sont mis à part car leur concentration est très faible et les variations ne sont pas significatives. Il s'agit des éléments suivants : Eu, Tb, Ho, Er, Lu et Yb. Les échantillons qui se démarquent déjà de la tendance générale comme la pegmatite de Pény ou les échantillons riches en oxyhydroxyde de fer du pied de Fanay ont également été mis de côté.

Elément	%pds SiO2	+/-	%pds Al2O3	+/-	%pds Fe2O3	+/-	%pds CaO	+/-	%pds MgO	+/-	%pds Na2O	+/-	%pds K2O	+/-	%pds TiO2	+/-
Limite	0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01	
MAX	91.7	1.2	23.1	0.6	61.3	4.5	0.97	0.1	1.44	0.08	4.4	0.2	8.2	0.4	0.8	0.1
MIN	8.2	0.1	3.5	0.1	1.0	0.1	0.10	0.01	0.07	0.00	0.24	0.01	0.55	0.03	0.04	0.003
Moyenne	65.8	0.9	14.4	0.4	3.4	0.3	0.45	0.03	0.48	0.03	2.0	0.1	5.1	0.3	0.3	0.02
Médiane	70.7	0.9	14.8	0.4	2.0	0.1	0.44	0.03	0.43	0.02	2.0	0.1	5.4	0.3	0.3	0.02
Elément	**%pds MnO**	**+/-**	**%pds P2O5**	**+/-**	**%pds BaO**	**+/-**	**%pds LOI**	**+/-**	**%pds C**	**+/-**	**%pds S**	**+/-**	**U (ppm)**	**+/-**	**CIA**	**+/-**
Limite	0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		4			
MAX	0.1	0.01	1.8	0.1	0.10	0.02	67	5	5.9	0.5	0.5	0.1	>10000	750.0	76	
MIN	0.0	0.001	0.07	0.003	*0.00*	0.00	0.8	0.1	0.020	0.002	*0.010*	0.003	14	1	60	
Moyenne	0.0	0.003	0.31	0.01	0.04	0.01	7.6	0.6	1.1	0.1	0.05	0.02	668	50	66	
Médiane	0.0	0.002	0.30	0.01	0.04	0.01	2.5	0.2	0.14	0.01	*0.010*	0.003	192	14	64	
Elément	**Ba (ppm)**	**+/-**	**Ce (ppm)**	**+/-**	**Cr (ppm)**	**+/-**	**Cs (ppm)**	**+/-**	**Dy (ppm)**	**+/-**	**Er (ppm)**	**+/-**	**Eu (ppm)**	**+/-**	**Ga (ppm)**	**+/-**
Limite	0.5		0.5		10		0.01		0.05		0.03		0.03		0.1	
MAX	836	44	254	40	190	128	47	4	11.6	0.8	4.4	0.3	2.4	0.3	50	3
MIN	27	1	8	1	*0*		1.6	0.1	0.32	0.02	0.13	0.01	0.05	0.01	3.7	0.2
Moyenne	345	18	109	17	18	12	19	1	2.8	0.2	1.0	0.1	0.6	0.1	27	2
Médiane	313	17	98	15	*10*	*7*	13	1	2.5	0.2	0.9	0.1	0.5	0.1	28	2
Elément	**Gd (ppm)**	**+/-**	**Hf (ppm)**	**+/-**	**Ho (ppm)**	**+/-**	**La (ppm)**	**+/-**	**Lu (ppm)**	**+/-**	**Nb (ppm)**	**+/-**	**Nd (ppm)**	**+/-**	**Pr (ppm)**	**+/-**
Limite	0.05		0.2		0.01		0.5		0.01		0.2		0.1		0.03	
MAX	20	3	12	2	2.0	0.1	117	24	0.3	0.1	54	7	123	21	31	6
MIN	0.6	0.1	0.4	0.1	0.060	0.004	4	1	*0.010*	0.002	1.1	0.1	4	1	1.0	0.2
Moyenne	5	1	5	1	0.43	0.03	47	10	0.10	0.02	20	2	50	9	13	3
Médiane	5	1	5	1	0.36	0.03	41	9	0.09	0.02	20	2	45	8	12	2
Elément	**Rb (ppm)**	**+/-**	**Sm (ppm)**	**+/-**	**Sn (ppm)**	**+/-**	**Sr (ppm)**	**+/-**	**Ta (ppm)**	**+/-**	**Tb (ppm)**	**+/-**	**Th (ppm)**	**+/-**	**Tm (ppm)**	**+/-**
Limite	0.2		0.03		1		0.1		0.1		0.01		0.05		0.01	
MAX	634	26	28	3	57	6	162	20	5.0	0.8	2.4	0.2	153	9	0.53	0.04
MIN	46	2	0.7	0.1	2.0	0.2	5	1	0.30	0.05	0.08	0.01	2.7	0.1	*0.010*	*0.001*
Moyenne	394	16	8.9	1	16	2	73	9	2.6	0.4	0.63	0.06	46	3	0.11	0.01
Médiane	389	16	8.0	1	15	2	70	9	2.5	0.4	0.56	0.05	42	2	0.09	0.01
Elément	**V (ppm)**	**+/-**	**W (ppm)**	**+/-**	**Y (ppm)**	**+/-**	**Yb (ppm)**	**+/-**	**Zr (ppm)**	**+/-**						
Limite	5		1		0.5		0.03		2							
MAX	42	2	147	34	68	4	3.0	0.4	443	74						
MIN	*5*	*0.2*	*1.0*	*0.2*	1.4	0.1	0.32	0.04	15	2						
Moyenne	18.7	0.7	11	3	12.8	0.8	0.8	0.1	187	31						
Médiane	14.0	0.5	5	1	10.8	0.7	0.7	0.1	173	29						

Tableau 15 : Récapitulatif des limites de détections, des valeurs minimum et maximum, des moyennes et des médianes pour les échantillons totaux. Les incertitudes sont calculées par rapport aux valeurs des coefficients de variation du Tableau 14.

Pour les quatre catégories d'échantillons totaux confondus, les **métaux alcalins** K_2O, Rb et Cs sont corrélés entre eux, le facteur de corrélation est supérieur à 0,7. Ces éléments sont également corrélés aux **métaux pauvres** Al_2O_3 et Ga et à SiO_2, seul représentant du groupe des **métalloïdes**. Na_2O ne semble pas évolué avec un autre élément mais il est anti corrélé au V, le facteur de corrélation est de -0,8. K_2O et Rb sont tous les deux anti-corrélés à Fe_2O_3 et MnO (r = -0,7 à -0,8). K_2O est également anti corrélé à la perte au feu avec r = -0,7.

Dans le groupe des **alcalino-terreux** CaO se démarque des autres éléments, il est seulement anti-corrélé à la perte au feu, avec r = -0,7. MgO, Sr et Ba ne sont pas corrélés entre eux mais ont des facteurs de corrélations > 0,7 pour les métaux de transition TiO_2, Zr, Hf, et les lanthanides La, Ce et Nd. Pr est corrélé avec MgO (r = 0,7) et Ba (r = 0,8) et Sm avec Sr (r = 0,7) et Ba (r = 0,8). Dans les groupes des lanthanides les terres rares lourdes suffisamment concentrées, Gd et Dy, sont corrélées au Ba, Gd est également corrélé à Sr. Les actinides ne sont pas corrélés entre eux mais Th est corrélé à MgO et Ba.

Parmi les **lanthanides** les terres rares légère La, Ce, Pr, Nd et Sm ainsi que Gd sont toutes corrélées entre elles avec r > 0,7. Elles sont également corrélées à TiO_2, Hf et Zr du groupe des métaux de transition, ainsi qu'à Th du groupe des **actinides**. Dy est à part, bien qu'il soit corrélé à Gd et Sm, l'autre élément corrélé est Y, du groupe des métaux de transition (r = 0,8). Th est corrélé aux terres rares légères ainsi qu'aux métaux de transition TiO_2, Zr et V. U n'est corrélé à aucun élément. Les **non métaux** ne sont pas corrélés entre eux et ne sont corrélés à aucun autre élément sauf le C qui est corrélé à la perte au feu (r = 0,9). Le **métalloïde** SiO_2 est corrélé aux métaux alcalins K et Rb, il est anti-corrélé au métal de transition MnO (r = -0,9) et à la perte au feu (r = -0,8).

5.2.1.1 Al K Ca+Na

Le diagramme ternaire Al K Ca+Na (Figure 55) est similaire à celui exposé dans le **Chapitre 4** pour les échantillons de surface. Le pôle des granites sains est central dans le diagramme, les roches sont proches de ce cercle. Les arènes sont plus nombreuses vers le pôle potassique. Les technosols et les fractions argileuses se concentrent vers le pôle Al. Deux différences majeures sont visibles par rapport aux échantillons de surface, l'absence de roches riches en calcium dans les échantillons de profondeur et la distribution des échantillons le long de l'axe Al-K de certains échantillons de surface, alors qu'en profondeur les échantillons ne sont pas aussi proche de Al-K. De plus dans ce diagramme les échantillons sont distribués en fonction de leur site d'origine :

Les échantillons d'arènes de Fanay, site A, tranchée #1, (**§ 3.2.1**) sont tous très proches du pôle des granites sains dans ce profil. Les concentrations de ces échantillons en Al_2O_3 vont de 13,9 % pds à 15,1 % pds, celles de CaO vont de 0,4 % pds à 0,7 % pds, les concentrations de Na_2O sont comprises entre 2,5 % pds à 3,3 % pds et celles de K_2O entre 4,9 % pds à 5,8 % pds, ce qui correspond aux valeurs moyennes de ces éléments pour les échantillons totaux. La fraction argileuse est orientée vers le pôle Al, avec 18,1 % pds de Al_2O_3 et 1,3 % pds de CaO, l'arène est faiblement enrichie en aluminium et en calcium, c'est la fraction argileuse la plus proche du pôle des granites sains.

Les échantillons de Fanay, site A, tranchée #2, (**§ 3.2.1**) sont proches du pôle K. Les échantillons de technosols sont localisés entre les granites et les fractions argileuses, vers le pôle Al.

Dans la tranchée de Fanay, site B, (**§ 3.2.1**) la couche de stériles et les horizons de technosol sous-jacents se distinguent dans le diagramme ternaire: le bloc de granite sain de la couche de stériles, FAN-05-09A, est situé dans le cercle des granites sains. L'arène est légèrement décalée vers le pôle K mais reste proche du pôle des granites sains. Les blocs échantillonnés dans les horizons de technosols en profondeur sont plus altérés, ils sont friables et les valeurs de CIA sont de 65 et 66, contre 63 pour le granite de surface. Ces roches et leurs auréoles d'altérations sont proches du pôle K. Dans le diagramme ternaire les échantillons de technosols riches en fer, FAN-05-08, contenant 19,9 % pds de Fe_2O_3, et FAN-05-02C, contenant 61 % pds de Fe_2O_3, (cf. **Annexes 5.29**) sont à la limite entre les échantillons totaux et les fractions argileuses, près du pôle Al. Etant donné la faible granulométrie de l'horizon riche en ferrihydrite H0, l'échantillon total est très similaire à sa fraction argileuse.

Les échantillons de Pény Tranchée A (**§ 3.2.2**) sont situés autour du pôle des granites sains. La plupart sont dans la moyenne des valeurs de K_2O ou légèrement enrichies (5,1 % pds) avec des concentrations de 5,3 % pds à 6,1 % pds. Les concentrations les plus importantes sont observées dans les échantillons de roche PEN-04-A-21 et d'arène PEN-04-A-15 avec 6,8 % pds. Les fractions argileuses de ces échantillons sont dispersées entre la fraction argileuse de l'arène de Fanay tranchée #1 et les fractions argileuses des échantillons du profil de technosol en pied de verse de Fanay. Les échantillons de granites et l'arène du haut de Pény PEN-04-A-09C, PEN-04-A-28A et PEN-04-A-08 se démarquent du reste des échantillons de ce site par un enrichissement en Na_2O par rapport à la moyenne de 2 % pds, leurs concentrations sont comprises entre 3,9 % pds et 4,4 % pds. Ils se regroupent avec le granite de surface du pied de Fanay (FAN-05-09A) et un échantillon de la zone humide (PEN-TAR1-E).

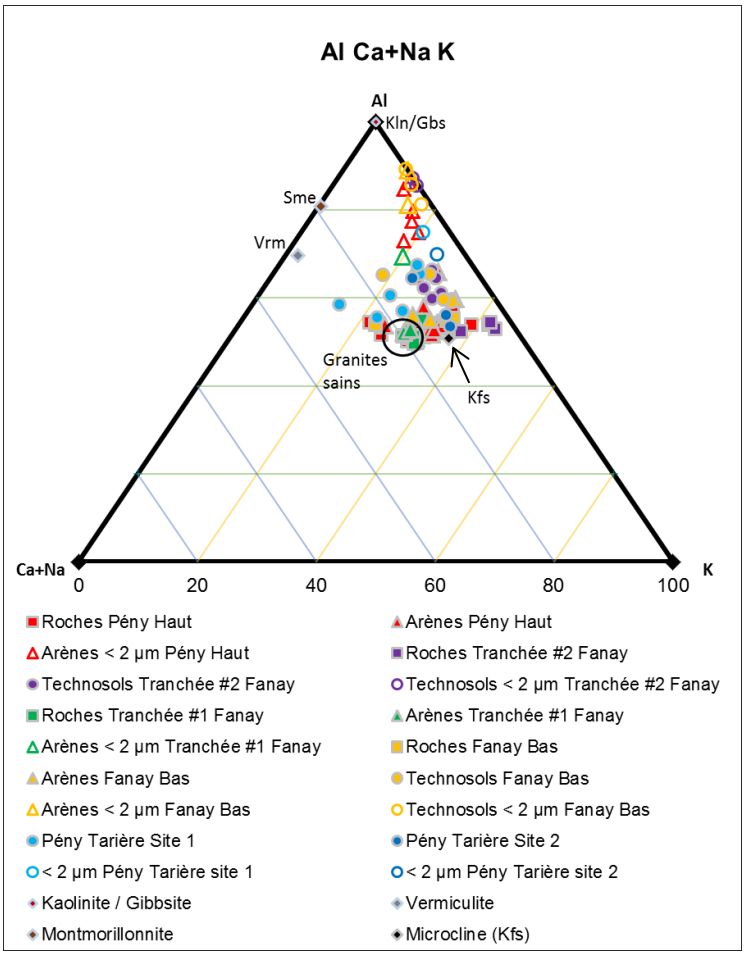


Figure 55 : Diagramme ternaire Al K Ca+Na. Les échantillons analysés y sont représentés par site et par types. Le pôle des granites sains est indiqué par un cercle noir. Les minéraux de référence servent de repères.

Les échantillons de la zone humide (**§ 3.2.2**) sont dispersés dans le diagramme ternaire. Les échantillons sableux sont regroupés avec les granites et les arènes, près de la référence « microcline », un groupe s'oriente vers le pôle Ca+Na et Al, proche des références de vermiculite/montmorillonite. Enfin un autre groupe est mélangé avec les échantillons de technosols des autres sites en direction du pôle Al.

5.2.1.2 Si Al Fe+Mg

Dans le diagramme ternaire Si Al Fe+Mg (Figure 56a) les références des minéraux argileux, kaolinite et chlorite (clinochlore), sont représentées sur le diagramme, comme deux pôles d'altération distincts. La plupart des échantillons sont regroupés en un même point entre Si et Al, étant donné la concentration importante de SiO_2 (en moyenne 72 % pds) dans la plupart des échantillons, ils sont plus proches du pôle Si. Certains échantillons, produits d'une altération importante, se démarquent du rassemblement. Il s'agit des échantillons de la zone humide de Pény et des échantillons riches en fer du profil de technosol en pied de verse de Fanay (site B). Ces échantillons ont une concentration en SiO_2 entre 18 et 50 % pds pour le point 1 de la zone humide et de 53,3 % pds pour l'échantillon PEN-TAR2-B du point 2 de la zone humide. Les deux autres échantillons de la zone humide au point 2 sont dans la moyenne des échantillons totaux. La concentration en SiO_2 pour les échantillons riches en fer est de 38 % pds pour FAN-05-08 et de 8,2 % pds pour FAN-05-02C. Parmi ces échantillons, vers le pôle Fe+Mg, en plus des deux échantillons riches en fer, FAN-05-08 et FAN-05-02C, il y a un échantillon de la zone humide contenant 8,6 % pds de Fe_2O_3, PEN-TAR1-F, pauvre en Al_2O_3 avec 3,5 % pds. D'autres échantillons de ce point 1 de la zone humide sont pauvres en Al_2O_3 avec des concentrations de 5,6 % à 8,1 % pds, il s'agit des échantillons les plus profonds, PEN-TAR1-D à G. Vers le pôle Si, dans les trois diagrammes de la Figure 56, se trouve l'échantillon de pegmatite, PEN-04-A-06. Afin de disperser les échantillons dans le diagramme ternaire deux autres diagrammes dérivant du premier sont représentés :

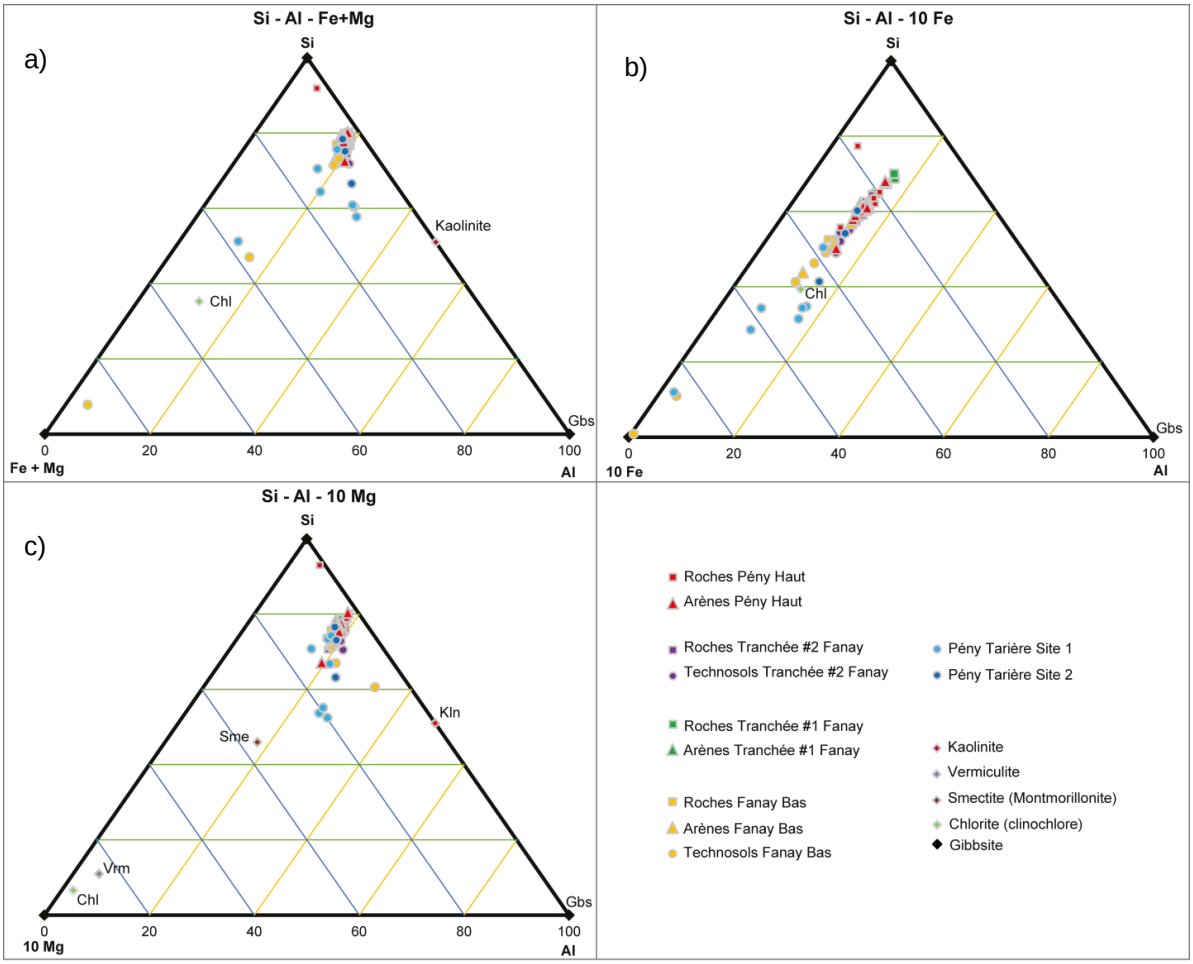


Figure 56 : Diagrammes ternaires : a) Si Al Fe+Mg, b) Si Al 10Fe et c) Si Al 10 Mg. Les échantillons analysés y sont représentés par site et par types. Les minéraux de référence servent de repères.

Le diagramme Si Al 10 Fe (Figure 56b) disperse les échantillons de façon linéaire entre les pôles Si et Fe. Les échantillons les plus proches du pôle Si sont les échantillons de roches et d'arènes des sites du sommet de Fanay et Pény, au centre apparaissent des échantillons de technosols ainsi que deux échantillons de la zone humide, les plus riches en silice (PEN-TAR2-A avec 68,7 % pds et PEN-TAR2-C avec 69,1 % pds). Enfin vers le pôle Fe se trouvent les échantillons de tarières, PEN-TAR1-A à D (Fe_2O_3 de 4,1 % à 5,5 % pds) et PEN-TAR1-F (8,6 % pds de Fe_2O_3) et les échantillons de technosols du pied de verse de Fanay. Le pôle extrême de l'altération est représenté par l'échantillon contenant 60 % pds de Fe_2O_3.

Le diagramme Si Al 10 Mg (Figure 56c) ne disperse pas les échantillons qui se retrouvent encore une fois regroupé entre les pôles Al et Si sauf pour les échantillons cités précédemment dont la concentration en SiO_2 est inférieure à la moyenne.

5.2.1.3 Al Fe Mg

Dans le diagramme ternaire Al Fe Mg (Figure 57a), les échantillons se dispersent de façon quasi linéaire entre les pôles Al et Fe. Les références montmorillonite et vermiculite sont représentées sur le diagramme, vers le pôle Mg. Les granites et les arènes sont proches du

pôle Al. Au contraire les fractions argileuses et les échantillons des technosols et des zones humides sont proches du pôle Fe.

Le diagramme Al Fe 10 Mg (Figure 57b) permet de disperser les données vers le pôle Mg. Plus près du pôle Mg se trouve la fraction argileuse de l'échantillon d'arène de la tranchée #1 de Fanay FAN-02-D6, dont la concentration en MgO est de 2,1 % pds, il s'agit de la plus forte concentration en MgO parmi tous les échantillons. La concentration en MgO de l'échantillon total est de 0,4 % pds, ce qui est égal à la concentration médiane pour les échantillons totaux. Quatre groupes, A, B, C et D sont encerclés dans ce diagramme. Le groupe A rassemble les échantillons de roches et d'arènes de la tranchée #1 de Fanay et les échantillons de roches et d'arènes du haut de Pény, ainsi que la roche de surface du pied de Fanay (FAN-05-09A). Ces échantillons ont des concentrations en MgO de 0,12 % pds à 0,41 % pds. Les technosols de Fanay bas, les roches et technosols de Fanay tranchée #2, sont rassemblés en B dans le diagramme ave les fractions argileuses des échantillons des arènes du haut de Pény. Ces échantillons ont des concentrations en MgO de 0,4 % pds à 1,44 % pds. Entre B et C se trouve l'échantillon de pegmatite PEN-04-A-06 dont la concentration en MgO est de 0,1 % pds. La pegmatite est particulièrement riche en SiO_2 (91,7 % pds) ce qui explique les faibles concentrations en Al_2O_3 (5,2 % pds) et en MgO. La pegmatite contient également une quantité relativement faible de 1,4 % pds de Fe_2O_3, par rapport à la valeur médiane de 2 % pds.

Le pôle C rassemble les échantillons appauvris en Al_2O_3 et légèrement enrichis en Fe_2O_3, par rapport aux valeurs médiane de 14,4 % pds et 2 % pds respectivement : PEN-TAR1-D (8,1 % pds Al_2O_3) et PEN-TAR1-E (8,1 % pds Al_2O_3) de la zone humide de Pény ainsi que les fractions argileuses des échantillons d'arène de Pény haut (PEN-04-A-12) et de technosol du pied de Fanay (FAN-05-05).

FAN-05-08, échantillon de technosol du pied de Fanay, riche en fer, et sa fraction argileuse sont dans le pôle D avec l'échantillon PEN-TAR1-F de la zone humide, échantillon le plus riche en fer de ce point avec 8,1 % pds de Fe_2O_3, qui contient 0,3 % pds de MgO. Au plus près du pôle Fe se trouve l'échantillon FAN-05-02C, le plus riche en fer de tous les échantillons confondus avec 61 % pds de Fe_2O_3 et seulement 0,1 % pds de MgO.

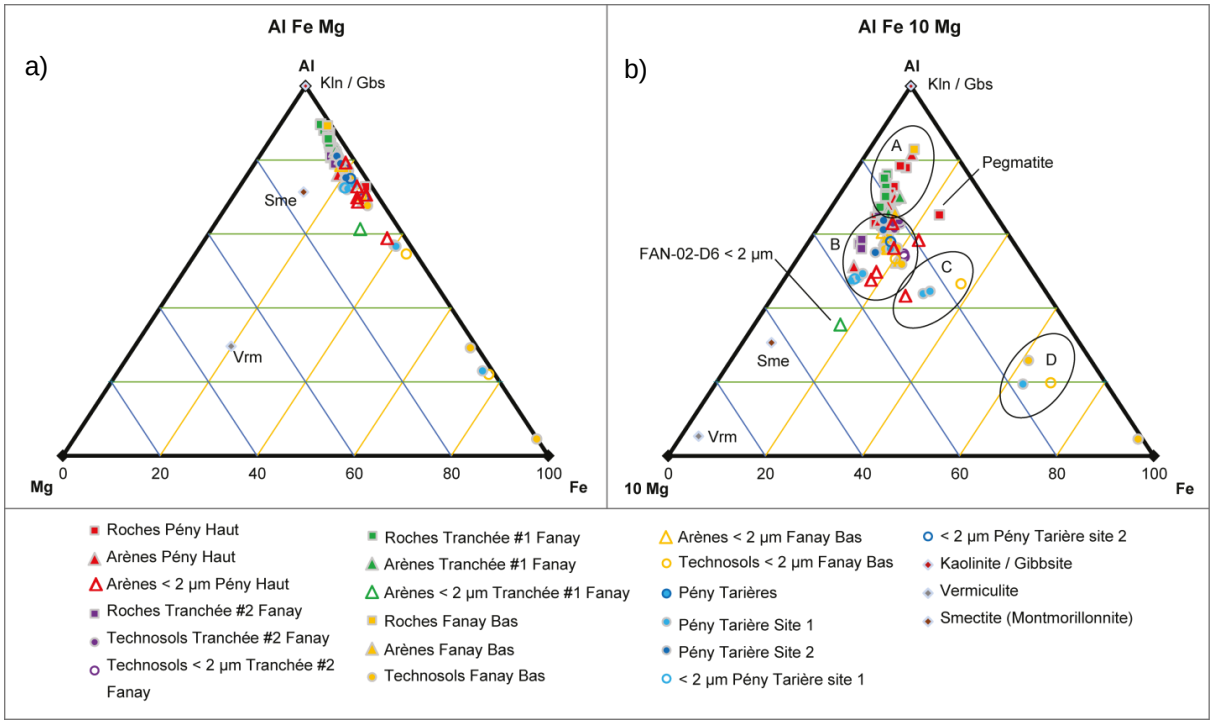


Figure 57 : Diagrammes ternaires : a) Al Fe Mg et b) Al Fe 10 Mg. Les échantillons analysés y sont représentés par site et par types. Les minéraux de référence servent de repères.

5.2.2 Degré d'altération et bilans iso-élémentaires

5.2.2.1 Degré d'altération

La représentation d'un diagramme binaire de l'oxyde de titane en fonction de l'indice d'altération CIA devrait être linéaire si les processus d'altération sont les mêmes pour tous les échantillons or les données peuvent être séparées en plusieurs sous-groupes (Figure 58a). En fonction des valeurs de CIA trois cadres sont tracées et délimitent des groupes d'échantillons peu altérés (CIA compris entre 58 et 65), très altérés (CIA compris entre 65 et 77) et les fractions argileuses (CIA > 78). La majorité des échantillons, roches et arènes se concentrent dans la zone où le CIA est compris entre 60 et 65 et TiO_2 est compris entre 0,2 et 0,5 % pds. C'est dans cette zone que se trouve les roches de Pény haut, de Fanay haut (tranchée #1 et #2) et la roche prélevée en surface au pied de Fanay. Cette zone rassemble également les arènes du haut de Fanay, Tranchée #1, la plupart des arènes du haut de Pény, l'arène de surface du pied de Fanay et l'échantillon de surface du point 2 de la zone humide.

Toutes les fractions argileuses ont des CIA important (> 77) et sont enrichis en TiO_2 par rapport à l'échantillon total correspondant. Fractions argileuses mises à part, deux tendances d'altération sont observées A et B. Dans le cercle A, les échantillons du pied de Fanay sont enrichis en TiO_2 par rapport à la plupart des échantillons avec des concentrations entre 0,6 et 0,8 % pds et un CIA de 65 pour les roches et les arènes et de 69 pour les technosols. Dans le

cercle B se trouvent tous les technosols de la tranchée #2 du haut de Fanay (TiO_2 de 0,39 à 0,48 % pds et CIA de 69 à 75) l'arène PEN-04-A-02 du

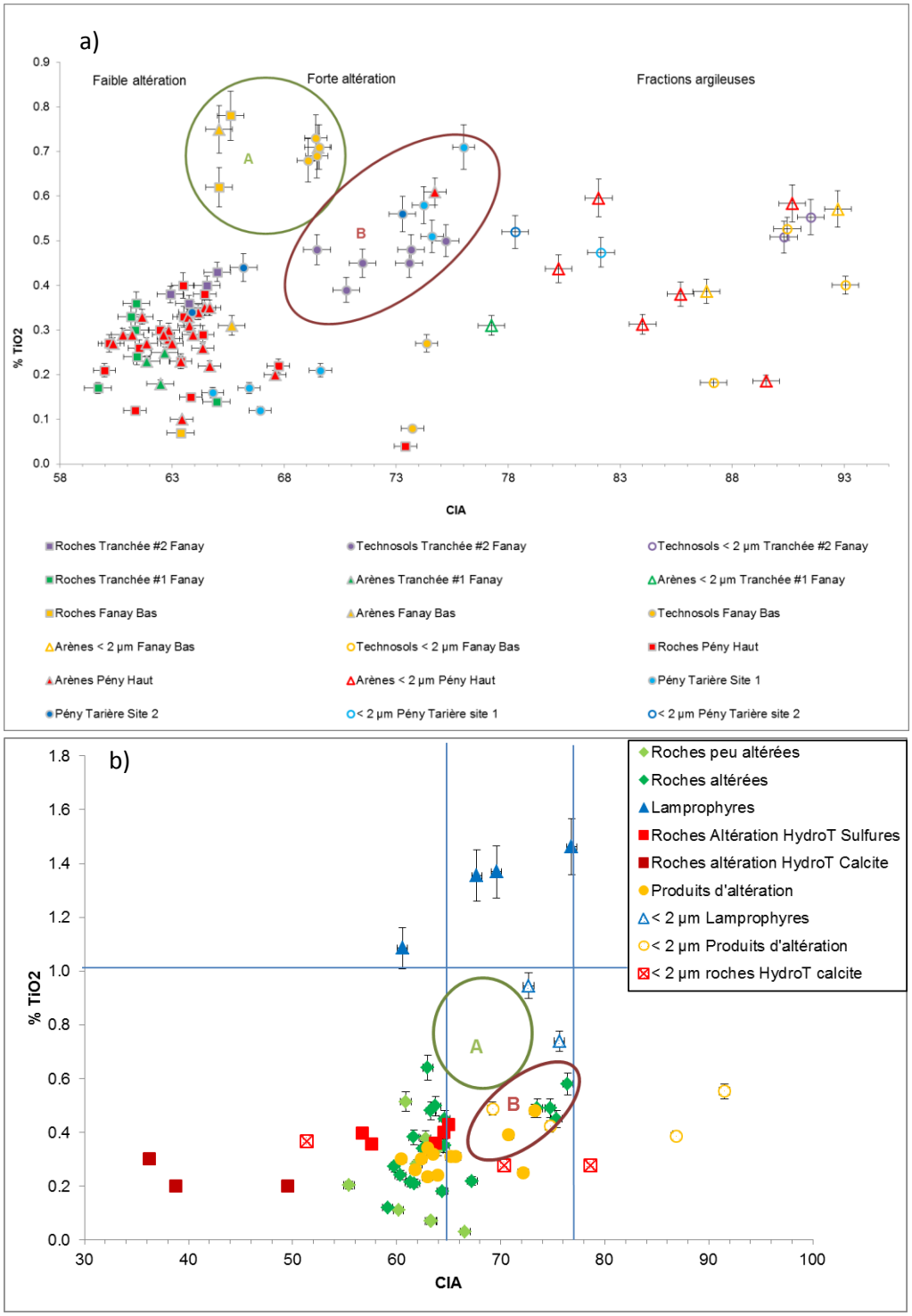


Figure 58 : a) Diagramme binaire montrant les variations de TiO_2 en fonction du Chemical Index of Alteration (CIA). Deux cercles A et B sont ajoutés pour marquer deux tendances distinctes lors de l'altération. b) Diagramme TiO_2 CIA pour les échantillons de surface.

haut de Pény (TiO_2 de 0,6 % pds et CIA de 75), quatre échantillons de la zone humide, PEN-TAR2-B avec les trois échantillons de surface au point 1 (PEN-TAR1-A, PEN-TAR1-B et PEN-TAR1-C), dont les valeurs de CIA sont entre 73 et 76 et la concentration en TiO_2 entre 0,5 et 0,7 % pds.

Les échantillons riches en fer du pied de Fanay et les échantillons du point 1 de la zone humide en pied de Fanay ne sont pas très concentrés en TiO_2 (0,08 à 0,27 % pds) et se retrouvent sous la zone B avec trois échantillons particulier de Pény haut, l'échantillon de pegmatite PEN-04-A-06 (TiO_2 à 0,04 % pds et CIA à 73), l'échantillon PEN-04-A-03, un granite rose à grains fins très altéré et l'échantillon d'arène PEN-04-A-07 qui ont tous les deux une concentration en TiO_2 à 0,2 % pds, valeur dans la moyenne basse de l'échantillonnage et un CIA relativement haut à 67.

La figure des échantillons en profondeur est comparée à celles des échantillons de surface décrits au **Chapitre 4** (Figure 58b). La première différence notable est la concentration importante de TiO_2 dans les lamprophyres (entre 1 et 1,5 % pds), le trait horizontal sur ce diagramme délimite la valeur maximale sur le premier diagramme. Comme pour les échantillons des tranchées la majorité des échantillons, roches et arènes se concentrent dans la zone où le CIA est compris entre 60 et 65 et TiO_2 est compris entre 0,2 et 0,5 % pds. Il n'y a pas d'échantillon de surface dans la zone correspondant à la zone A. Dans la zone B se trouve des échantillons de granites altérés et des arènes. En surface les fractions argileuses n'ont pas toutes un CIA > 77, les fractions argileuses des lamprophyres ont un CIA entre 73 et 76, la fraction argileuse d'arène a un CIA de 69 et celle de protosol de 75. Enfin en raison de la présence de calcite due à l'altération hydrothermale (cf. **Chapitre 4**) il y a également des échantillons de roches avec des CIA très bas (< 50).

5.2.2.2 Bilan iso-élémentaire des échantillons totaux

Les métaux alcalins : Na_2O, K_2O, Rb et Cs

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches ont des pertes importantes en Na_2O, de -80 % à -97 %. K_2O, Rb et Cs sont légèrement appauvris avec un bilan de -30 % à -50 % (Tableau 16). Dans les échantillons d'arènes (Tableau 17) les pertes sont modérées et augmentent avec la profondeur pour les quatre métaux alcalins, Na_2O de -13 % pour l'échantillon de FAN-02-D2 à -45 % pour l'échantillon le plus profond ; K_2O de -21 % à -42 %, Rb de 21 % à -23 % et Cs de 0 % à -31 %.

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches montrent des pertes importantes, de -80 à -97 % en Na_2O par rapport à la roche mère, et des pertes modérées en K_2O de -34 % à -51 %, en Rb de 29 % à -39 % et en Cs de -33 % à -47 %. Les pertes sont homogènes[48] dans les technosols (Tableau 18), de -81 % à -89 % pour Na_2O, de -67 % à -77 % K_2O, de -57 % à -61 % Rb et de -61 % à -72 % Cs.

[48] Perte ou gain homogène : signifie que pour des échantillons de même nature dans un site l'ordre de grandeur des valeurs du bilan iso-élémentaire est le même, les variations sont inférieures à 30 %. Les pertes ou gains sont relatif à la roche mère, avec TiO_2 considéré comme immobile.

Au pied de la verse de Fanay les roches en profondeur sont appauvries en Na_2O entre -87 et -89 % ; en K_2O de -74 à -77 %; Cs de -89 à -93 % et Rb de -66 à -72 %. Alors que la roche de surface, FAN-05-09A, est enrichie en Na_2O de 190 % ; en K_2O de 63 %; en Cs de 145 % et en Rb de 204 %. Les arènes en profondeur sont plus appauvries en métaux alcalins que l'arène de surface. En profondeur l'appauvrissement pour Na_2O va de -85 à -93 % ; K_2O va de -77 % à -79 %; Cs va de -90 à -94 % et Rb va de -77 à -79 %. En surface l'appauvrissement en Na_2O est de -57 % ; K_2O est enrichi de 54 %; la perte en Cs de -35 % et en Rb de -32 %. Les technosols du pied de Fanay sont appauvris en Na_2O de -90 à -92 % ; K_2O de -18 % à -61 %; Cs de -89 à -91 % et Rb de -77 à -79 %.

Au sommet de la verse de Pény dans les roches les pertes sont hétérogènes en Na_2O de -27 % à -78 %, en K_2O de -74 à -77 %; Cs de -54 à -82 % et Rb de -25 % à -63 %, sauf pour PEN-04-A-09C qui est enrichi à 85% en Na_2O, à 12 % en K_2O, à 22 % en Cs et à 34 % en Rb et PEN-04-A-28A enrichi en Na2O à 39 % et quasiment égal à la roche mère pour Rb avec -13 %. Les pertes en métaux alcalins des arènes de cette tranchée sont également hétérogènes en Na_2O de -36 % à --91 %, en K_2O de -31 à -77 %; Cs de -50 à -85 % et Rb de -17 % à -77 % sauf pour PEN-04-A-08, enrichi à 96% en Na_2O, à 23 % en K_2O, stable à -14 % en Cs et enrichi à 33 % en Rb.

Au pied de la verse de Pény (Tableau 19), au point 1 de la zone humide les technosols affichent des pertes homogènes en Na_2O de -78 à -90 % ; en K_2O -67 à -87 % en Cs de -60 à -88 % et en Rb de -65 % à -81 %. Au point 2 de la zone humide les technosols affichent des pertes en Na_2O de -76 à -85 % ; en K_2O -51 à -78 % en Cs de -84 à -89 % et en Rb de -57 % à -74 %.

Le bilan en métaux alcalins est très hétérogène dans les échantillons de roches et arènes, contrairement aux pertes homogènes dans les échantillons de technosols et de technosols de la zone humide.

Les métaux alcalino-terreux : MgO, CaO, Sr et Ba

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches sont appauvries en CaO, de -37 à -49 %, en MgO, de -24 à -38 %, en Ba de -42 à -72 % et en Sr de -58 à -74 %, sauf pour l'échantillon FAN-02-D3A, stable en MgO avec 17 % et en CaO avec -12 %. Dans les arènes CaO est stable pour l'échantillon FAN-02-D4, à -15 % et légèrement appauvri pour les deux autres échantillons, entre -24 et -28 %, MgO est stable avec des valeurs de 3 à -9 %, Ba et Sr sont modérément appauvris, de -44 à -49 % et -39 à -51 % respectivement .

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches sont appauvries de façon homogène en CaO, de -63 à -75 %, en Ba, de -52 à -66 %, et en Sr de -75 à -82 %, les valeurs de MgO sont relativement stables sauf pour l'échantillon FAN-02-C8, légèrement appauvri, -36 %. Les technosols sont appauvris de façon homogène en métaux alcalino-terreux, en CaO, de -86 à -93 %, en MgO, de -39 à -50 %, en Ba de -70 à -76 % et en Sr de -75 à -79 % .

Au pied de la verse de Fanay seules les deux roches en profondeur sont appauvries en CaO, de -85 à -95 % et en MgO, de -50 à -59 %, alors que la roche de surface est enrichie en CaO, de 88 % et que MgO est stable, -3 %. Les trois roches sont appauvries en Ba, de -57 à -78 %, et Sr de -59 à -71 %. Les arènes en profondeur sont plus appauvries en CaO de -82 à -91 %, et MgO, de -49 à -51 %, que l'arène de surface, CaO -58 % et MgO -25 %. L'appauvrissement en Ba et Sr est homogène pour toutes les arènes de ce profil, Ba, de -54 à -61 %, et Sr de -64 à -65 %. Les technosols sont appauvris de façon homogène en métaux alcalino-terreux, en CaO, de -87 à -90 %, en MgO, de -45 à -53 %, en Ba de -51 à -56 % et en Sr de -75 à -79 % .

Au sommet de la verse de Pény les roches ont des concentrations de CaO hétérogènes, stables de 6 à -20 % ou appauvries de -54 à -90 %, l'échantillon PEN-04-A-28A se démarque par un gain modéré à 33 %. Les variations en MgO sont faibles, stables pour la plupart, de 0 à -17 %, avec de faibles pertes pour les échantillons PEN-04-A-22, -24 % et PEN-04-A-30, -31 %. Toutes les roches sont appauvries en Ba, de -34 à -77 % et en Sr, de -19 % à -79 %. Les arènes montrent des pertes hétérogènes en CaO, de -19 % à -88 % au maximum pour l'échantillon PEN-04-A-02 ; MgO est stable ou légèrement appauvri, de 3 à -34 % ; les pertes en Ba, de -38 % à -68 % et en Sr, de -32 % à -70 % sont homogènes.

Au pied de la verse de Pény, au point 1 de la zone humide les trois horizons de surface sont appauvris en CaO, de -66 % à -73 %, alors que les horizons de profondeur sont enrichis en CaO, de 20 à 130 %. Les deux horizons de surface et l'horizon profond, PEN-TAR1-F sont légèrement enrichis en MgO, de 28 à 44 %, les autres horizons sont relativement stable en MgO, -10 à 15 %. Tous les horizons sont appauvris de façon homogène en Ba et Sr, de -60 à -83 % et -60 à -84 % respectivement. Au point 2 de la zone humide les technosols sont appauvris en CaO, de -66 à -70 %, faiblement appauvris ou stable en MgO de -15 à -27 %. Les appauvrissements en Ba et Sr sont homogènes, de -46 à -66 % et -58 à -78 %

Globalement le comportement des métaux alcalino-terreux n'est pas homogène. Les éléments Sr et Ba sont systématiquement appauvris par rapport à la roche mère dans tous les compartiments. CaO est stable ou appauvris dans les roches, appauvris dans les arènes et dans les technosols du pied de Fanay et enrichi dans les horizons profonds du point 1 de la zone humide, mais appauvris en surface du point 1 et dans les échantillons du point 2. MgO est stable ou légèrement appauvri dans les échantillons de roches d'arènes, modérément appauvris dans les technosols, stable ou légèrement enrichi au point 1 de la zone humide et légèrement appauvri au point 2 de la zone humide.

Métalloïdes : SiO_2

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches sont appauvries en SiO_2, de -31 à -53 %, sauf pour l'échantillon FAN-02-D3A, stable, 19 %. Les arènes sont appauvries avec des valeurs décroissantes de la surface vers la profondeur de -6 à -31 %. Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches et les technosols sont appauvries en SiO_2 de façon homogène de -55 à -65 % et -65 à -70 %. Au pied de la verse de Fanay les blocs profonds sont appauvris en SiO_2 -73 à -76 % alors que le bloc de surface est enrichi, 141 %. Les arènes de ce profil sont appauvries, de -78 à -79 % en profondeur et -47 % en surface. Les technosols sont appauvris de -77 à -79 %.

Au sommet de la verse de Pény les roches sont appauvries en SiO_2, -23 à -59 %, sauf les échantillons PEN-04-A-09C et PEN-04-A-28, respectivement enrichi à 39 % et stable à 15 %. Les arènes sont appauvries de façon hétérogène de -23 % à -73 %, sauf PEN-04-A-07, stable à -16 % et PEN-04-A-08 enrichie à 73 %. Au pied de la verse de Pény, dans la zone humide, les technosols sont appauvris en SiO_2, -57 à -84 % au point 1 et de -53 à -78 % au point 2.

Le bilan en SiO_2 est hétérogène pour les roches et les arènes alors que les technosols du pied de Fanay et de la zone humide sont appauvris de façon homogène.

Métaux de transition : Fe_2O_3, MnO, Nb, V, W et Zr

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches sont stables, -14 et -17 %, ou légèrement appauvries en Fe_2O_3, -23 et -25 %, appauvries en MnO, de -29 à -53 %, en Nb, de -20 à -47 % et en W, de -38 à -59 %. Elles sont stables en V, de -3 à -13 % et en Zr, de 6 à 16 %. FAN-02-D3A se démarque par un enrichissement en Fe_2O_3, 26 %, en MnO, 143 %, en Nb, 171 % et en W, 234 %, l'appauvrissement en Zr est également singulier, -58 %. Un décroissement est observé dans les arènes de la surface vers la profondeur pour Fe_2O_3, de 79 à 35 %, MnO, de 42 à 2 % et Nb, de 27 à -20 %. Zr est stable dans les arènes de ce profil, de -6 à -13 % et les valeurs de V, de 6 % à 46 %, et W, de -26 à 62 % sont hétérogènes.

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches sont stables ou légèrement appauvries en Fe_2O_3, de 0 à -29 %, appauvries en MnO, de -53 à -60 %, et en Nb, de -32 à -59 % Les échantillons FAN-02-C1A à FAN-02-C1C sont particulièrement enrichis en V, de 88 à 137 %, légèrement appauvries en W, de -26 à -36 % et stables en Zr, de 7 à 24 %. Deux échantillons se distinguent de cette tendance générale, FAN-02-C8, stable en V, 15 % et FAN-02-C1B enrichi en W, 113 %. Les technosols sont stables en Fe_2O_3, légèrement appauvris en MnO, de -11 à -35 %, appauvris en Nb,-42 à -47 %, enrichis en V, de 32 à 68 %, appauvris en W, -62 à -73 %, et stables en Zr, de 14 à -12 %.

Au pied de la verse de Fanay les blocs en profondeur sont stables, -11 %, ou légèrement appauvris, -34 %, en Fe_2O_3, appauvris en MnO, -73 à -78 %, appauvris en Nb, -74 et -81 %, stable en V, -3 et 6 %, appauvri en W, -79 et -81 %, et stable en Zr, 1 et 12 %, alors que le bloc de surface est enrichi en Fe_2O_3, 191 %, enrichi en MnO, 386 %, enrichi en Nb, 270 %, appauvri en V, -100 %, enrichi en W, 234 %, et sable en Zr, -1 %. Dans les arènes de ce profil le comportement de Fe_2O_3 est hétérogène, -27 et 3 % pour les échantillons en profondeur et 31 % pour l'échantillon de surface, MnO est appauvri en profondeur -77 et -76 %, et stable en surface, 10 %, Nb est appauvri en profondeur -78 et -81 %, moins en surface, -23 %, stables en V, 2 à 10 %, appauvri en W, -52 à -92 %, et stables en Zr, 3 à 10 %.Les technosols sont stables ou légèrement enrichis en Fe_2O_3, de 21 à -18 %, appauvris en MnO, de -42 à -63 %, et Nb,-75 à -82 %, stables en V, 6 à 11 %, appauvris en W, -84 à -91 %, et stables en Zr, 14 à -3 %.

Au sommet de la verse de Pény les roches sont stables ou enrichies en Fe_2O_3, de -9 à 103 % au maximum pour PEN-04-A-09C, appauvries en MnO, de -19 % à -72 %, sauf PEN-04-A-09C qui se démarque avec un enrichissement à 42 %, PEN-04-A-20 et PEN-04-A-28A, stables à -15 % et 13 %. Les roches sont stables en Nb, de -18 à 14 %, quelques échantillons sont légèrement enrichis, PEN-04-A-09C, 46 %, PEN-04-A-20, 21 %, et PEN-04-A-28A, 53 %. V, est stable, de -19 à 16 %, W est appauvris de -29 à -94 % et Zr est stable, de 18 à -10 %. L'échantillon PEN-04-A-09C se démarque avec V enrichi à 21 % et Zr légèrement appauvri à -22 %. PEN-04-A-20 et PEN-04-A-22 sont aussi légèrement enrichi en V, 30 et 34 %. Les arènes sont stables, de 20 à -12 %, ou enrichies, de 37 à 112 %, en Fe_2O_3 ; appauvries, -25 à -61 % et rarement enrichies (2 échantillons, PEN-04-A-08 et PEN-04-A-19, 70 et 193 %) en MnO ; elles ont un comportement hétérogène vis-à-vis de Nb, -63 à 78 %, elles sont stables, -16 à 18 %, ou enrichies, 21 à 42 % en V, appauvries, -24 à -94 %, ou enrichies, 412 et 3003 %, en W et stables en Zr, 2 à -18 % sauf pour certains échantillons, PEN-04-A-08, enrichi, 50 %, et PEN-04-A-02 et PEN-04-A-07, appauvris, -20 et -29 %.

Au pied de la verse de Pény, au point 1 de la zone humide les technosols sont enrichis en Fe_2O_3, 39 à 110 %, MnO est enrichi en profondeur, 62 à 254 %, et appauvri dans les 3 horizons de surface, de -17 à -40 %, Nb est stable dans 3 horizons de surface (PEN-TAR1-B, C et D), 10 à -

13 % et appauvri pour l'horizon de surface, PEN-TAR1-A à -27 % et en profondeur,-36 à -44 %, V est plus important, l'enrichissement va de 44 à 244 %. W est enrichi de 44 à 244 % et Zr est appauvri en surface, -26 à -28 % et stable en profondeur, de -1 à -18 % Au point 2 de la zone humide, Les horizons sont stables en Fe_2O_3, de 0 à 12 %, appauvris en MnO, de -50 à -70 %, et en Nb, de -50 à -68 %, l'enrichissement en V est modéré pour l'échantillon PEN-TAR2-B avec une valeur de 30% et les deux autres horizons sont stables, 14 et 17 %. W est enrichi, 213 %, dans l'horizon de surface alors qu'il est appauvri en profondeur, -69 et – 71 %, et Zr est stable en surface, -8 et 10 % et légèrement enrichi en profondeur, 25 %.

Le bilan en métaux de transition ne prend pas compte de TiO_2, considéré comme stable. Fe_2O_3 est majoritairement stable dans les roches, dans les arènes et les technosols il est stable ou enrichi. MnO est globalement appauvri dans les roches et les arènes, dans les technosols du pied de Fanay il est stable ou appauvri, dans la zone humide il est appauvri au point 2 ; au point 1 il est appauvri en surface alors qu'en profondeur il est enrichi. Le comportement de Nb est hétérogène dans les roches et les arènes, dans les technosols il est appauvri. V est relativement immobile dans les roches et les échantillons d'arènes par rapport à la roche mère, la plupart des valeurs était comprises dans l'intervalle de 20 % de variation, alors que dans les technosols il est stable au pied de Fanay ou enrichi dans la tranchée #2 et dans la zone humide. Le bilan pour W est hétérogène dans les roches et les arènes, les technosols sont eux pauvres en W. Dans tous les types d'échantillons la tendance globale est la stabilité en Zr.

Métaux post transition, ou pauvres : Al_2O_3, Ga, Sn

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches sont appauvries en métaux alcalins, à part l'échantillon FAN-02-D3, enrichi avec 27 % Al_2O_3, 92 % Ga et 201 % Sn. De la surface vers la profondeur un décroissement en métaux pauvres est observé dans les arènes de -9 à -35 % en Al_2O_3, de 8 à -26 % en Ga et de 40 à -26 % en Sn.

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches montrent des pertes homogènes en métaux pauvres, de -49 à -58 % en Al_2O_3, de -35 à -42 % en Ga et de -49 à -69 % en Sn. Les technosols de ce profil sont également appauvris, de -58 à -63 % en Al_2O_3, de -51 à -58 % en Ga et de -56 à -69 % en Sn.

Au pied de la verse de Fanay les blocs en profondeur ont moins de métaux pauvres, -74 et -77 % en Al_2O_3, -72 et -70 % en Ga et -80 et -89 % en Sn, alors que le bloc de surface est enrichi, 143 % en Al_2O_3, 200 % en Ga et 343 % en Sn .Les arènes de ce profil, sont appauvries en métaux pauvres, les échantillons en profondeur, -74 et -76 % en Al_2O_3, -71 et -75 % en Ga et -86 et -91 % en Sn, sont plus appauvris que l'arène de surface, -42 % en Al_2O_3, -40 % en Ga et -24 % en Sn. Les technosols ont des pertes homogènes en métaux pauvres, -74 à -75 % en Al_2O_3, -72 à -73 % en Ga et -85 à -89 % en Sn.

Au sommet de la verse de Pény la majorité des roches sont appauvries en métaux pauvres, -25 à -68 % en Al_2O_3, -24 à -53 % en Ga et -46 à -82 % en Sn, quelques échantillons se démarquent, PEN-04-A-09C, 46 % en Al_2O_3, 37 % en Ga et -1 % en Sn et PEN-04-A-28A, 20 % en Al_2O_3, 45 % en Ga et -16 % en Sn. La plupart des arènes affichent des pertes en métaux pauvres, -25 à -65 % en Al_2O_3, -29 à -66 % en Ga et -33 à -88 % en Sn, deux échantillons se démarquent, PEN-04-A-07, -13 % en Al_2O_3 et 19 % en Ga et PEN-04-A-08, 71 % en Al_2O_3, 106 % en Ga et 18 % en Sn. Au pied de la verse de Pény, au point 1 et 2 de la zone humide les technosols montrent des pertes homogènes en métaux pauvres, -53 à -66 % en Al_2O_3, -39 à -65 % en Ga et -60 à -92 % en Sn.

Le bilan en métaux pauvres est cohérent pour tous les types d'échantillons comme le montrait déjà le coefficient de corrélation > 0,7 entre ces éléments. Des pertes en métaux pauvres sont observées dans tous les types d'échantillons sauf pour certaines roches et arènes.

Les lanthanides : La Ce

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches sont stables ou faiblement enrichie en La, de 10 à 21 %, et Ce, de 19 à 31 %, sauf l'échantillon FAN-02-D3, appauvri en La, -48 %, et Ce, -50 %. Les arènes sont relativement stables en La, -1 à 10 %, et Ce, -4 à -13 %.

Dans la tranchée #2 le bilan iso-élémentaire est stable ou enrichi dans les roches, en La, 2 et 3, 31 à 87 %, et Ce, 19 à 96 %., les technosols sont stables en La, 1 à -11 %, et en Ce, de 3 à -10 %.

Au pied de la verse de Fanay les blocs en profondeur sont stables en La, -4 et 7 %, et en Ce, -3 et 4 %, contrairement au bloc de surface appauvri en La, -52 %, et Ce, -59 %. Les arènes de ce profil, sont stables en La, de 7 à 20 %, et Ce, 4 à 21 %. Les technosols sont stables ou légèrement enrichis en La, 15 à 31 %, et Ce, 14 à 28 %.

Au sommet de la verse de Pény les roches sont stables en La, de -13 à 15 %, et en Ce, de -6 à 21 %, pour la majorité des blocs, deux blocs sont légèrement appauvris, PEN-04-A-09C, -29 % en La et -30 % en Ce et PEN-04-A-28C, -26 % en La et -29 % en Ce. Les arènes sont stables en La, de -17 à 13 %, et en Ce, de -13 à 19 %, pour la majorité des échantillons, deux échantillons sont légèrement enrichis, PEN-04-A-08, 43 % en La et 29 % en Ce et PEN-04-A-27, 21 % en La et 23 % en Ce.

Au pied de la verse de Pény, au point 1 de la zone humide les technosols La est stable en surface,-11 et -12 %, hétérogène en profondeur ; enrichi dans les horizons PEN-TAR1-D et PEN-TAR1-F, 64 et 113 %, stable dans les horizons PEN-TAR1-E et PEN-TAR1-G, -1 et -9 % et appauvri dans l'horizon PEN-TAR1-C, -39 %. Ce est stable en surface, -7 et -14 %, hétérogène en profondeur ; enrichi dans les horizons PEN-TAR1-D et PEN-TAR1-F, 98 et 161 %, stable dans les horizons PEN-TAR1-E et PEN-TAR1-G, 9 et -10 % et appauvri dans l'horizon PEN-TAR1-C, -35 %. Au point 2 de la zone humide les technosols La et Ce sont enrichis en surface, 36 et 40 %, et en profondeur, 60 et 64 %, et stables dans l'horizon central, 8 et 9 % respectivement.

Les valeurs de bilan iso-élémentaire pour La et Ce sont cohérentes pour les échantillons, en majorité stables dans les roches et les arènes et les technosols et hétérogènes dans la zone humide. Cela confirme la corrélation calculée pour les terres rares légères r > 0,7.

Les actinides : Th et U

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches ont des gains et pertes hétérogènes en U par rapport à la roche mère, deux sont enrichies, 127 et 171 %, deux sont stables, -11 et -12 %, et une est appauvrie, -52 % ; en Th les roches sont globalement enrichie de façon homogène, de 71 à 99 %, sauf une qui est appauvrie, -51 %. Dans les arènes de la surface à la profondeur les échantillons sont enrichis en U, de 54 à 103 % et stables en Th,-1 à 29 %.

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches sont enrichies en U, de 212 à 1708 %, sauf l'échantillon FAN-02-C8 appauvri, -58 % ; elles sont enrichies de façon homogène en Th, de 58 à 103 %. Les technosols ont un enrichissement hétérogène en U, de 26 à 4752 %,

sauf pour l'échantillon FAN-02-C3, appauvri à -46 % alors que pour le Th les échantillons sont stables ou légèrement enrichies, de 19 à 37 %.

Au pied de la verse de Fanay les blocs en profondeur ont stables en U, -2 et -7 % et le bloc de surface est légèrement enrichi, 52 %, le Th est légèrement enrichi en profondeur, 27 et 33 % et appauvri en surface, -60 %. Dans les arènes de ce profil, les actinides sont enrichis ; pour l'U l'enrichissement est important, de 211 à 363 % et pour le Th, l'enrichissement est faible et homogène, 17 à 23 %. Les technosols sont enrichis en U, de 282 à 394 % et sont stables ou légèrement enrichis en Th, 18 à 36 %.

Au sommet de la verse de Pény les roches ont des comportement hétérogènes vis-à-vis de l'U, de -32 à 1 623 %, elles sont en majorité légèrement enrichie en Th, 34 à 64 %, sauf deux échantillons appauvris, PEN-04-A-09C et PEN-04-A-28A, -25 et -36 % et un stable, 13 %. Les arènes sont en majorité enrichies en U, 134 à 3436 % ; deux échantillons sur vingt sont stables en U, 1 et -14 %. Les arènes sont stables, -9 à 17 %, ou enrichies en Th, 27 à 63 %, un échantillon est légèrement appauvri, PEN-04-A-02, -23 %. Au pied de la verse de Pény, aux points 1 et 2 de la zone humide les technosols sont enrichis en U de façon hétérogène de 203 à 55 722 %, avec le maximum pour l'horizon profond du point 1 PEN-TAR1F. Le Th est enrichi dans les horizons profond du point 1, de 29 à 548 % et au point 2 de 31 à 90 %. Les horizons de surface et l'horizon le plus profond du point 1 sont stables ou légèrement appauvris de -9 à -26 %.

Les bilans iso-élémentaire calculés sont hétérogènes pour l'U dans tous les types d'échantillons sauf les technosols du pied de Fanay, tous enrichis de façon homogène. Les bilans iso-élémentaire calculés sont relativement homogènes par site en Th. Comme le montrait les coefficients de corrélation le Th et l'U ne sont pas corrélé, cela se vérifie dans les différents compartiments de la verse et différents types d'échantillon, le comportement de l'uranium est indépendant de celui du thorium.

Les non métaux : P_2O_5

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #1 les roches ont des bilans iso-élémentaires en P_2O_5 hétérogènes, enrichi, à 39 %, stable, à -9 % et appauvries, de -31 à -39 %. Les arènes ont des bilans iso-élémentaire décroissants de la surface vers la profondeur, de 21 à -15 %. Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 les roches sont appauvries en P_2O_5 de façon homogène, de -33 à -52 %, les technosols sont appauvris en P_2O_5, de -49 à -65 %. Au pied de la verse de Fanay les blocs en profondeur sont appauvris en P_2O_5, -70 et -84 %, le bloc de surface est enrichi, 204 %. Les arènes de ce profil, sont appauvries en profondeur,-68 et -75 %, et légèrement appauvrie en surface, -31 %. Les technosols ont des pertes homogènes, de -74 à -80 %.

Au sommet de la verse de Pény les roches sont pauvres en P_2O_5 par rapport à la roche mère, de -25 à -68 %, sauf PEN-04-A-09C enrichi, 204 %, et PEN-04-A-28A stable,1 %. Les arènes sont appauvries en P_2O_5, de -18 à 81 %, sauf PEN-04-A-08, enrichi à 34 %. Au pied de la verse de Pény, au point 1 de la zone humide les technosols sont appauvris en surface, de -50 à -61 %, stable en profondeur, 1 à 11 %, sauf pour l'échantillon PEN-TAR1-F enrichi à 72 %. Au point 2 de la zone humide les technosols sont appauvris, de -58 à -67 %.

Le bilan en P_2O_5 est négatif dans les roches sauf certaines exceptions, les arènes ont des valeurs très hétérogènes et les technosols sont également appauvris sauf en profondeur du point 1 dans la zone humide.

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(SiO2)}$	% $R_{(Al2O3)}$	% $R_{(Fe2O3)}$	% $R_{(CaO)}$	% $R_{(MgO)}$	% $R_{(Na2O)}$	% $R_{(K2O)}$	% $R_{(MnO)}$	% $R_{(P2O5)}$	% $R_{(U)}$	% $R_{(Ba)}$	% $R_{(Ce)}$
Fanay Site A Tranchée #2	FAN-02-C1A	-59	-58	-17	-63	-2	-97	-49	-58	-44	397	-60	96
	FAN-02-C1B	-55	-49	0	-66	13	-95	-34	-53	-33	212	-52	19
	FAN-02-C1C	-65	-58	-4	-68	1	-97	-49	-60	-46	1708	-61	23
	FAN-02-C8	-56	-57	-29	-75	-36	-80	-51	-55	-52	-66	-66	51
Fanay Site A Tranchée #1	FAN-02-D3A	19	27	26	-12	17	-10	9	143	39	127	-72	-50
	FAN-02-D3B	-31	-28	-14	-39	-24	-36	-31	-29	-9	171	-42	29
	FAN-02-D5	-45	-42	-17	-49	-32	-47	-45	-43	-31	-12	-64	19
	FAN-02-D7Af	-53	-53	-25	-48	-34	-54	-59	-53	-39	-11	-66	31
	FAN-02-D7B	-50	-49	-23	-37	-38	-49	-55	-48	-37	-52	-66	27
Fanay Site B	FAN-05-02 A	-79	-77	-34	-95	-59	-89	-77	-78	-84	-7	-57	4
	FAN-05-04	-73	-74	-11	-85	-50	-87	-74	-73	-70	-2	-56	-3
	FAN-05-09 A	141	143	191	88	-3	190	63	386	204	52	-78	-59
Pény Tranchée A	PEN-04-A-03	-25	-14	29	-79	-15	-66	-20	-23	-53	1623	-36	0
	PEN-04-A-04	-29	-25	16	-54	-16	-54	-23	-26	-47	414	-38	8
	PEN-04-A-09A	-23	-18	27	6	0	-27	-18	-19	-25	23	-34	21
	PEN-04-A-09C	39	46	103	5	-6	85	12	42	57	699	-43	-30
	PEN-04-A-13	-38	-39	14	-15	-16	-41	-43	-37	-44	-2	-56	8
	PEN-04-A-15	-46	-42	1	-72	-6	-71	-34	-72	-68	25	-50	4
	PEN-04-A-16	-39	-35	30	-15	-10	-40	-37	-37	-26	-16	-53	11
	PEN-04-A-20	-44	-44	54	-30	-13	-58	-48	-15	-45	-32	-57	15
	PEN-04-A-21	-42	-40	23	-90	-12	-78	-32	-71	-62	48	-49	-6
	PEN-04-A-22	-59	-52	-3	-75	-24	-72	-53	-55	-58	19	-63	14
	PEN-04-A-23	-50	-48	-1	-49	-11	-69	-50	-48	-48	349	-60	8
	PEN-04-A-24	-36	-27	21	-20	-6	-45	-26	-35	-25	-13	-48	5
	PEN-04-A-28-A	15	20	41	33	-17	39	-25	13	1	40	-77	-29
	PEN-04-A-30	-59	-58	-9	-58	-31	-72	-61	-58	-51	62	-70	18

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(Cs)}$	% $R_{(Ga)}$	% $R_{(La)}$	% $R_{(Nb)}$	% $R_{(Rb)}$	% $R_{(Sn)}$	% $R_{(Sr)}$	% $R_{(Th)}$	% $R_{(V)}$	% $R_{(W)}$	% $R_{(Zr)}$
Fanay Site A Tranchée #2	FAN-02-C1A	-41	-40	87	-54	-38	-69	-79	103	88	-36	24
	FAN-02-C1B	-33	-35	3	-56	-29	-65	-75	58	123	113	18
	FAN-02-C1C	-47	-42	2	-59	-38	-69	-82	67	137	-26	9
	FAN-02-C8	-44	-39	31	-32	-39	-49	-79	96	15	-38	7
Fanay Site A Tranchée #1	FAN-02-D3A	68	92	-48	171	85	201	-65	-51	-13	234	-58
	FAN-02-D3B	-30	-18	21	-26	-15	-1	-58	71	-9	-38	12
	FAN-02-D5	-14	-29	10	-20	-30	-38	-68	66	-3	-43	10
	FAN-02-D7Af	-47	-43	17	-47	-47	-55	-74	81	-12	-59	16
	FAN-02-D7B	-68	-31	14	-21	-44	-46	-70	99	-12	-48	6
Fanay Site B	FAN-05-02 A	-93	-72	7	-81	-72	-89	-71	27	-3	-81	1
	FAN-05-04	-89	-70	-4	-74	-66	-80	-68	33	6	-79	12
	FAN-05-09 A	145	200	-52	270	204	343	-59	-60	-100	234	-1
Pény Tranchée A	PEN-04-A-03	-54	-14	-6	8	-25	-46	-51	13	-1	-52	-21
	PEN-04-A-04	-78	-10	1	14	-26	-55	-46	37	-5	-54	-5
	PEN-04-A-09A	-73	-13	15	14	-26	-61	-32	64	16	-49	18
	PEN-04-A-09C	22	37	-29	46	34	-1	-19	-25	21	-29	-22
	PEN-04-A-13	-74	-32	3	-11	-44	-70	-51	47	-1	-69	-6
	PEN-04-A-15	-80	-43	-2	-22	-44	-80	-55	37	13	-86	-10
	PEN-04-A-16	-72	-29	5	-2	-39	-62	-46	39	8	-76	-1
	PEN-04-A-20	-83	-24	9	21	-45	-70	-55	40	30	-65	6
	PEN-04-A-21	-78	-33	-13	-13	-25	-82	-59	44	9	-78	5
	PEN-04-A-22	-88	-34	6	-5	-53	-77	-68	59	34	-72	18
	PEN-04-A-23	-86	-38	4	-16	-52	-82	-62	49	-4	-94	4
	PEN-04-A-24	-74	-22	-4	-7	-34	-66	-43	43	12	-67	3
	PEN-04-A-28-A	-61	45	-26	53	-13	-16	-49	-36	-19	-43	-31
	PEN-04-A-30	-82	-53	17	-18	-63	-72	-69	34	-15	-79	-2

Tableau 16 : Résultats des calculs de bilans isoélémentaires, en considérant l'échantillon FAN-02-D7Ag comme la roche mère et TiO_2 l'élément invariant, pour les échantillons de roches dans les sites d'études.

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(SiO2)}$	% $R_{(Al2O3)}$	% $R_{(Fe2O3)}$	% $R_{(CaO)}$	% $R_{(MgO)}$	% $R_{(Na2O)}$	% $R_{(K2O)}$	% $R_{(MnO)}$	% $R_{(P2O5)}$	% $R_{(U)}$	% $R_{(Ba)}$	% $R_{(Ce)}$
Arènes Fanay Site A	FAN-02-D6	-31	-35	35	-24	-9	-45	-42	2	-15	103	-49	4
	FAN-02-D4	-28	-25	46	-15	3	-29	-35	11	-8	67	-43	-9
	FAN-02-D2	-6	-9	79	-28	-6	-13	-21	42	21	54	-44	-13
Arènes Fanay Site B	FAN-05-03 B	-79	-76	3	-82	-49	-85	-79	-77	-68	211	-54	21
	FAN-05-03 C	-78	-74	-27	-91	-51	-93	-77	-76	-75	353	-54	18
	FAN-05-09	-47	-42	31	-58	-25	-57	-54	10	-31	363	-61	4
Arènes Pény Tranchée A	PEN-04-A-01	-43	-38	12	-54	-17	-57	-38	-39	-35	1215	-49	19
	PEN-04-A-02	-73	-65	-7	-88	3	-91	-77	-44	-81	1364	-55	-9
	PEN-04-A-05	-53	-50	11	-69	-19	-70	-52	-51	-58	1190	-64	10
	PEN-04-A-07	-16	-13	58	-71	-1	-45	-31	28	-39	2633	-62	-12
	PEN-04-A-08	73	71	112	-21	-21	96	23	70	34	1538	-60	29
	PEN-04-A-09	-44	-40	13	-19	-16	-49	-42	-41	-35	588	-55	7
	PEN-04-A-09B	-35	-33	20	-52	-15	-54	-39	-2	-42	1151	-59	-8
	PEN-04-A-09D	-30	-22	34	-39	-9	-36	-31	-26	-18	1073	-56	-10
	PEN-04-A-10	-42	-35	23	-36	-7	-56	-37	21	-44	3117	-38	17
	PEN-04-A-11	-53	-47	-12	-67	-34	-73	-48	-51	-46	666	-62	10
	PEN-04-A-12	-23	-21	44	-51	-12	-42	-31	-23	-25	1265	-58	-13
	PEN-04-A-14	-50	-48	5	-57	-21	-69	-49	-48	-58	1332	-58	8
	PEN-04-A-17	-51	-50	0	-75	-18	-74	-48	-50	-61	134	-58	11
	PEN-04-A-18	-39	-37	37	-50	-6	-58	-37	-37	-42	472	-49	10
	PEN-04-A-19	-43	-43	14	-59	-24	-60	-43	193	-50	252	-44	4
	PEN-04-A-25	-47	-44	10	-50	-18	-62	-47	-45	-51	1	-58	6
	PEN-04-A-26	-50	-48	5	-39	-23	-59	-49	-48	-45	89	-59	9
	PEN-04-A-27	-40	-38	12	-40	-20	-55	-36	-37	-39	30	-40	23
	PEN-04-A-28-B	-43	-42	11	-24	-20	-48	-46	-12	-33	-14	-64	2
	PEN-04-A-29	-44	-39	7	-57	-14	-65	-39	-12	-46	3436	-48	17

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(Cs)}$	% $R_{(Ga)}$	% $R_{(La)}$	% $R_{(Nb)}$	% $R_{(Rb)}$	% $R_{(Sn)}$	% $R_{(Sr)}$	% $R_{(Th)}$	% $R_{(V)}$	% $R_{(W)}$	% $R_{(Zr)}$	
Arènes Fanay Site A	FAN-02-D6	-31	-26	10	-20	-23	-26	-48	29	36	62	-6	
	FAN-02-D4	-16	-14	-1	0	-16	-7	-39	-1	6	-26	-9	
	FAN-02-D2	0	8	-5	27	21	40	-51	19	48	53	-13	
Arènes Fanay Site B	FAN-05-03 B	-94	-75	20	-81	-79	-91	-64	21	10	-92	6	
	FAN-05-03 C	-90	-71	20	-78	-77	-86	-65	23	6	-88	10	
	FAN-05-09	-35	-40	7	-23	-32	-24	-64	17	2	-52	3	
Arènes Pény Tranchée A	PEN-04-A-01	-75	-29	3	3	-43	-58	-57	48	13	-24	-1	
	PEN-04-A-02	-88	-66	-9	-63	-77	-88	-70	-23	27	412	-29	
	PEN-04-A-05	-81	-43	3	-6	-54	-75	-66	39	-10	-76	-8	
	PEN-04-A-07	-46	19	-17	34	-17	-33	-62	-9	21	-47	-20	
	PEN-04-A-08	-14	106	43	78	33	18	-32	32	21	3003	50	
	PEN-04-A-09	-79	-32	-1	-11	-46	-72	-53	35	-8	-71	2	
	PEN-04-A-09B	-68	-19	-12	13	-39	-57	-60	16	-7	-59	-16	
	PEN-04-A-09D	-53	-5	-13	2	-24	-39	-55	-3	6	-54	-18	
	PEN-04-A-10	-78	-33	9	-8	-43	-68	-50	39	4	-9	-2	
	PEN-04-A-11	-76	-36	3	-28	-51	-77	-69	43	-3	-82	-3	
	PEN-04-A-12	-50	-6	-16	10	-26	-50	-57	7	21	-61	-18	
	PEN-04-A-14	-83	-42	0	-23	-56	-80	-61	33	18	-87	-4	
	PEN-04-A-17	-83	-42	0	-17	-49	-78	-67	63	0	-81	1	
	PEN-04-A-18	-77	-25	-1	-10	-41	-70	-52	52	17	-69	8	
	PEN-04-A-19	-77	-34	-5	-8	-44	-52	-58	27	42	-56	-2	
	PEN-04-A-25	-84	-34	-2	-6	-47	-74	-59	42	18	-79	1	
	PEN-04-A-26	-85	-47	11	-26	-51	-82	-55	39	18	-94	5	
	PEN-04-A-27	-76	-34	21	-17	-43	-73	-35	38	-1	-84	3	
	PEN-04-A-28-B	-77	-42	0	-19	-51	-69	-60	17	-16	-85	-16	
	PEN-04-A-29	-73	-40	13	-18	-46	-75	-53	32	0	-71	0	

Tableau 17 : Résultats des calculs de bilans isoélémentaires, en considérant l'échantillon FAN-02-D7Ag comme la roche mère et TiO_2 l'élément invariant, pour les échantillons d'arènes dans les sites d'études.

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(SiO2)}$	% $R_{(Al2O3)}$	% $R_{(Fe2O3)}$	% $R_{(CaO)}$	% $R_{(MgO)}$	% $R_{(Na2O)}$	% $R_{(K2O)}$	% $R_{(MnO)}$	% $R_{(P2O5)}$	% $R_{(U)}$	% $R_{(Ba)}$	% $R_{(Ce)}$
Fanay Site A Tranchée #2	FAN-02-C7	-66	-63	-1	-92	-50	-81	-72	-29	-65	-69	-74	-2
	FAN-02-C6	-66	-61	11	-92	-46	-87	-73	-24	-53	26	-74	-4
	FAN-02-C5	-70	-63	-7	-92	-46	-89	-77	-15	-55	201	-76	-8
	FAN-02-C4	-69	-62	7	-86	-41	-82	-74	-24	-49	4752	-74	0
	FAN-02-C3	-71	-60	5	-93	-39	-86	-73	-11	-57	-46	-73	-10
	FAN-02-C2	-65	-58	-6	-89	-39	-84	-67	-35	-52	374	-70	3
Fanay Site B	FAN-05-02	-79	-75	-7	-90	-53	-90	-79	-42	-74	369	-56	14
	FAN-05-05	-78	-74	21	-87	-45	-92	-77	-63	-77	296	-54	23
	FAN-05-06 A	-78	-74	-18	-89	-47	-92	-77	-52	-79	282	-51	28
	FAN-05-07	-77	-74	-15	-88	-46	-92	-77	-63	-80	394	-54	16

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(Cs)}$	% $R_{(Ga)}$	% $R_{(La)}$	% $R_{(Nb)}$	% $R_{(Rb)}$	% $R_{(Sn)}$	% $R_{(Sr)}$	% $R_{(Th)}$	% $R_{(V)}$	% $R_{(W)}$	% $R_{(Zr)}$
Fanay Site A Tranchée #2	FAN-02-C7	-72	-58	-2	-57	-61	-69	-79	37	32	-69	-12
	FAN-02-C6	-67	-55	-5	-50	-58	-62	-77	25	67	-62	-12
	FAN-02-C5	-69	-55	-6	-51	-63	-65	-79	19	65	-70	-12
	FAN-02-C4	-64	-57	-7	-52	-65	-56	-76	24	67	-62	-10
	FAN-02-C3	-67	-56	-11	-49	-62	-62	-78	15	52	-73	-8
	FAN-02-C2	-61	-51	1	-42	-57	-56	-75	20	68	-62	-1
Fanay Site B	FAN-05-02	-91	-73	15	-82	-79	-88	-68	18	6	-88	-3
	FAN-05-05	-91	-72	23	-80	-78	-89	-68	29	6	-91	6
	FAN-05-06 A	-90	-72	31	-78	-77	-86	-66	36	6	-88	14
	FAN-05-07	-89	-72	18	-75	-77	-85	-67	26	11	-84	3

Tableau 18 : Résultats des calculs de bilans isoélémentaires, en considérant l'échantillon FAN-02-D7Ag comme la roche mère et TiO_2 l'élément invariant, pour les échantillons de technosols.

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(SiO2)}$	% $R_{(Al2O3)}$	% $R_{(Fe2O3)}$	% $R_{(CaO)}$	% $R_{(MgO)}$	% $R_{(Na2O)}$	% $R_{(K2O)}$	% $R_{(MnO)}$	% $R_{(P2O5)}$	% $R_{(U)}$	% $R_{(Ba)}$	% $R_{(Ce)}$
Pény Tarière Point 1	PEN-TAR1-G	-57	-54	57	21	-10	-78	-67	50	11	203	-67	-10
	PEN-TAR1-F	-65	-66	1110	130	28	-90	-87	254	72	55722	-70	161
	PEN-TAR1-E	-61	-59	216	78	-8	-80	-74	166	6	3599	-67	9
	PEN-TAR1-D	-68	-55	241	20	11	-80	-74	62	1	7512	-60	98
	PEN-TAR1-C	-84	-62	29	-72	15	-88	-79	-40	-57	977	-83	-35
	PEN-TAR1-B	-80	-59	39	-70	31	-86	-76	-27	-50	3382	-71	-14
	PEN-TAR1-A	-80	-58	35	-64	44	-86	-76	-17	-61	5588	-72	-7
Pény Tarière Point 2	PEN-TAR2-C	-64	-57	3	-73	-27	-81	-60	-61	-67	361	-61	64
	PEN-TAR2-B	-78	-63	12	-66	-15	-85	-78	-70	-58	3103	-66	9
	PEN-TAR2-A	-53	-53	0	-70	-27	-76	-51	-50	-63	717	-46	40

Site	Nom de l'échantillon	% $R_{(Cs)}$	% $R_{(Ga)}$	% $R_{(La)}$	% $R_{(Nb)}$	% $R_{(Rb)}$	% $R_{(Sn)}$	% $R_{(Sr)}$	% $R_{(Th)}$	% $R_{(V)}$	% $R_{(W)}$	% $R_{(Zr)}$
Pény Tarière Point 1	PEN-TAR1-G	-88	-51	-9	-41	-73	-83	-63	14	214	-75	-4
	PEN-TAR1-F	-82	-46	113	-36	-81	-88	-60	548	244	6	-18
	PEN-TAR1-E	-86	-54	-1	-44	-73	-86	-60	99	113	-60	-12
	PEN-TAR1-D	-72	-39	64	-13	-65	-79	-60	29	201	-49	-1
	PEN-TAR1-C	-71	-50	-39	-10	-69	-71	-84	-26	44	-67	-26
	PEN-TAR1-B	-60	-47	-12	-13	-65	-60	-80	-17	51	-8	-28
	PEN-TAR1-A	-65	-45	-11	-27	-67	-71	-80	-9	90	-21	-28
Pény Tarière Point 2	PEN-TAR2-C	-89	-65	60	-68	-72	-92	-70	90	-17	-71	25
	PEN-TAR2-B	-84	-60	8	-51	-74	-87	-78	31	30	-89	-10
	PEN-TAR2-A	-84	-52	36	-50	-57	-80	-58	60	14	213	8

Tableau 19 : Résultats des calculs de bilans isoélémentaires, en considérant l'échantillon FAN-02-D7Ag comme la roche mère et TiO_2 l'élément invariant, pour les échantillons des tarières de Pény.

5.2.2.3 Bilans iso-élémentaires de séparation granulométriques

Les bilans iso-élémentaires par rapport à la roche mère sont également calculés pour les séparations granulométriques du site A de Fanay pour les tranchées #1 et #2.

Fanay, site A, tranchée #1, (§ 3.2.1)

Les séparations granulométriques ont été faites sur l'horizon Ah de type humifère riches en graviers FAN-02-D1, et les arènes FAN-02-D2, de l'horizon B/C orangé, et FAN-02-D4 et FAN-02-D6 de l'horizon C verdâtre (Figure 59 et Figure 60).

Dans les échantillons FAN-02-D1, FAN-02-D2, FAN-02-D4 et FAN-02-D6 les éléments Al_2O_3, Na_2O et K_2O sont appauvris de façon homogène de la fraction graveleuse à la fraction de sable fin, la fraction limoneuse se démarque par un appauvrissement > 20 % par rapport à l'échantillon total. Dans le cas de l'échantillon FAN-02-D6 la fraction argileuse extraite ne varie pas en Al_2O_3 par rapport à l'échantillon total, elle est appauvrie en Na_2O par rapport à la fraction limoneuse et elle est aussi appauvrie en K_2O que la fraction limoneuse. Dans les échantillons FAN-02-D1 et FAN-02-D4 l'appauvrissement est homogène en CaO par rapport à l'échantillon total, la même observation est faite pour FAN-02-D6 sauf dans la fraction limoneuse enrichie en CaO. L'échantillon FAN-02-D2 a un appauvrissement homogène en CaO pour toutes les fractions granulométriques sauf le sable fin, appauvri de plus de 20 % par rapport à l'échantillon total.

L'échantillon FAN-02-D1 montre un enrichissement en MgO dans la fraction limoneuse, 40 %, et de sable fin, 37 %, par rapport aux fractions de sable grossier, 30 %, et de graviers, 13 %. Dans l'échantillon FAN-02-D2 MgO est enrichi dans la fraction de sable grossier, 27 %, alors qu'il est relativement stable dans le reste des fractions granulométriques, de 0 à 13 %, par rapport à l'échantillon total, -5 %. Dans l'échantillon FAN-02-D4 MgO est stable, les valeurs sont homogènes, de 8 à 22 %, par rapport à l'échantillon total, 4 %. Dans l'échantillon FAN-02-D6 MgO est stable dans la fraction graveleuse, -6 %, et la fraction de sable grossier, 11 %, par rapport à l'échantillon total, -9 % ; Les fractions de sable fin, 29 %, et de limon, 19 %, sont légèrement enrichies et la fraction argileuse est très enrichie, 280 %. Dans les différentes fractions granulométriques de l'échantillon FAN-02-D1 MnO est enrichi de façon homogène, de 44 à 59 %. Dans l'échantillon FAN-02-D2 MnO est stable dans les fractions de sables, 42 et 59 %, par rapport à l'échantillon total, 42 %. MnO est appauvri dans la fraction limoneuse, -12 % et enrichi dans la fraction graveleuse, 100 %. Dans les échantillons FAN-02-D4 et FAN-02-D6 seule la fraction de sable grossier est enrichie en MnO par rapport aux autres fractions granulométriques qui sont stables par rapport à l'échantillon total et la roche mère. Dans l'échantillon FAN-02-D6 la fraction argileuse est enrichie, 52 %.

L'échantillon FAN-02-D1 est stable en Fe_2O_3 de la fraction graveleuse à la fraction de sable fin, de 66 à 82 %, la fraction limoneuse est enrichie, 123 %. Dans l'échantillon FAN-02-D2 ce sont les fractions de gravier et de sable grossier qui sont enrichies en Fe_2O_3, de 111 à 152 % par rapport aux autres fractions granulométriques, 79 et 96 %, et à l'échantillon total, 79 %. FAN-02-D4 est appauvri en Fe_2O_3 dans les fractions les plus fines, sable fine, 16 % et limon, 23 %, alors qu'il est stable dans le sable grossier, 52 %, et le gravier, 43 %, par rapport à l'échantillon total, 46 %. Dans l'échantillon FAN-02-D6 la fraction de sable grossier est enrichie en Fe_2O_3, 64 %, et la fraction argileuse l'est encore plus, 272 %. Dans tous les échantillon les variations

en P_2O_5 sont faibles dans les différentes fractions granulométriques, sauf FAN-02-D1 où la fraction limoneuse, 59 %, est enrichie par rapport aux autres, 25 à 39 %, et FAN-02-D2 où la fraction de sable fin est légèrement appauvrie, -16 %, par rapport aux autres, 7 à 21 %. Globalement U augmente à mesure que la fraction granulométrique considérée est plus fine, sauf pour l'échantillon FAN-02-D1 dans lequel c'est la fraction graveleuse qui est la plus riche avec 1971 %, par rapport aux autres fractions dont les enrichissements sont compris entre 276 et 349 %. Dans les échantillons FAN-02-D2, FAN-02-D4 et FAN-02-D6 la concentration des éléments traces Ce, La, Th et Zr augmente dans la fraction limoneuse (Figure 61). Pour l'échantillon FAN-02-D6 l'enrichissement en Ce, La et Th est supérieur à 40 % entre le limon et la fraction argileuse, alors que Zr diminue de 84 % dans le limon à 17 % dans la fraction argileuse.

Fanay, site A, tranchée #2, (§ 3.2.1)

Les séparations granulométriques ont été faites sur les horizons de type humifère, Ah, FAN-02-C2, FAN-02-C3 et FAN-02-C4 et les échantillons de technosols plus profonds, de type B, FAN-02-C6 provenant de l'horizon H1 et FAN-02-C7 provenant de l'horizon H2 (Figure 62 et Figure 63).

Dans tous les échantillons de ce profil Al_2O_3, Na_2O et CaO sont stables dans les différentes fractions granulométriques par rapport à l'échantillon total (Figure 62). K_2O est également stable sauf dans les fractions grossières de sable et de gravier dans lesquels il est légèrement enrichi par rapport à l'échantillon total. MgO est également stable sauf dans les fractions argileuses extraites, c'est-à-dire pour les échantillons FAN-02-C2 et FAN-02-C4, dans lesquelles MgO est légèrement enrichi par rapport à l'échantillon total, 14 % dans les fractions argileuses contre -40 % dans les échantillons totaux en moyenne. Le comportement de MnO est également similaire pour les différents échantillons, MnO est enrichis dans les fractions argileuses extraites, 4 et 9 % contre -30 % en moyenne dans l'échantillon total. Les bilans iso-élémentaires ont des valeurs stables pour les différentes fractions granulométriques, sauf la fraction graveleuse dans laquelle MnO est légèrement appauvri, -20 % par rapport à l'échantillon total. Dans les échantillons FAN-02-C2 et FAN-02-C4 Fe_2O_3 est stable dans les fractions graveleuses et sableuses par rapport à l'échantillon total, 0,5 % en moyenne, il est légèrement enrichi dans la fraction limoneuse, 26 % en moyenne et enrichi dans la fraction argileuse, 94 % en moyenne. Dans les échantillons FAN-02-C3 et FAN-02-C6 Fe_2O_3 est stable dans les fractions sableuses, il est légèrement enrichi dans les fractions limoneuses, 29 % en moyenne, et légèrement appauvri dans les fractions graveleuses, -24 % en moyenne, par rapport à l'échantillon total, 8 % en moyenne. Dans l'échantillon FAN-02-C7 Fe_2O_3 est stable dans la fraction graveleuse et la fraction de sable fin, 0 et -9 %, légèrement appauvri dans la fraction de sable grossier, -23 %, et légèrement enrichi dans la fraction limoneuse, 26 %, par rapport à l'échantillon total à -1 %. Dans les échantillons FAN-02-C2 et FAN-02-C4 P_2O_5 est stable dans les différentes fractions granulométriques par rapport à l'échantillon total, -50 % en moyenne, il est enrichi dans les fractions argileuses, -3 % en moyenne. Dans les échantillons FAN-02-C3 et FAN-02-C6 P_2O_5 est stable dans les différentes fractions granulométriques, il est légèrement enrichi dans les fractions limoneuses, -39 % en moyenne, par rapport à l'échantillon total, -55 % en moyenne. L'échantillon FAN-02-C7 est stable en P_2O_5 dans les différentes fractions granulométriques, de -50 à -71 %, par rapport à l'échantillon total, -65 %. Dans l'échantillon FAN-02-C2 l'U est enrichi à 374 % dans l'échantillon total, par rapport à cela il est appauvri dans les fractions graveleuse et sableuse, 35 et 205 %, enrichi entre 440 et 488 % pour les fractions de sable fin et de limon et très riche dans la fraction argileuse, 904 %. Dans l'échantillon FAN-02-C3 l'U est pauvre les valeurs sont comprises entre -37 et -50 % pour

les fractions les plus fines ce qui correspond à la valeur de l'échantillon total, de -46 %, par contre la fraction graveleuse est légèrement appauvrie, -75 %. L'échantillon FAN-02-C4 est très enrichi en U, les fractions les plus fines sont les plus riches, les valeurs sont comprises entre 1060 et 6307 % contre 4752 % pour l'échantillon total. FAN-02-C6 est légèrement appauvri en U dans l'échantillon total, -25 %, la valeur de la fraction sableuse totale est homogène, -33 %, la fraction graveleuse est appauvrie, -55 %, les fractions de sable fin et de limon sont enrichies, de 15 à 90 %. L'échantillon FAN-02-D7 a des valeurs homogène appauvrie en U de -58 à -70 % pour les différentes fractions granulométriques, l'échantillon total est à -69 %. Dans l'échantillon FAN-02-C2 et FAN-02-C4 Ce et La sont enrichis dans les fractions limoneuses (Figure 62) mais appauvris dans les fractions argileuses par rapport à l'échantillon total. Th est enrichi dans la fraction graveleuse, 57 % et limoneuse 62 % de FAN-02-C2 et appauvri dans la fraction argileuse, -39 % Th est enrichi dans la fraction graveleuse de l'échantillon FAN-02-C4, 59 %, et appauvri dans la fraction argileuse, -24 %, par rapport à l'échantillon total, 23 %. Zr est stable dans les différentes fractions granulométriques de ces échantillons, sauf dans la fraction argileuse où il est appauvri, -76 et -77 %, par rapport à l'échantillon total, 0 et -10 %. Dans l'échantillon FAN-02-C3 La et Ce sont équivalent à l'échantillon total dans la fraction graveleuse et enrichi dans la fraction limoneuse. Th est enrichi dans la fraction graveleuse, 40 % et limoneuse, 45 %, par rapport à l'échantillon total, 15 %. Zr est stable, 0 et -9 % par rapport à l'échantillon total, -8 %. Dans l'échantillon FAN-02-C6, Ce est stable, de -6 à 11 % sauf dans la fraction graveleuse, 28 %, et la fraction limoneuse, 37 % où il enrichi par rapport à l'échantillon total, -4 %. La est enrichi dans la fraction limoneuse, 30 %, le reste des fractions granulométrique est stable en La, -12 à 17 %, par rapport à l'échantillon total, -5 %. Th est stable, de 17 à 45 % sauf dans la fraction graveleuse, 69 %, et la fraction limoneuse, 64 % où il enrichi par rapport à l'échantillon total, 25 %. Zr est stable dans les fractions graveleuse, sableuse et limoneuse, de -5 à 7 %, sauf dans la fraction de sable grossier,-35 %, dans laquelle Zr est appauvri par rapport à l'échantillon total, -12 %. Dans l'échantillon FAN-02-C7 La, 21 %, et Ce, 29 % sont légèrement enrichi dans la fraction limoneuse par rapport à l'échantillon total, -2 %, Th de 37 à 54 %, et Zr, de -12 à 0 %, sont stables dans les différentes fractions granulométriques.

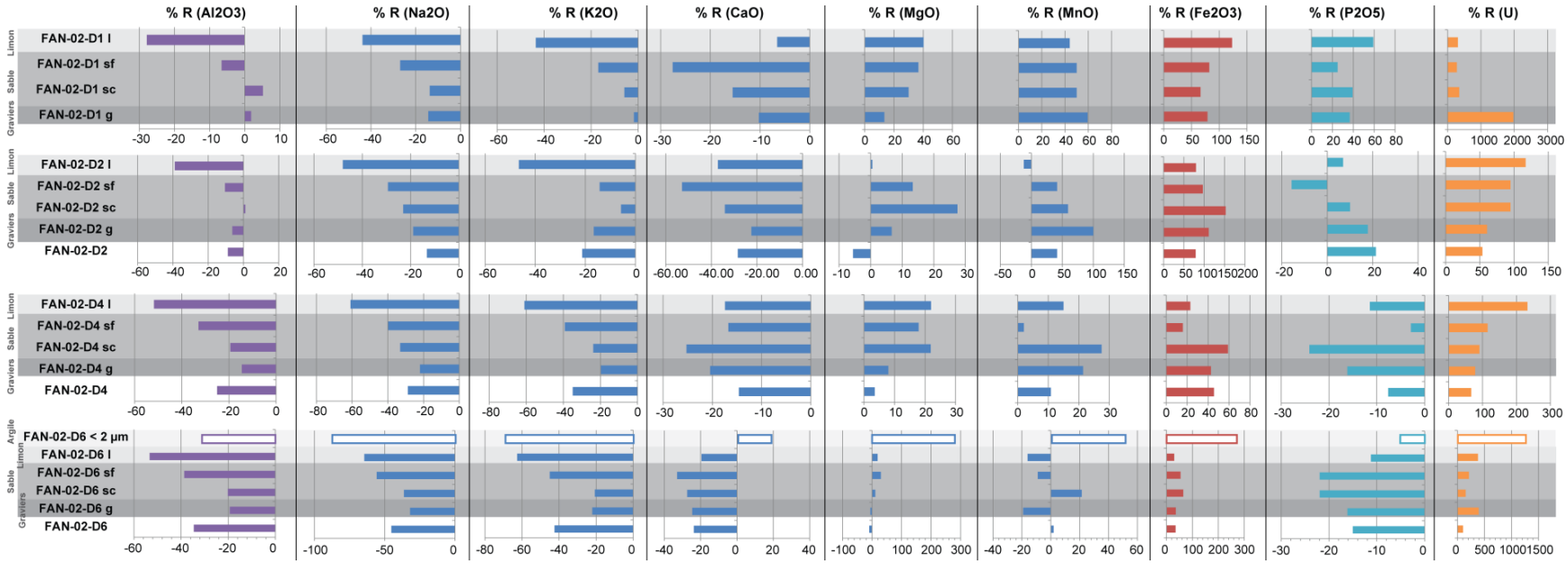


Figure 59 : Comparaison des résultats des bilans isoélémentaires calculés pour les éléments majeurs dans l'échantillon total et les fractions granulométriques des séparations faites sur les échantillons FAN-02-D1, FAN-02-D2, FAN-02-D4 et FAN-02-D6. Les différentes tailles de grains sont spécifiées à droites des histogrammes et sont indiquées dans le fond par un dégradé de couleur.

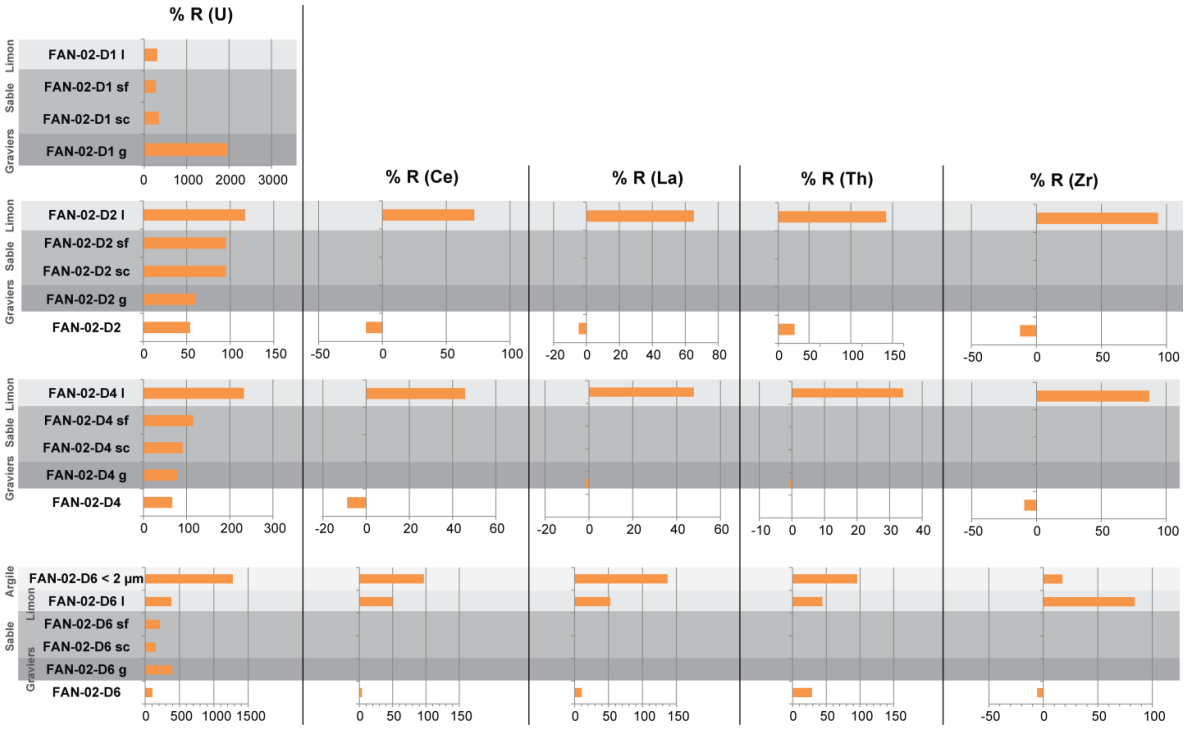


Figure 60 : Comparaison des résultats des bilans isoélémentaires calculés pour les éléments traces de l'échantillon total et des fractions granulométriques des séparations faites sur les échantillons FAN-02-D1, FAN-02-D2, FAN-02-D4 et FAN-02-D6. Les différentes tailles de grains sont spécifiées à droites des histogrammes et sont indiquées dans le fond par un dégradé de couleur.

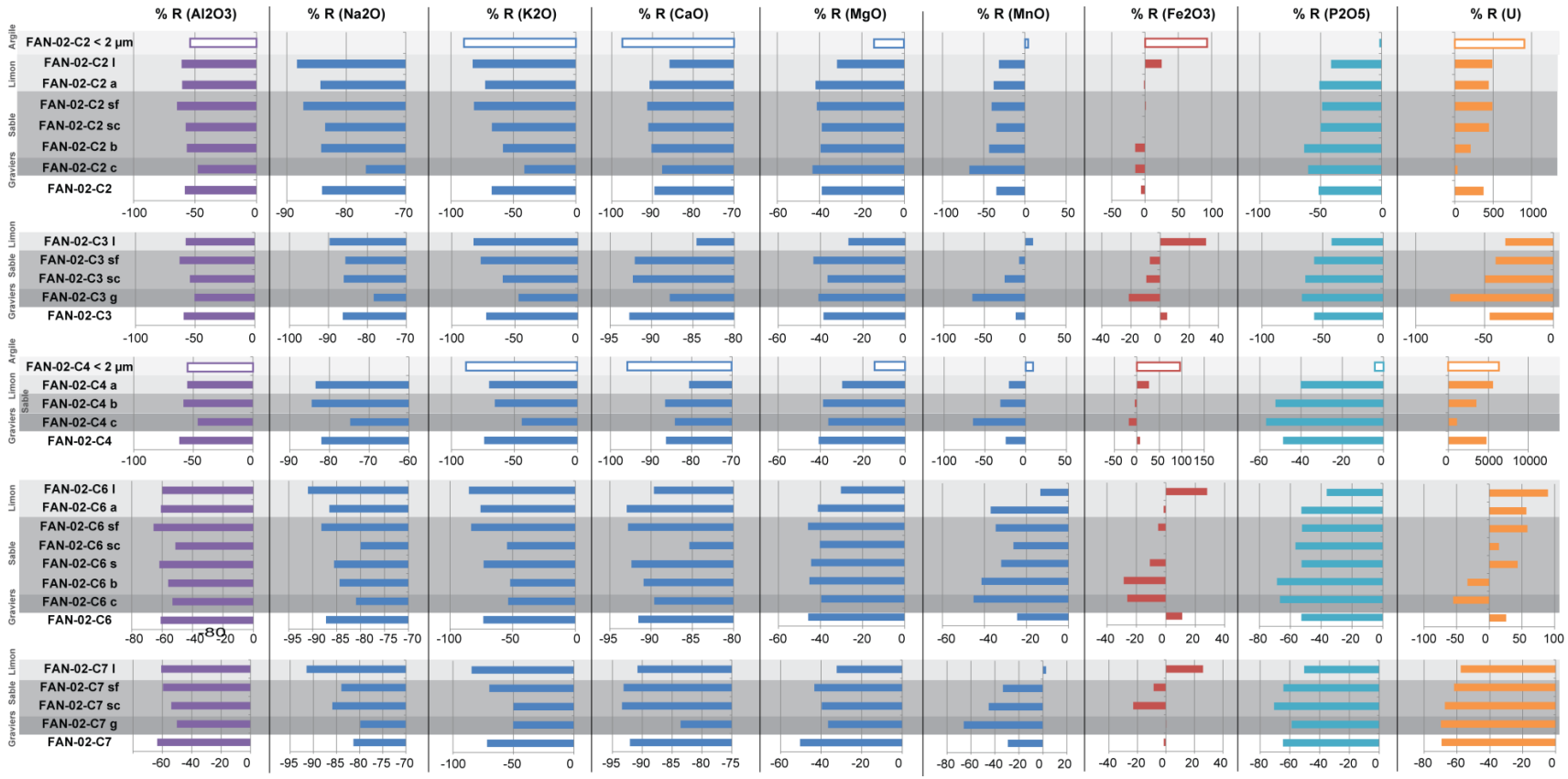


Figure 61 : Comparaison des résultats des bilans isoélémentaires calculés pour les éléments majeurs des échantillons totaux et des fractions granulométriques des séparations faites sur les échantillons FAN-02-C2, FAN-02-C3, FAN-02-C4, FAN-02-C6 et FAN-02-C7. Les différentes tailles de grains sont spécifiées à droites des histogrammes et sont indiquées dans le fond par un dégradé de couleur.

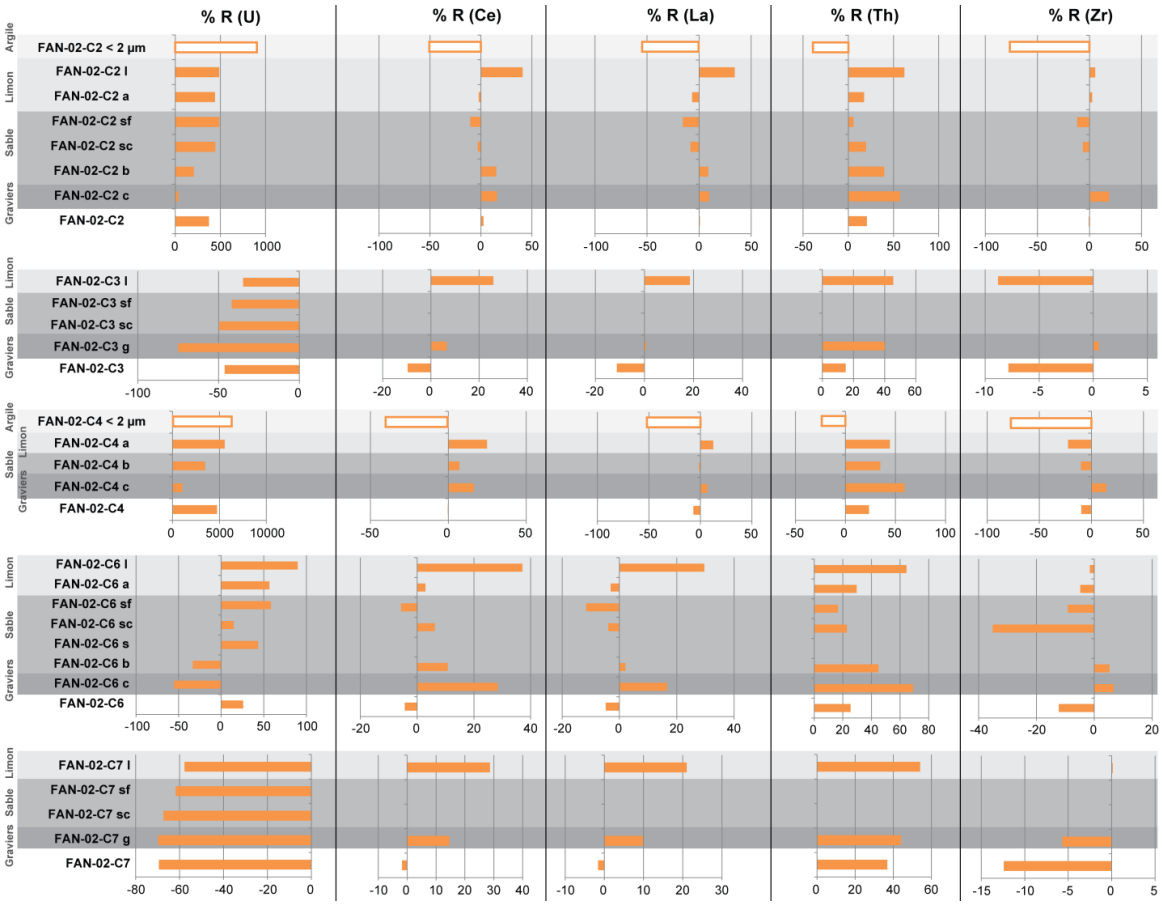


Figure 62 : Comparaison des résultats des bilans isoélémentaires calculés pour les éléments traces des échantillons totaux et des fractions granulométriques des séparations faites sur les échantillons FAN-02-C2, FAN-02-C3, FAN-02-C4, FAN-02-C6 et FAN-02-C7. Les différentes tailles de grains sont spécifiées à droites des histogrammes et sont indiquées dans le fond par un dégradé de couleur.

Discussion

Dans tous les sites confondus Al_2O_3 K_2O et SiO_2 sont corrélés, il s'agit des principaux constituants de la biotite et des feldspaths potassiques, minéraux primaires abondants dans les granites à deux micas. K_2O est anti corrélé à Fe_2O_3 et à la perte au feu avec r = -0,7, K_2O. On en déduit qu'avec l'altération les échantillons sont enrichis en Fe_2O_3 et que la perte au feu augmente alors que K_2O est appauvri et CaO enrichi. Les lanthanides corrélés aux éléments invariants, Ti, Hf et Zr, permettent de supposer que les monazites sont stables et ne migrent pas dans les verses.

Fanay, site A, tranchée #1, (**§ 3.2.1**) il s'agit d'une tranchée qui contient des arènes sableuses et des granites peu altérés. Le CIA de ces échantillons est compris entre 60 et 65 ce qui est la limite des valeurs d'échantillons peu altérés. Dans le diagramme ternaire Al K Ca+Na les roches sont au centre du pole des granites sains, les échantillons d'arènes des profils B/C et C sont légèrement orientée vers le pôle K, cela pourrait être expliqué par la quantité plus importante en feldspaths (plagioclases et potassiques) dans les arènes que les granites. La position de la

fraction argileuse de l'arène FAN-02-D6, proche des granites, indique un enrichissement modéré en minéraux argileux par rapport aux échantillons localisés en aval de cette tranchée. Cette observation est en adéquation avec un horizon C peu évolué. Dans le diagramme ternaire Si Al Fe+Mg, les échantillons de ce profil sont proches du pole Si et dans Al Fe Mg ils sont proches du pole Al, marquant dans les deux cas le pôle des échantillons les moins altérés. La fraction argileuse de FAN-02-D6 orientée vers le pole Mg et la concentration importante en MgO marquent un enrichissement en minéraux argileux de type montmorillonite.

Dans le diagramme TiO_2 CIA les échantillons de ce profil marquent la zone des échantillons peu altérés. La fraction argileuse de l'arène FAN-02-D6 a un CIA faible par rapport aux autres fractions argileuses et n'est pas enrichie en TiO_2, cette position est le témoin d'une fraction argileuse peu évoluée due au charriage mécanique plus qu'à l'altération chimique de l'horizon C.

Dans les échantillons d'arènes les bilans iso-élémentaires montrent des gains modérées pour Na_2O, K_2O, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, de la profondeur vers la surface, la valeur légèrement plus importante de la perte au feu, 2 %, dans l'horizon B/C de surface confirme que ces gains sont les témoins des processus de différenciation chimique affectant cet horizon. Cependant les concentrations en %pds de ces éléments varient peu d'un échantillon à l'autre et la variation des bilans iso-élémentaires pourrait être due à la légère variation en TiO_2 de ces échantillons.

Les bilans iso-élémentaire des fractions granulométriques des arènes de ce profil montrent des pertes en K, Na et Al, et des gains en Mg, Ce, La, Th et U et dans certains cas Fe, dans les fractions les plus fines, la fraction limoneuse et argileuse. Les fractions les plus fines sont les plus altérée mais aussi les plus petites, ces variations peuvent être dues à la taille des grains des minéraux porteurs où a des enrichissements dus à l'altération. Par exemple Zr augmente dans les fractions limoneuses mais pas dans les fractions argileuses, étant donné la résistance des zircons qui contiennent majoritairement Zr, l'absence de Zr dans la fraction argileuse est due à une taille de zircons comprise entre 2 et 63 µm. Les gains en Mg, Ce La, Fe et U permettent de supposer que l'U est associé aux smectites, contenant Mg, aux monazites, contenants Ce, La et Th, ou aux oxyhydroxydes de fer.

Fanay, site A, tranchée #2, (**§ 3.2.1**) dans cette tranchée les roches sont microgrenues avec une teinte rougeâtre le CIA des roches est compris entre 63 et 65, limite pour les échantillons peu alertés et les horizons de technosols sont de type B, leur CIA est plus important, de 69 à 75.

Dans le diagramme ternaire Al K Ca+Na les échantillons de roche sont proche du pole K, cette position est expliquée par la perte importante en Na2O de ces échantillons. La minéralogie de ces roches confirme l'absence de plagioclases et la prédominance de feldspath potassique. De plus l'altération météorique de ces roches provoque la précipitation de jarosite, sulfate de potassium et de fer. Les technosols eux sont orientés vers le pôle Al en raison des pertes importantes en Na, Ca et K. Les bilans iso-élémentaires des technosols en ces éléments majeurs sont homogène et expliquent la position groupée des échantillons dans le diagramme.

Dans le diagramme ternaire Si Al 10Fe, les échantillons de technosols légèrement orientés vers le pôle 10Fe sont appauvris en Si, témoin de l'altération des silicates primaires. Dans le diagramme Al Fe Mg les technosols et les blocs sont tous dans le même groupe B des

échantillons altérés comme les technosols du pied de Fanay et des échantillons de fraction argileuse.

Dans le diagramme TiO_2 CIA, les échantillons de roches du profil sont légèrement altérés avec des valeurs en TiO_2 supérieure à celle des granites de la tranchée #1 de Fanay, les échantillons de technosols sont légèrement enrichi en TiO_2 et marquent un second pôle de l'altération caractéristique d'horizon d'illuviation.

Les bilans iso-élémentaires ont des comportements homogènes des éléments dans les différents échantillons de technosols ce qui est le témoin de processus d'altération semblables, les valeurs importantes des pertes en Si, Al, Ca, Na et K témoignent d'une altération importante.

Dans les différentes fractions granulométriques les bilans iso-élémentaires homogènes pour les pertes en Ca, Na et Al, dans les différents horizons sont le témoin de l'homogénéité des processus chimique dans le profil. Ces pertes sont plus importantes que dans le profil de la tranchée #1 du même site, ce qui confirme une altération plus forte. La, Th, Ce et Zr sont stables dans les différentes fractions sauf dans la fraction argileuse où ils sont enrichis, l'enrichissement est faible par rapport à celui observé dans la tranchée #1 pour La, Th, et Ce et Zr reste constant dans toutes les fractions granulométriques. Le comportement de l'U est indépendants des autres éléments et très hétérogène entre les différents échantillons, il est particulièrement enrichi dans l'échantillon FAN-02-C4, les fractions argileuses extraites sont toutes les deux enrichies en U, les porteurs d'uranium sont probablement des minéraux micrométriques.

Fanay, site B, (**§ 3.2.1**) Dans le diagramme Al K Ca+Na la roche de surface est dans le cercle des granites sains ce qui témoigne de sa faible altération. Les roches en profondeur, FAN-05-04 et FAN-05-02, et leurs auréoles d'altérations sont proches du pôle K. Ceci est expliqué par la perte de Na_2O et en CaO calculée dans les bilans iso-élémentaires de ces deux granites. Les échantillons de technosols riches en oxyhydroxyde de fer sont proches du pôle Al, la principale explication est la perte importante en CaO, Na_2O et K_2O dans ces échantillons. Les fractions argileuses des échantillons d'arènes et de technosols de ce profil sont parmi les plus proches du pole Al ce qui témoigne de l'altération importante de ces échantillons

Dans le diagramme Si Al Fe+Mg les seuls échantillons qui se démarquent compte les échantillons de technosols FAN-05-02C et FAN-05-08 proches du pole Fe+Mg leur position est expliquée par les concentrations très importantes en Fe_2O_3 de 20 et de 61 %pds. Le diagramme Si Al 10Fe permet de mettre en évidence la perte importante de SiO_2 dans les échantillons de ce profil. Les principaux minéraux primaires étant les silicates c'est à nouveau la preuve d'une altération importante dans ce profil.

Dans le diagramme ternaire Al Fe 10Mg, l'échantillon de roche de surface se retrouve, comme dans le diagramme Al K Ca+Na, regroupé avec les granites du haut de Fanay et certains granites de Pény dans le pole A des échantillons peu altéré, la plupart des arènes et des technosols sont dans le pole B, légèrement orienté vers le pole Mg en raison d'une perte en Al_2O_3.

Le diagramme TiO_2 en fonction du CIA (Figure 58a) témoigne d'une tendance particulière lors de l'altération pour les échantillons de ce profil. La roche de surface et son arène, groupés avec les échantillons des autres sites sont peu altéré alors que le cercle A regroupe tous les

échantillons en profondeur, sauf les échantillons riches en oxyhydroxyde de fer. Ce cercle A marque une altération intense in-situ, TiO_2 est immobile mais le lessivage des autres éléments (Al, Si, Na, K) permet un enrichissement relatif important. Cette observation n'est faite dans aucun des échantillons de surface, peu altérés (Figure 58b). L'homogénéité des gains et des pertes pour les échantillons de ce profil (Tableau 18) montre que les processus d'altération sont homogènes, le profil de paléosol est très altéré sous l'horizon H0 illuvial.

Les technosols sont marqués par des valeurs de perte au feu importantes, de 4 % ou plus, témoin de la présence de nombreux produits d'altération. Les technosols et les arènes ont un gain important en U, homogène, à part pour les échantillons riches en oxyhydroxydes de fer, très riche en U. L'U du profil peut être enrichi, comme le TiO_2 par les processus d'altération in-situ avec un enrichissement relatif par rapport à la roche mère car les roches de ce profil contiennent près de 100 ppm d'U. Par contre les concentrations de plus de 1000 ou 10 000 ppm des échantillons roches en oxyhydroxydes de fer sont probablement due à des processus de migration et de piégeage.

Pény Tranchée A (**§ 3.2.2**) est la tranchée du haut de Pény composée majoritairement de roches et d'arènes sableuses. Le CIA très hétérogène dans les échantillons de cette tranchée témoigne de l'intensité de l'altération et de processus très variables. Dans les diagrammes ternaires les échantillons sont distribués entre le groupe de granites peu altérés de la tranchée #1 de Fanay et les échantillons plus altérés de la tranchée #2 de Fanay. Dans le diagramme TiO_2 CIA PEN-04-A-02 se démarque dans le cercle B, il s'agit d'un dépôt ondulé gris noir de type illuvial en base de profil, la pegmatite est également décalée du reste du groupe en raison d'un CIA important. Les autres échantillons sont tous relativement proches du groupe principal des échantillons peu altéré, ce qui est cohérent pour les échantillons d'une tranchée dont les horizons sont majoritairement de type C.

Les bilans iso-élémentaires sont très hétérogènes dans les roches et les arènes. Certains échantillons de roches se démarquent par des concentrations en U importantes qui sont indépendante d'enrichissements en d'autres éléments. Dans les arènes la plupart des échantillons sont riches en U, là encore l'enrichissement est indépendant.

Pény zone humide (**§ 3.2.2**).

Les échantillons de la zone humide sont dispersés dans les diagrammes ternaires en fonction de leur composition, certains sont des horizons sableux d'autres des horizons holorganiques riches en minéraux argileux. Le CIA, entre 66 et 76 est important dans les horizons de la zone humide, le groupe constitué par les trois échantillons de surface du point 1 et l'échantillon PEN-TAR2-B au point 2 se distingue avec des valeurs plus importantes entre 73 et 76. Ce groupe est visible dans le diagramme ternaire Al K Ca+Na, orienté vers le pôle Al en raison de concentrations importantes en Al_2O_3 de 18 à 23 % pds.

Dans le diagramme Si Al Fe+Mg et Al Fe Mg les échantillons proche du pôle Fe+Mg sont ceux riches en pyrites en profondeur du point 1 de prélèvement ; vers le pôle kaolinite/gibbsite les quatre échantillons présents sont riches en minéraux argileux, kaolinite, chlorite et smectite.

Dans le diagramme TiO_2 CIA les échantillons avec un CIA < 70 sont proche du pôle des échantillons peu altéré alors que le groupe des trois échantillons de surface du point 1 et l'échantillon PEN-TAR2-B au point 2 se trouve dans le pôle B, pôle des horizons illuviaux.

Les bilans iso-élémentaires mettent en évidence des enrichissements très important en fer et en uranium et modéré en phosphore par rapport aux autres profils. Le contraste entre la profondeur et la surface du point 1 de la zone humide est mis en évidence par P_2O_5, CaO, Fe_2O_3, MnO et V, la perte au feu est également plus importante en profondeur qu'à la surface en raison de la matière organique résiduelle et des nombreux produits d'altération concentrés dans la zone humide. Les éléments concentrés dans les horizons détritiques de la zone humide constituent de potentiels porteurs ou piège à uranium par sorption sur les oxydes de fer, les minéraux argileux ou la matière organique ou par cristallisation de phosphates d'uranium. Le phosphore connu pour jouer un rôle important dans le piégeage de l'uranium pourrait également jouer le rôle de catalyseur dans les phénomènes de sorption.

Comme dans les échantillons de surface les échantillons des tranchées se différencient par type il y a des roches granitique peu altérées, des roches granitiques enrichies en potassium, dont le pôle extrême de l'enrichissement est représenté par les roches ayant subie une altération hydrothermale. Avec l'altération débutante des granites les roches sont moins riches en plagioclases et en biotites, cela est observé par la perte en sodium dans les granites et les arènes avec une altération croissante. Bien que les échantillons soient regroupés par types ils sont également regroupés par site. Les groupes du sommet des verses, échantillons sableux ou peu altérés, se distinguent des échantillons des pieds de verses, plus riches en minéraux argileux et en fer.

5.2.3 Géochimie des terres rares et yttrium

Ici les terres rares sont normalisées aux chondrites, matériaux primitifs non fractionnés (McDonough et Sun, 1995) et à la roche mère (FAN-02-D7-Ag). Le thulium et le lutétium sont exclus de cette analyse car leurs concentrations (< 0,5 ppm) sont faibles. Plus les concentrations sont faibles plus les anomalies apparaissent fortes par rapport au matériau de référence. Dans la majorité des échantillons les spectres normalisés aux chondrites ont la forme typique pour des roches ignées avec un fractionnement LREE / HREE, les terres rares légères sont enrichies par rapport aux terres rares lourdes et l'Eu montre une anomalie négative. De plus l'Er présente une très légère anomalie positive et l'Yb une très légère anomalie négative (Figure 63 et Figure 64).

Dans la tranchée #1 de Fanay l'échantillon de roche FAN-02-D3 se démarque du reste du groupe, il est appauvri en terre rare légère, LREE (*Light Rare Earth Elements*), et moyennes, MREE (*Middle Rare Earth Elements)* contrairement aux terres rares lourdes, HREE (*Heavy Rare Earth Elements*). Le fractionnement LREE/HREE de l'échantillon FAN-02-D3A est visible lorsque la roche est normalisée à la roche mère (Figure 63b), de La à Sm la courbe est horizontale, comme pour les autres échantillons il y a une anomalie négative en Eu, puis la courbe remonte entre Gd et Y. Le fractionnement est également mis en évidence dans le diagramme binaire LREE/HREE (Figure 65), le rapport LREE/MREE est le même que pour la roche mère mais le rapport MREE/HREE est beaucoup plus faible indiquant un enrichissement en terre rares lourdes par rapport aux terres rares moyennes dans cet échantillon. FAN-02-D2 et FAN-02-D4 sont très proche d'un rapport de 1 avec la roche mère, alors que les autres

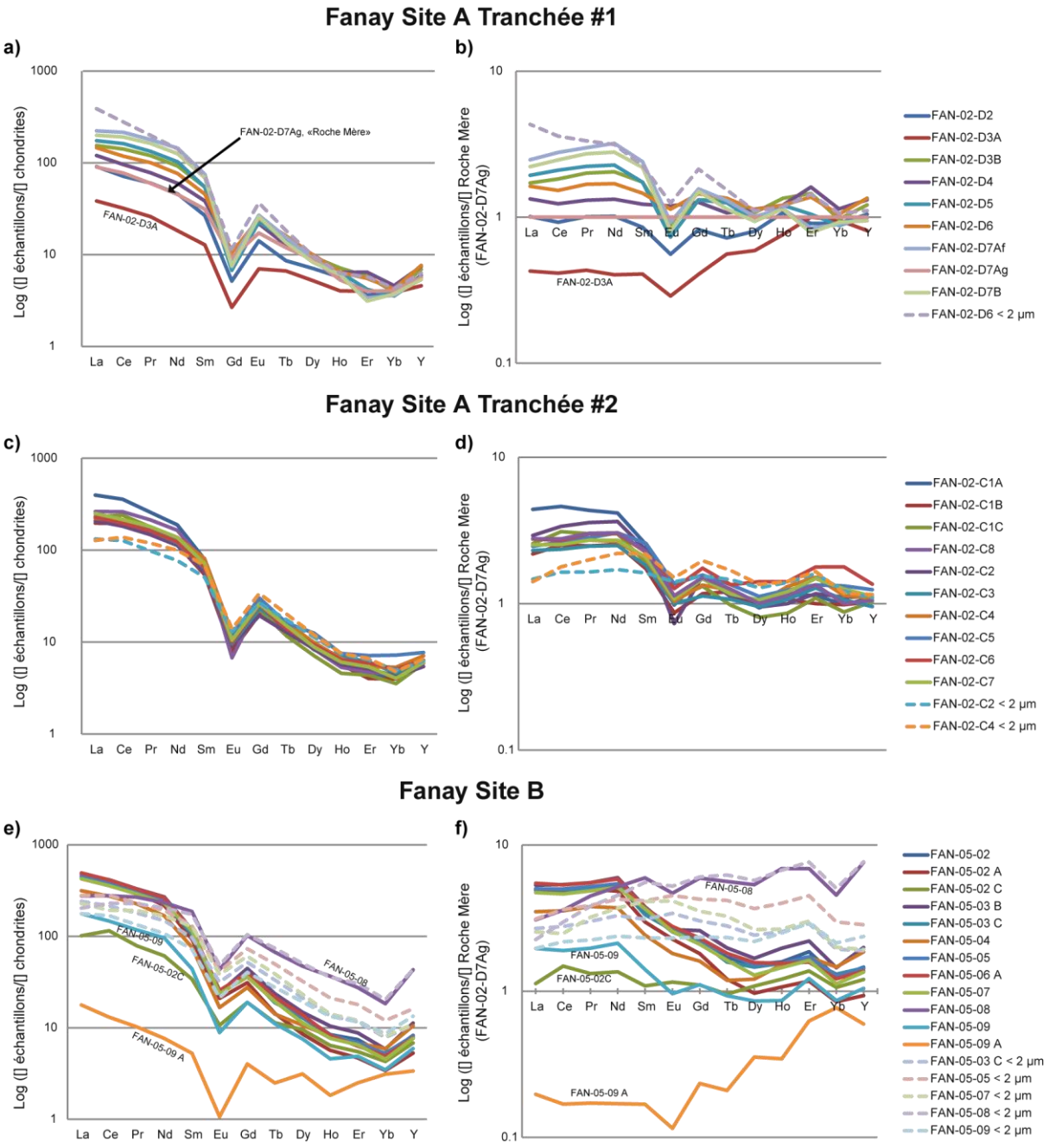


Figure 63 : Spectres des terres rares et Y des échantillons des trois sites de Fanay. Les spectres ont été normalisés aux chondrites (Mc Donough et Sun 1995) (a, c et e) et à la roche mère (FAN-02-D7Ag)(b, d et f).

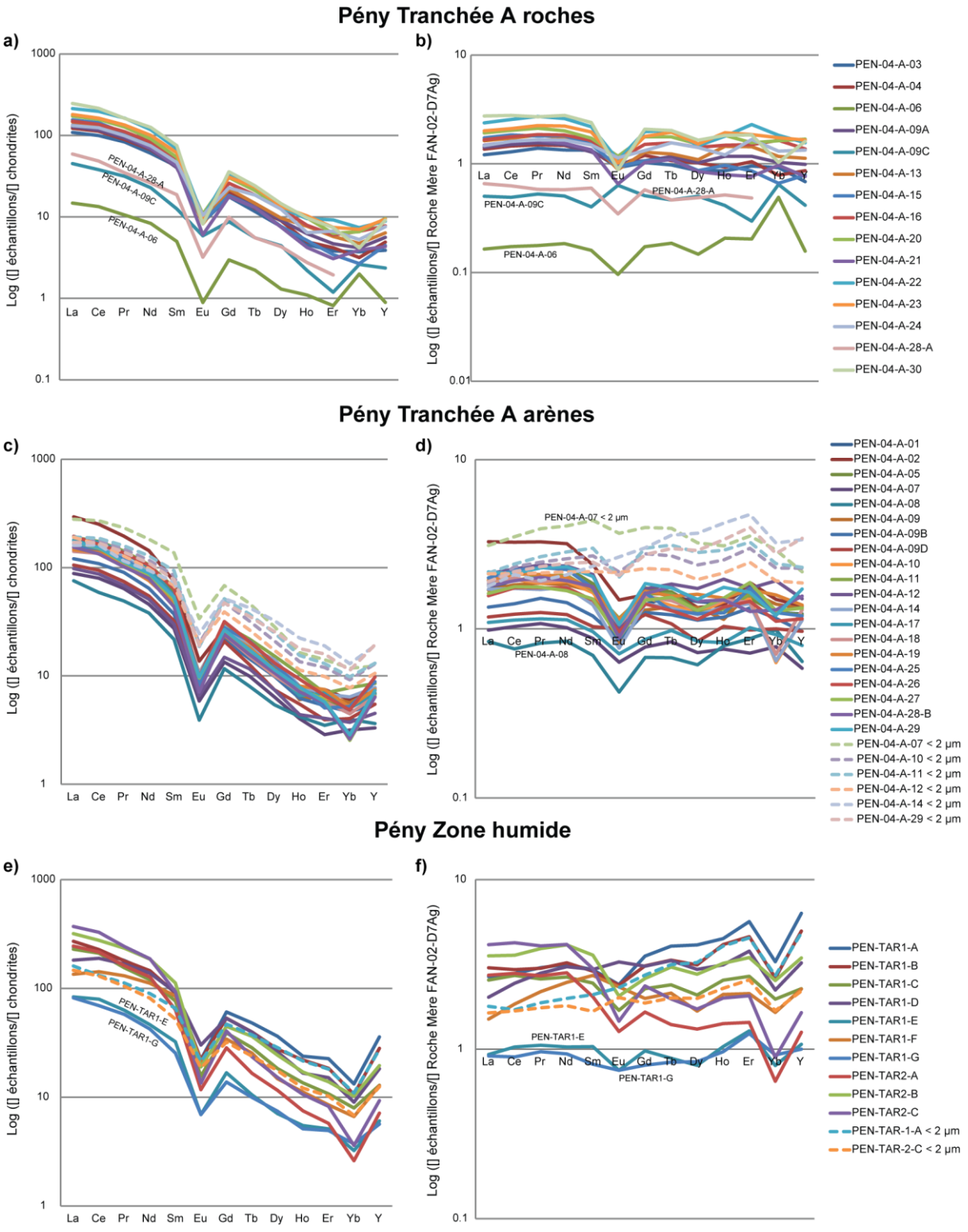


Figure 64 : Spectres des terres rares et Y des échantillons des trois sites de Pény, la tranchée A et les deux points de prélèvements des tarières en bas de verse. Les spectres de la tranchée A sont séparés par catégories, roches ou arènes. Les échantillons provenant des deux points de prélèvements de tarières sont présentés ensemble. Les spectres ont été normalisés aux chondrites (Mc Donough et Sun 1995) (a, c et e) et à la roche mère (FAN-02-D7Ag)(b, d et f).

échantillons sont enrichis en LREE par rapport aux chondrites et à la roche mère. La fraction argileuse de l'échantillon FAN-02-D6 est légèrement enrichie en La et Gd par rapport au reste des échantillons.

Dans la tranchée #2 de Fanay les échantillons sont groupés, le fractionnement LREE / HREE est le même pour tous les échantillons sauf les fractions argileuses légèrement appauvries en LREE. La même tendance est visibles dans les spectres normalisés à la roche mère, FAN-02-C1A se distingue par un léger enrichissement en LREE, confirmé par le bilan iso-élémentaire à 87 % pour La et 96 % pour Ce. FAN-02-C6 se distingue par un léger enrichissement en HREE. Les fractions argileuses des échantillons de surface se distinguent par un appauvrissement en LREE confirmé par les valeurs de bilans iso-élémentaires (Figure 62) entre -40 et -55 % pour La et Ce dans ces échantillons.

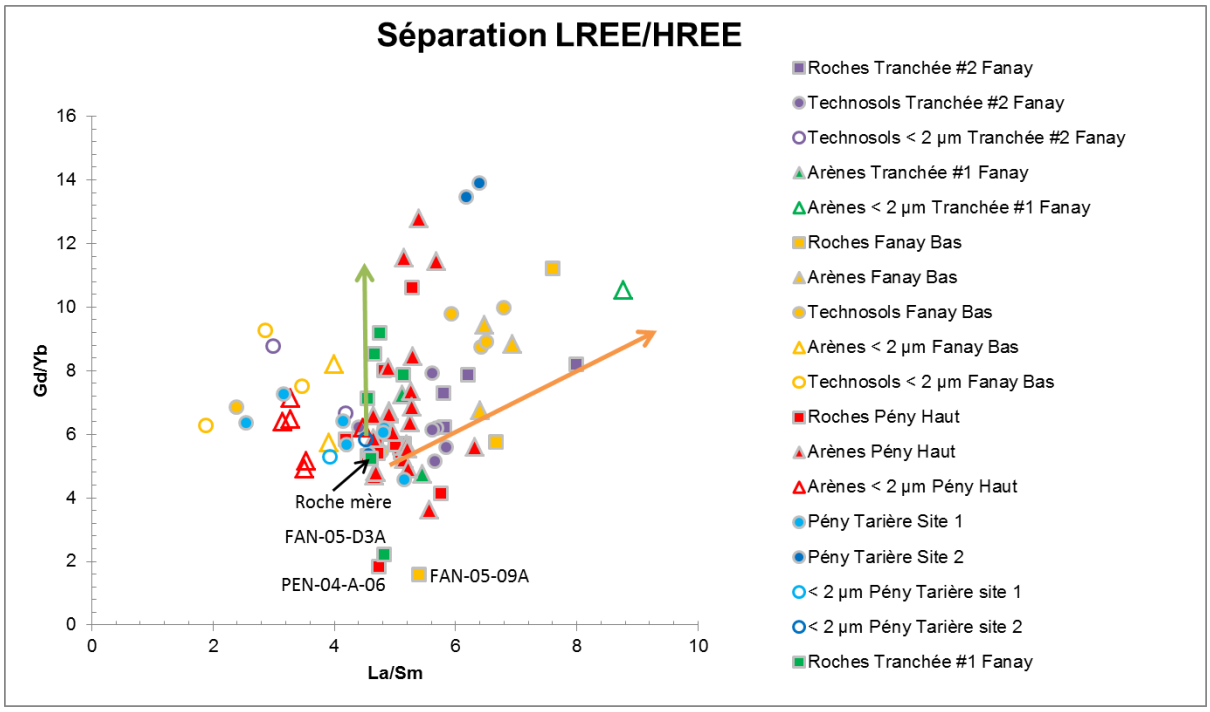


Figure 65 : Diagramme binaire entre les rapports Gd/Yb, représentatif du fractionnement MREE/HREE, et La/Sm représentatif du fractionnement LREE/MREE.

Normalisés aux chondrites, les échantillons du site B de Fanay présentent les anomalies négatives en Eu déjà observées dans les tranchée #1 et #2 ; normalisés à la roche mère les anomalies en Eu se dissipe pour tous les échantillons sauf FAN-05-08, riche en oxyhydroxyde de fer, FAN-05-09, l'arène de surface et FAN-05-09A, le bloc en surface. FAN-05-09A est appauvri en LREE, il y a un fractionnement LREE/HREE visible par la remontée de la courbe entre Gd et Y (Figure 63f). Le fractionnement terres rares lourdes et légères n'est pas le même pour le reste des échantillons relativement enrichis en LREE par rapport au HREE. Les fractions argileuses se démarquent par un léger appauvrissement en LREE par rapport à l'échantillon total et une augmentation en HREE par rapport à l'échantillon total, ce qui donne des courbes presque horizontales. FAN-05-09A a le même fractionnement que FAN-02-D3A, il est regroupé avec lui dans le diagramme LREE/HREE (Figure 65).

Dans la tranchée A de Pény l'échantillon de pegmatite PEN-04-A-06 se démarque de la tendance générale et se retrouve groupé avec FAN-02-D3A et FAN-05-09A dans le diagramme LREE/HREE (Figure 65). Les échantillons de roches PEN-04-A-09C et PEN-04-A-28-A (Figure 64a et b), les échantillons d'arène PEN-04-A-08 (Figure 64c et d) et les échantillons de la zone humide PEN-TAR1-E et G (Figure 64e et f) sont légèrement appauvris en terres rares mais restent proches d'un rapport de 1 avec la roche mère. Ils présentent tous une anomalie en Eu plus ou moins prononcée, elle est exceptionnellement positive dans l'échantillon PEN-04-A-09C et très peu marqué dans les échantillons de la zone humide PEN-TAR1-E et G. Dans les arènes de la tranchée A les fractions argileuses ne montrent pas de fractionnement en terres rares (Figure 64d), sauf l'échantillon PEN-04-A-07 < 2 µm enrichi en LREE et PEN-04-A-14 < 2 µm enrichi en HREE. Au contraire les fractions argileuses des échantillons de la zone humide sont enrichies en HREE (Figure 64f).

Dans le diagramme LREE/HREE (Figure 65) le pôle central est constitué de la majorité des échantillons dont le fractionnement est celui de la roche mère, c'est-à-dire par rapport au chondrite un fractionnement léger lourd avec un enrichissement en LREE et une anomalie négative en Eu. La plupart des fractions argileuses se trouve à gauche de cette tendance plus riche en HREE qu'en MREE et en MREE qu'en LREE. A partir de la roche mère la flèche verte symbolise un appauvrissement en HREE alors que LREE et MREE restent constants, la flèche orange symbolise un enrichissement en LREE. La plupart des échantillons se trouvent entre ces deux tendances.

Discussion

Les terres rares possèdent des propriétés physico-chimiques très proches. Malgré leurs similitudes les terres rares se distinguent par leur taille et leur numéro atomique à l'origine de fractionnements lors des phénomènes géologiques et géochimiques (Braun, 1991; Rollinson, 2014). Généralement les terres rares sont présentées sous forme de spectres de terres rares, normalisés à des références. Les météorites chondritiques sont choisies car elles sont supposées ne pas avoir subi de fractionnement. D'autres matériaux de références peuvent être utilisés pour observer des variations lors de phénomènes géochimiques, par exemple en utilisant la roche mère dans un profil de sol. L'yttrium est souvent associé aux terres rares car il possède les mêmes propriétés chimiques (Walters et Lusty, 2011). Dans les granites les terres rares sont contenues dans les minéraux majeurs, feldspaths et micas, et dans les minéraux accessoires, monazites, apatite et zircons, (Nesbitt, 1979; Yusoff *et al.*, 2013). La monazite contient majoritairement des terres rares légères, l'apatite des terres rares intermédiaires et le zircon des terres rares lourdes (Middelburg *et al.*, 1988). Le fractionnement LREE/HREE observé dans la plupart des échantillons a été observé dans les granites de Saint-Sylvestre pour des granites frais et des granites affecté par l'hydrothermalisme (Nesbitt, 1979). Aucune anomalie positive en Ce, qui marque une altération supergène importante, n'est identifiée dans nos échantillons.

Les minéraux accessoires sont les principaux contrôles de la teneur en terres rares et yttrium (Yusoff *et al.*, 2013), l'apatite et la monazite ont été identifiées dans les granites de St Sylvestre, on en déduit que l'évolution des concentration en terres rares est dépendante de ces minéraux.

Dans la tranchée #1 du site de Fanay l'enrichissement en terres rares légères et moyennes par rapport à la roche mère indique un enrichissement en monazites et en apatites, Les minéraux accessoires semblent enrichis de la surface, représentée par l'arène FAN-02-D2, à la profondeur, représentée par FAN-02-D6. Ce comportement permet de supposer des processus mécaniques à l'origine de l'altération de ce profil, avec migration des minéraux accessoires vers la profondeur. Ce processus de migration est modéré étant donné les faibles valeurs, < 20 %, des bilans iso-élémentaires calculées pour La et Ce (Tableau 17).

Dans la tranchée #2 du site Fanay les échantillons de surface sont appauvris en minéraux accessoires monazites et zircons car les LREE sont appauvris dans les fractions argileuses de ces échantillons. On suppose que l'appauvrissement en LREE dans les fractions argileuses est dû à un tri granulométriques des monazites > 2 µm. L'homogénéité des horizons s'explique par le mélange homogène des technosols qui constituent ce profil. Le mélange homogène est lié au charriage mécanique généré par la réhabilitation du site.

Les deux échantillons riches en fer, FAN-05-08 et FAN-05-02C, n'ont pas les mêmes enrichissements en terres rares, l'horizon riche en ferrihydrite se distingue de l'horizon riche en goethite lépidocrocite, cela pourrait être expliqué par la capacité de sorption plus importante de la ferrihydrite à l'égard des terres rares (Yusoff *et al.*, 2013).

Dans les deux sites les échantillons en pied de verses sont enrichis en LREE par rapport au sommet, cela peut traduire une migration des monazites ou un enrichissement relatif dû à l'état d'altération important de ce profil.

L'anomalie négative en Eu est le signe d'échantillons peu altérés. Elle est prononcée dans les échantillons du sommet des verses, dans les roches et les arènes mais elle s'estompe dans les échantillons PEN-TAR1-B, PEN-TAR1-D, PEN-TAR1-E, PEN-TAR1-F et PEN-TAR1-G du point 1 de la zone humide de Pény et dans le profil de paléosol du pied de Fanay. La plupart des fractions argileuses n'ont pas cette anomalie en Eu.

5.2.4 Géochimie de l'uranium et spéciation

5.2.4.1 Géochimie de l'uranium

Les bilans iso-élémentaires ont déjà permis d'identifier les compartiments et échantillons des verses les plus riches en uranium, il s'agit du bloc de surface et de certains échantillons de technosols de la tranchée #2 de Fanay, des arènes et technosols du paléosol technique du site B de Fanay, de certaines roches et des arènes du haut de Pény et des échantillons de la zone humide avec un enrichissement particulièrement important en profondeur. Afin de comparer la concentration de l'uranium à l'état d'altération des échantillons, le diagramme CIA (U) est présenté Figure 66. La majorité des roches granitiques analysées sont localisées dans la zone de faible concentration en uranium, en dessous de la teneur de coupure de 100 ppm, avec un CIA inférieur à 65. Les trois morceaux de la roche ayant subi une altération hydrothermale, FAN-02-C1A, FAN-02-C1B et FAN-02-C1C, se démarquent avec des concentrations en uranium respectives de 151, 255 et 997 ppm, d'autres blocs au sommet de Pény, un granite rose, PEN-04-A-03 et une pegmatite, PEN-04-A-06, sont particulièrement concentrés en uranium, entre 300 et 500 ppm.

Tous les échantillons du sommet de Fanay ont des concentrations en uranium < 100 ppm et sont faiblement altérés. Les arènes sont enrichies en uranium, 35 à 65 ppm, par rapport aux échantillons de roches, 20 à 45 ppm, avec un CIA qui augmente légèrement et passe de 61, pour les roches, à 63, pour les arènes, sauf le bloc FAN-02-D3A qui se démarque avec un CIA de 65. La fraction argileuse de l'arène FAN-02-D6 est regroupée avec les autres fractions argileuses, son CIA, de 77, et sa concentration en uranium, de 547 ppm, sont les plus faibles de ce groupe.

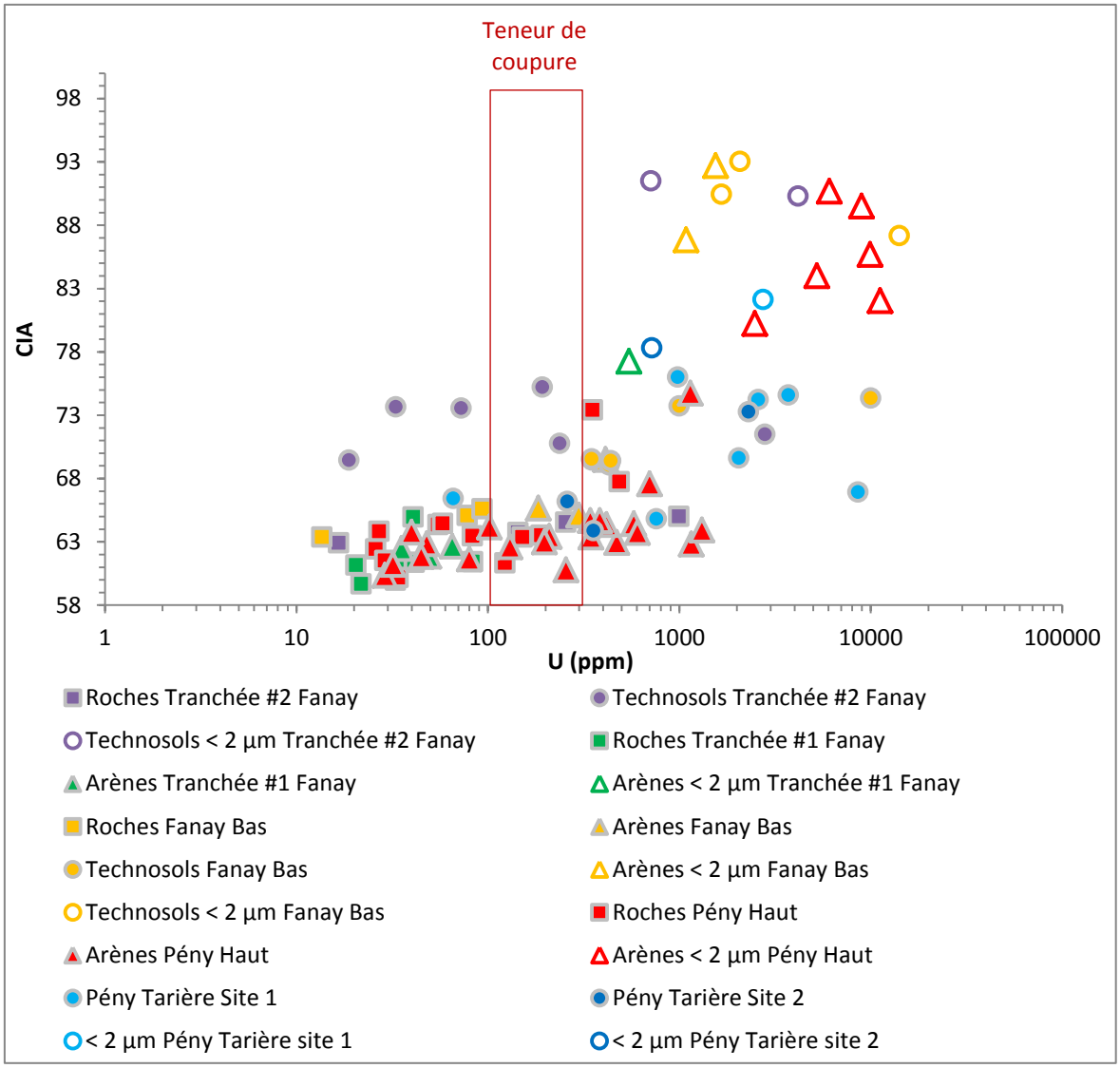


Figure 66 : Diagramme binaire montrant l'évolution de la concentration en uranium en fonction du CIA (Chemical Index of Alteration).

Dans la tranchée #2 de Fanay le bloc en profondeur est pauvre en uranium, 14 ppm, et a un CIA faible, de 63, les parties du bloc de surface sont riches en uranium, 151, 255 et 997 ppm, mais le CIA est relativement constant entre 63 et 65. Les technosols de ce profil ont tous un CIA élevé, de 69 à 75, mais les concentrations en uranium sont hétérogènes, les échantillons FAN-02-C3,de l'horizon Ah, et FAN-02-C6 et FAN-02-C7 de l'horizons B profond, ont des concentrations de 18 à 73 ppm, les échantillons FAN-02-C5, de l'horizon B supérieur et FAN-

02-C2 de l'horizon Ah, ont des concentrations comprises dans les limites de la teneur de coupure, 193 et 237 ppm, enfin l'échantillon FAN-02-C4, de l'horizon Ah, est particulièrement riche avec 2800 ppm d'uranium. En surface du paléosol technique au pied de Fanay le granite prélevé est pauvre en uranium, 14 ppm et son CIA est de 64, l'arène associée est enrichie en uranium avec 184 ppm et un CIA plus important de 66. Dans le profil de paléosol les blocs ont des concentrations en uranium légèrement inférieure à la teneur de coupure, 78 et 93 ppm et le CIA est de 65 et 66. L'auréole d'altération, associée au bloc FAN-05-04, a été séparée en deux parties, elles sont enrichies en uranium, de 300 à 412 ppm et ont un CIA égal ou plus important à celui de la roche, 65 et 69. Les technosols de ce profil, constituants les horizons B contiennent entre 348 et 439 ppm d'U et ont un CIA de 69 à 70. Enfin les technosols riches en fer, ferrihydrite et lépidocrocite/goethite sont très riches en U entre 1000 et plus de 10 000 ppm et ont un CIA de 74.

Au sommet de la verse de Pény dans la tranchée A les échantillons de roches sont hétérogènes, les concentrations en uranium sont majoritairement inférieures à la teneur de coupure de 100 ppm, quelques blocs sont compris dans les limites de la teneur de coupure PEN-04-A-09C, 123 ppm d'U, PEN-04-A-04, 151 ppm d'U et PEN-04-A-23, 190 ppm d'U. D'autres blocs ont des concentrations légèrement supérieures à 300 ppm, PEN-04-A-06, la pegmatite avec 353 ppm d'uranium et PEN-04-A-03, 486 ppm d'U. Le CIA de ces blocs est compris entre 60 et 65 ppm, caractéristique d'échantillons peu altérés, sauf la pegmatite, PEN-04-A-06 qui a un CIA de 73. Les arènes sont riches en U, de 30 à 701 ppm, mais le CIA demeure entre 60 et 65. Trois échantillons d'arènes sont particulièrement enrichis en U, il s'agit d'un dépôt noir ondulé à la base d'un profil, PEN-04-A-02, avec 1145 ppm d'U et un CIA de 75, un niveau B/C, PEN-04-A-10, avec 1155 ppm d'U et un CIA de 63, et d'un horizon C, PEN-04-A-29, avec 1315 ppm d'U et un CIA de 64.

Dans la zone humide tous les échantillons ont des concentrations en U importantes, de 66 à 8590 ppm. Au point 1 les horizons de surface sablo-argileux ont des CIA importants de 74 à 76 et une concertation en U décroissante de la surface vers la profondeur, de 3720 à 981 ppm. En profondeur les horizons argilo-limoneux ont des concentrations en U hétérogènes, 2050, 759, 8590 et 66 ppm, et un CIA moins important de 65 à 70. Au point 2 les horizons sablo-argileux, de surface et de profondeur, ont des concentrations en uranium de 356 et 260 ppm et un CIA de 64 et 66, alors que l'horizon argilo-limoneux central est plus riche en uranium, 2300 ppm et a un CIA plus important de 73. Les fractions argileuses, qui concentrent les minéraux argileux et les produits d'altération micrométriques, ont un CIA fort, entre 77 et 95, ainsi qu'une concentration en uranium plus importante, de 547 à 14 121 ppm.

Comme pour les échantillons de surface la majorité des échantillons a un CIA autour de 65 et la plupart des granites ont des concentrations en U inférieures à la teneur de coupure. Les échantillons des tranchées se distinguent pour certains par un CIA et une concentration en U plus importantes comme dans le paléosol technique ou la zone humide. Les fractions argileuses extraites sont systématiquement enrichies en U par rapport à l'échantillon total.

Dans les diagrammes binaires de Ce et Zr en fonction de l'uranium les données sont dispersées il n'y a pas de rapport entre ces éléments (Figure 67). Les fractions argileuses et les technosols de zone humide se démarquent dans les cercles bleus avec des fortes concentrations en U et des concentrations en Ce et Zr modérées, les échantillons du profil de paléosol de Fanay sont particulièrement enrichis en Ce et Zr. Zr et le Ce sont corrélés (Figure 68), le cérium est un élément qui se comporte comme les autres invariants définit au début de ce chapitre.

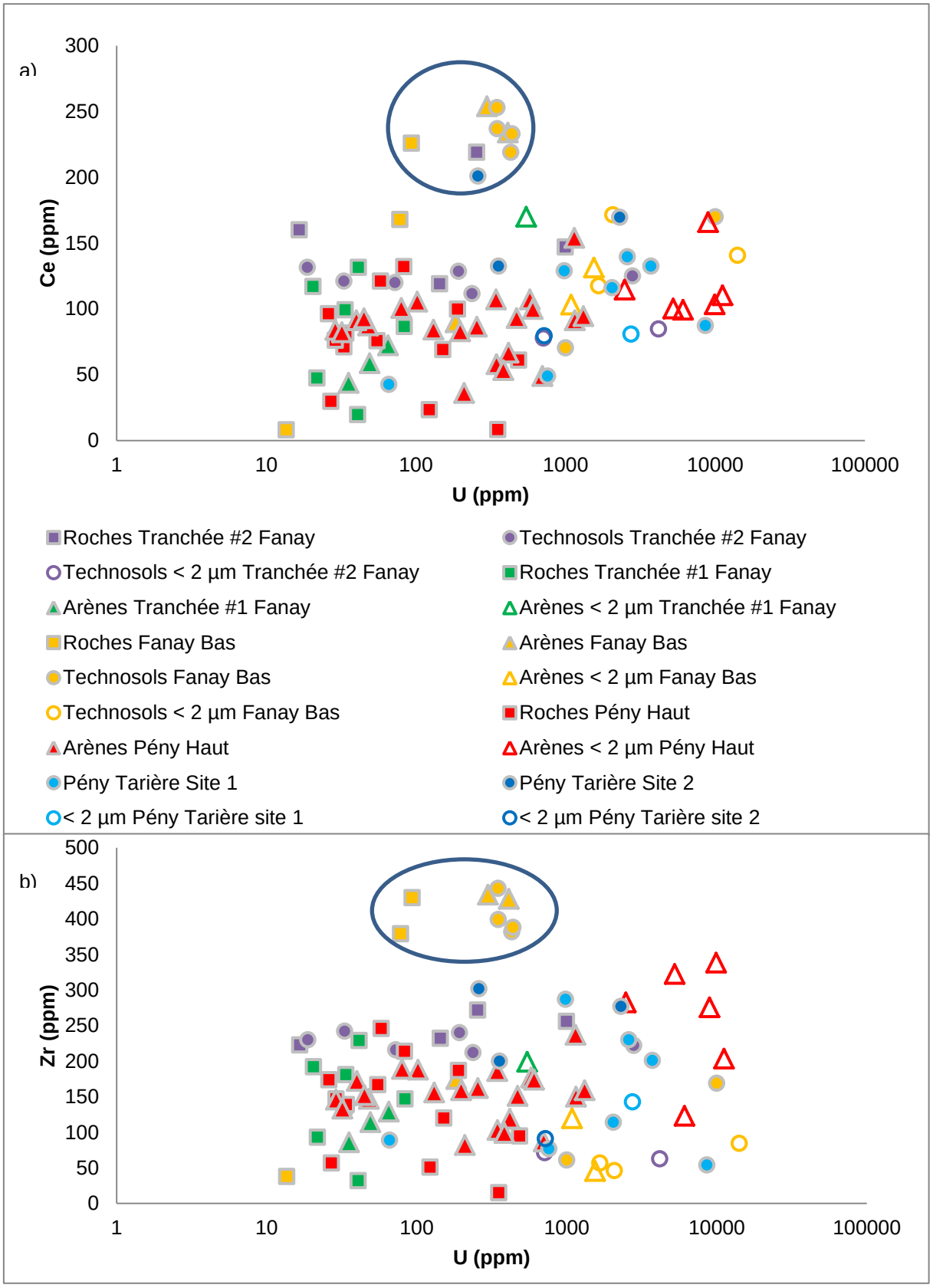


Figure 67 : Diagrammes binaires: a) Evolution du cérium en fonction de l'uranium. B) Evolution du zirconium en fonction de l'uranium.

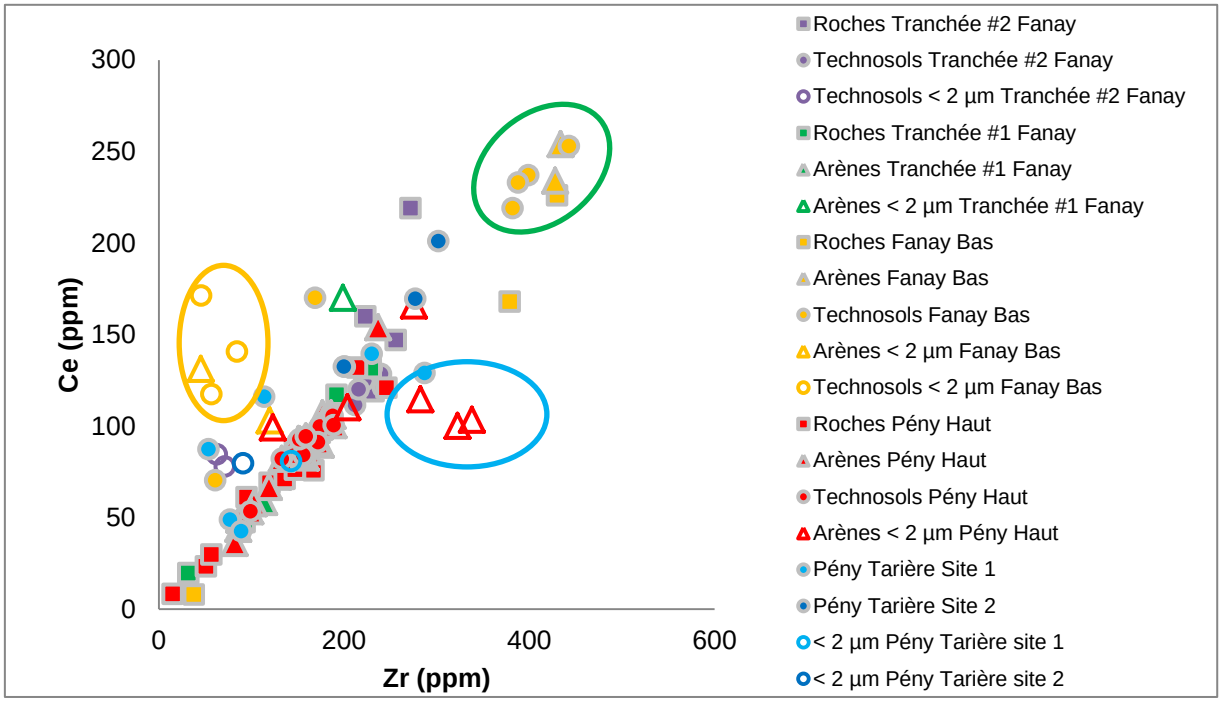


Figure 68 : Diagramme binaire montrant l'évolution linéaire entre le cérium et le zirconium.

Les valeurs d'aluminium sont constantes autour de 15 % pds d'Al_2O_3 pour les roches et les arènes, ainsi que les technosols de la tranchée #2 de Fanay et les horizons A et C du point 2 de la zone humide, ces échantillons forment un plateau au centre du diagramme Al_2O_3/U (Figure 69). Les échantillons appauvris, < 10 % pds d'Al_2O_3 sont les échantillons riches en oxyhydroxydes de fer, et la fraction argileuse associée à FAN-05-08, les horizons en profondeur du point 1 de la zone humide, D à G, et l'échantillon de pegmatite du sommet de Pény. Les échantillons enrichis en aluminium, > 18 % pds d'Al_2O_3, sont également riches en U > 540 ppm. Il s'agit des fractions argileuses, des trois horizons de surface A à C, du point 1 de la zone humide et de l'échantillon PEN-TAR2-B. Le dernier échantillon de cette catégorie est l'échantillon PEN-04-A-02, il correspond au dépôt ondulé en profondeur de la tranchée A de Pény.

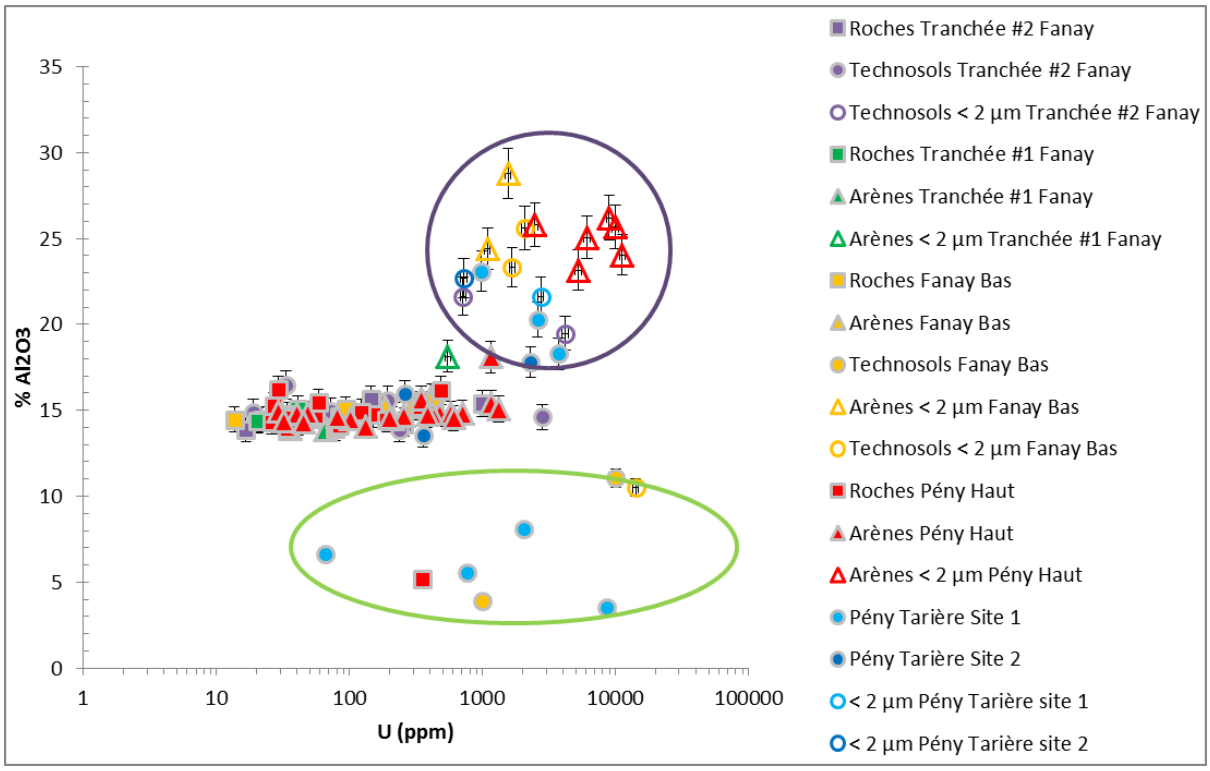


Figure 69 : Diagramme binaire de l'évolution de l'aluminium en fonction de l'uranium.

La plupart des échantillons ont des concentrations en phosphore stables entre 0,2 et 0,3 % pds de P_2O_5 (Figure 70). Le bloc de surface de la tranchée #2 de Fanay, les échantillons en profondeur du point 1 de la zone humide, l'échantillon PEN-TAR2-B, les échantillons d'arène du profil de paléosol, l'échantillon riche en ferrihydrite FAN-05-08 et les fractions argileuses sont enrichis en phosphore avec des concentrations supérieures ou égales à 0,4 % pds de P_2O_5. Les échantillons les plus riches en phosphore sont également riches en uranium.

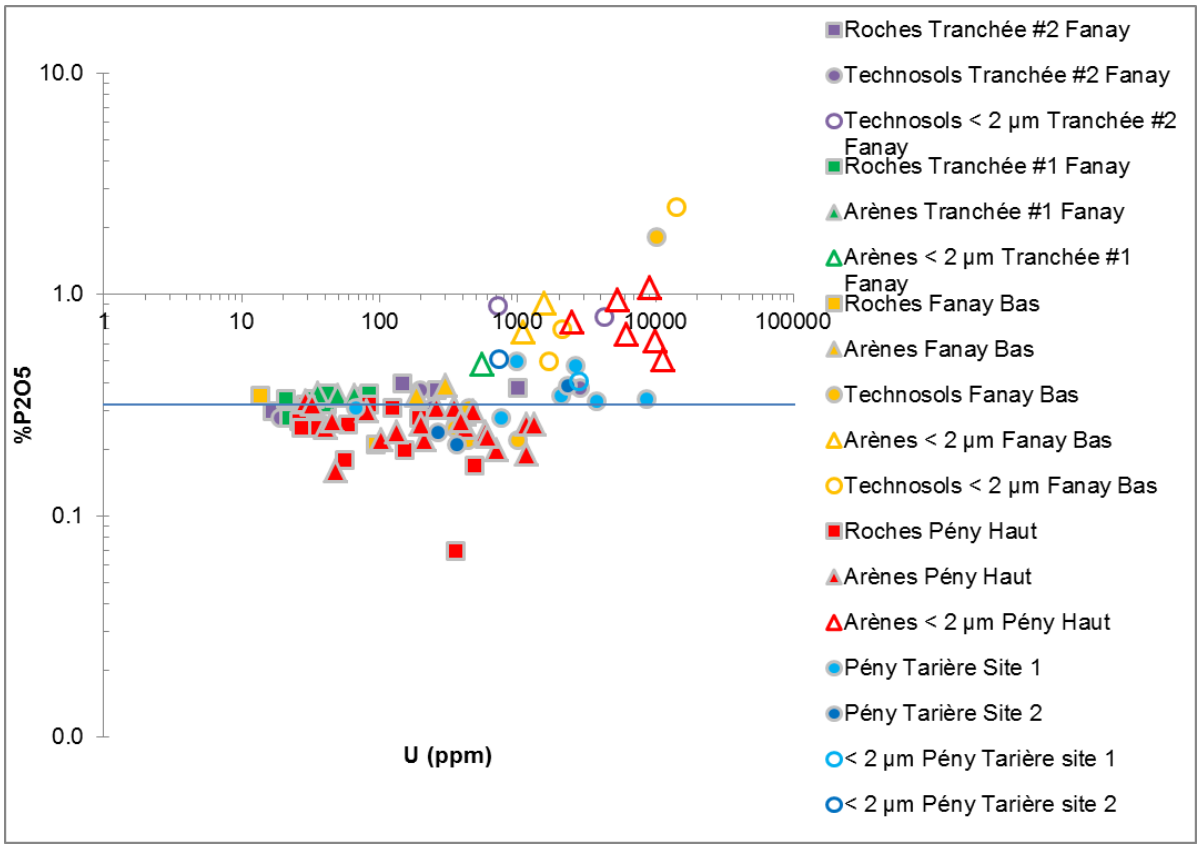


Figure 70 : Diagramme binaire de l'évolution du phosphore en fonction de l'uranium.

Le diagramme traçant le fer en fonction de l'uranium présente une tendance linéaire entre l'enrichissement en fer et en uranium (Figure 71). La plupart des échantillons de roches et d'arènes, du sommet de Pény et de Fanay et les échantillons à la surface du paléosol de Fanay, en pied de verse ont une concentration en Fe_2O_3 < 2,2 % pds. Les échantillons de granites du sommet de Fanay, Tranchée #1, sont les moins riches en Fe_2O_3, 1,1 % à 1,6 % pds, et en U, alors que les échantillons du technosol au pied de cette même verse sont parmi les plus riche en Fe_2O_3, jusqu'à 4,9 % pds et en U. Il en est de même sur le site de Pény les échantillons de roches et d'arène sont relativement pauvres en Fe_2O_3 < 2,2 % pds, alors que les prélèvements dans la zone humide en bas de verse sont pour la plupart enrichis en Fe_2O_3, jusqu'à 8,6 % pds.

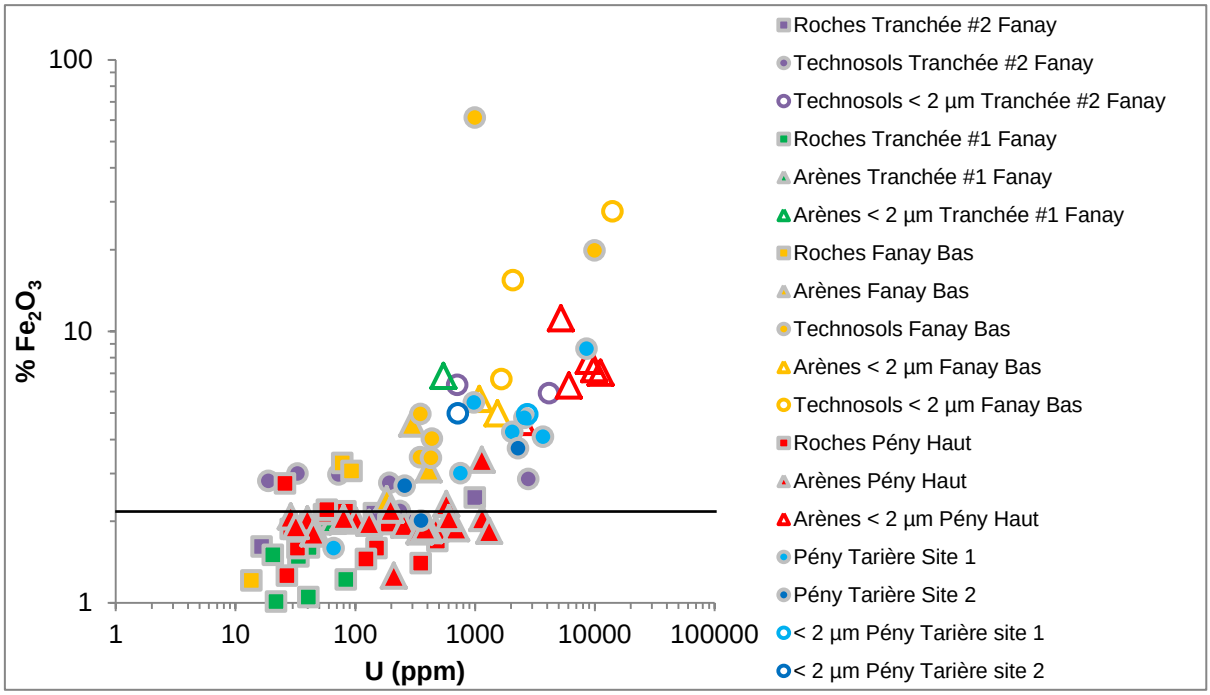


Figure 71 : Diagramme binaire de l'évolution du fer en fonction de l'uranium. La ligne représente la valeur de 2,2 % pds de Fe_2O_3.

5.2.4.2 Fraction échangeable et adsorbée de l'uranium

Les échantillons choisis pour les expériences d'échanges cationiques pour le site de Fanay sont l'échantillon FAN-02-C4, de la zone humifère de la tranchée #2 de Fanay, l'échantillon FAN-05-03C, auréole d'altération d'un bloc friable dans le paléosol, FAN-05-05, représentatif de l'horizon B contenant des passées rouges, FAN-05-07,représentatif de l'horizon B de surface, le dépôt illuvial, FAN-05-08, entre le dépôt de stérile et le paléosol, et l'arène FAN-05-09 de la couche de stériles. Pour le site de Pény les échantillons choisis sont les arènes riches en uranium de la tranchée A, les échantillons de la zone humide n'ont pas pu être étudiés en raison d'une trop faible quantité d'échantillon. Les résultats des échanges cationiques sont récapitulés Tableau 20. L'échantillon PEN-04-A-29 a fait l'objet de deux analyses indépendantes afin de vérifier la répétabilité du protocole. Les résultats sont exposés en % dissout par rapport à la concentration mesurée dans l'échantillon total.

	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Mn (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	U (ppm)
FAN-02-C4	46	55	73	232	56	13	221	34	7	25	**20**
FAN-02-C4 bulk	277657	77270	20004	1501	2834	11795	28027	310	1658	500	2800
% désorbé	0.0	0.1	0.4	**15.5**	2.0	0.1	0.8	**10.9**	0.4	**5.0**	0.7
FAN-05-03C	81	2	1	110	119	46	1176	1	1	6	0
FAN-05-03 C bulk	321129	83356	21682	1644	3679	7715	39322	155	1266	100	412
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**6.7**	**3.2**	0.6	**3.0**	0.6	0.1	**6.3**	0.1
FAN-05-05	64	1	3	166	67	22	550	6	0	8	0
FAN-05-05 bulk	300562	81239	34692	2144	4040	7938	37509	232	1135	100	350
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**7.7**	**1.6**	0.3	**1.5**	**2.7**	0.0	**7.5**	0.0
FAN-05-07	220	7	2	682	184	46	1151	12	2	22	1
FAN-05-07 bulk	320662	80710	23921	2073	3920	8383	37718	232	960	100	431
% désorbé	0.1	0.0	0.0	**32.9**	**4.7**	0.6	**3.1**	**5.0**	0.2	**22.3**	0.3
FAN-05-08	112	42	6	486	107	22	460	81	1	72	12
FAN-05-08 bulk	177626	58482	138838	2144	2895	5193	19591	774	7943	1600	10000
% désorbé	0.1	0.1	0.0	**22.7**	**3.7**	0.4	**2.3**	**10.4**	0.0	**4.5**	0.1
FAN-05-09	31	6	5	122	40	38	373	9	1	8	1
FAN-05-09 bulk	329543	80446	16856	3145	2472	19510	34023	310	1527	100	184
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**3.9**	**1.6**	0.2	**1.1**	**2.9**	0.1	**7.6**	0.3
PEN-04-A-07	26	1	1	108	31	30	335	17	0	5	1
PEN-04-A-07 bulk	340761	78593	13149	1429	2111	16172	33047	232	873	100	757
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**7.6**	**1.5**	0.2	**1.0**	**7.2**	0.0	**5.1**	0.1
PEN-04-A-10	30	7	1	285	66	42	544	0	2	11	**5**
PEN-04-A-10 bulk	330478	81504	14338	4360	2774	17953	42389	310	1135	200	1155
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**6.5**	**2.4**	0.2	**1.3**	**0.1**	0.2	**5.4**	0.5
PEN-04-A-11	20	0		57	12	17	264	1	0	2	0
PEN-04-A-11 bulk	333750	82827	12870	2859	2472	14021	43644	155	1353		320
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**2.0**	0.5	0.1	0.6	**0.6**	0.0		0.0
PEN-04-A-12	34	0		164	36	41	403	5	1	7	0
PEN-04-A-12 bulk	339826	78064	13149	2644	2050	18472	36254	155	1178	100	381
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**6.2**	1.7	0.2	**1.1**	**2.9**	0.1	**6.5**	0.0
PEN-04-A-14	31	1	6	70	24	23	316	4	0	7	0
PEN-04-A-14 bulk	332815	77005	14338	3431	2774	15134	40158	155	1004	100	653
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**2.0**	0.9	0.2	0.8	**2.8**	0.0	**7.4**	0.1
PEN-04-A-29 #1	31	0		187	42	27	340	8	0	4	1
PEN-04-A-29 bulk	325803	79916	12870	3073	2653	14985	42320	232	1135		1315
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**6.1**	**1.6**	0.2	0.8	**3.4**	0.0		0.1
PEN-04-A-29 #12	45	0	0	185	45	27	350	12	0	5	0
PEN-04-A-29 bulk	325803	79916	12870	3073	2653	14985	42320	232	1135		1315
% désorbé	0.0	0.0	0.0	**6.0**	**1.7**	0.2	0.8	**5.2**	0.0		0.0

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats de mise en solution des éléments après l'expérience d'échange cationique au chlorure de césium.

Les éléments désorbés sont Ca, Mg, K, Mn et S et en quantité moindres Na et P. Le pourcentage de calcium désorbé est entre 23 et 33 % pour les échantillons FAN-05-07 et FAN-05-08, il est de 15 % pour l'échantillon FAN-02-C4. Les autres échantillons sont à l'origine de 2 à 8 % de Ca mis en solution. Mg désorbé est entre 0,5 et 4,7 % pour tous les échantillons. K désorbé est entre 0,6 et 3,1 %. Mn désorbé est de 10 % pour FAN-05-08 et 11 % pour FAN-02-C4, il est entre 5 et 10 % pour FAN-05-07, PEN-04-A-07 et PEN-04-A-29. Mn désorbé est inférieur à 5 % pour les autres échantillons. S désorbé est de 22,3 % pour FAN-05-07, et entre 5 et 10 % pour FAN-05-03C, FAN-05-05, FAN-05-08, FAN-05-09, PEN-04-A-07, PEN-04-A-10, PEN-

04-A-12 et PEN-04-A-14. P désorbé est inférieur à 0,4 % et Na est inférieur à 0,6 %. La désorption d'U des échantillons sélectionnés pour l'expérience est au maximum de 0,7 % de la quantité totale d'U dans l'échantillon FAN-02-C4, soit 20 ppm, alors que l'échantillon total contient 2800 ppm d'U. La validité de l'expérience est confortée par des concentrations importantes de cations connus pour être sorbés par les minéraux argileux tels que Ca et K.

5.2.4.3 Extraction de l'uranium des espèces à faible organisation cristalline

Le protocole Tamm a été appliqué à deux échantillons du profil de pied de verse de Fanay dans lesquels des concentrations importantes en Fe_2O_3 sont mesurées, dans l'horizon H0 riche en ferrihydrite et dans les passées rouges de l'horizon H2, qui contiennent l'échantillon riche en lépidocrocite. La ferrihydrite et la lépidocrocite comme la matière organique sont dissoutes lors de l'attaque. Cependant dans les échantillons analysés il y a très peu de matière organique. Les résultats des attaques des espèces à faible organisation cristalline sont récapitulés Tableau 21. Les résultats sont discutés en % dissout par rapport à la concentration mesurée dans l'échantillon total.

Les principaux éléments mis en solution par protocole Tamm sont U, Fe, P, Mn et S. 67 % du fer total dans FAN-05-05 et 90 % dans FAN-05-08 sont mis en solution. 65 % du Mn de FAN-05-05 et 90 % du Mn de FAN-05-08 sont mis en solution. 66 % du P de FAN-05-05 et la totalité du P de FAN-05-08 sont mis en solution. 51 % du S de FAN-05-05 et la totalité du S de FAN-05-08

	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	P (ppm)
FAN-05-05	2490	6881	23336	143	546	92	1334	107	152	744
FAN-05-05 bulk	300562	81239	34692	2144	4040	7938	37509	4137	232	1135
% mis en solution	0.8	8.5	**67.3**	6.7	13.5	1.2	3.6	2.6	**65.5**	**65.6**
FAN-05-08	3723	8834	124951	400	376	84	817	78	698	9715
FAN-05-08 bulk	177626	58482	138838	2144	2895	5193	19591	1619	774	7943
% mis en solution	2.1	**15.1**	**90.0**	**18.6**	**13.0**	1.6	4.2	4.8	**90.2**	
	U (ppm)	**S (ppm)**	**Ba (ppm)**	**Ce (ppm)**	**La (ppm)**	**Sr (ppm)**	**Th (ppm)**	**Y (ppm)**	**Zr (ppm)**	**Pb (ppm)**
FAN-05-05	306	51	26	7	3	0	0	2	8	1
FAN-05-05 bulk	350	100	765	237	107	134	85	13	399	50
% mis en solution	**87.5**	50.7	3.4	3.0	2.4	0.1	0.2	**18.8**	2.0	2.6
FAN-05-08	12893	1952	59	44	9	2	4	30	41	44
FAN-05-08 bulk	>10000	1600	309	170	66	51	153	68	169	98
% mis en solution			19.0	26.1	14.1	4.2	2.3	**44.3**	**24.3**	**44.4**

Tableau 21 : Récapitulatif des résultats de mise en solution des éléments après attaque des oxyhydroxydes de fer amorphes par la méthode Tamm.

sont mis en solution. Pour S et P les concentrations mises en solutions dans l'échantillon FAN-05-08 sont supérieures aux concentrations dans l'échantillon total. Cela peut être dû à une hétérogénéité des fractions d'échantillons analysées, ou bien à une différence analytique entre ICP-OES et ICP-MS, l'ICP-OES étant plus sensible pour les dosages de P et S.

La quasi-totalité d'U est mise en solution, dans l'échantillon FAN-05-05 on calcule 88 % de l'U total mis en solution, dans l'échantillon FAN-05-08 lors du dosage d'U dans l'échantillon total la limite de détection était de 10 000 ppm. Etant donné le peu d'échantillon disponible les

dosages n'ont pas pu être refaits avec des techniques qui permettent de mesurer des concentrations plus fortes.

D'autres éléments sont mis en solution en quantité moindre, 8 % d'Al dans FAN-05-05 et 15 % d'Al dans FAN-05-08. 7 % de Ca dans FAN-05-05 et 19 % de Ca dans FAN-05-08.

Discussion

L'état d'altération des échantillons, donné par le CIA n'est pas lié à la concentration en U, en effet certains échantillons de roches ont des CIA traduisant une faible altération < 65 et des concentrations élevées en U, tels que certains blocs et des arènes du sommet de Pény ou de Fanay. Inversement un CIA élevé ne traduit pas une concentration élevée en uranium, comme le montrent certains échantillons de technosols de la tranchée #2 de Fanay. Avec l'altération si la roche mère contient peu d'uranium les produits d'altérations en contiendront plus, mais ne seront pas particulièrement riches en uranium. C'est ce qu'on observe dans la tranchée #1 de Fanay, les roches contiennent de 20 à 45 ppm d'uranium et les arènes sont enrichies de 35 à 65 ppm d'uranium. Cependant les échantillons les plus riches en uranium sont des produits d'altération de types technosols, en surface l'horizon humifère de la tranchée #2, FAN-02-C4, de Fanay ou l'arène en profondeur du sommet de Pény, PEN-04-A-02, et en pied de verses, les technosols de zone humide ou les fractions argileuses dont les concentrations peuvent atteindre 10 000 ppm d'U. Les échantillons de la zone humide et du profil de paléosol montrent qu'on trouve en profondeur de la verse des échantillons plus altérés qui concentrent l'uranium. Les concentrations plus importantes d'uranium dans les fractions argileuses des échantillons permettent de supposer que les produits d'altération associés à l'uranium sont micrométriques ou sub-micrométriques.

L'absence de corrélation entre Zr et U et entre Ce et U ne permettent pas de conclure sur le rôle des minéraux accessoires dans la concentration en uranium. La corrélation entre Ce est Zr est expliquée par le fait que Ce est contenu dans les monazites majoritairement, qui, comme le zircon, sont des minéraux très résistants à l'altération, le Ce se comporte donc comme un invariant. Dans les diagrammes binaires le groupe d'échantillon du paléosol apparait comme particulièrement riche en Ce et Zr. Cet enrichissement n'est pas traduit par les bilans iso-élémentaires calculés précédemment car il est normalisé au TiO_2, et fait paraitre Zr et Ce comme stables. Les éléments invariants sont stables par rapport à TiO_2 mais sont enrichis par rapport à d'autres échantillons moins altérés.

Les échantillons très appauvris ou enrichis en Al_2O_3 sont des échantillons riches en uranium, sauf PEN-TAR1-G qui ne contient que 66 ppm. Il s'agit des produits d'altération ou des fractions argileuses dans lesquels les minéraux primaires ont été dissous ou transformés. Les échantillons de la zone humide en profondeur contiennent beaucoup de pyrite, de matière organique et peu de minéraux primaires, feldspaths et micas. La pegmatite, PEN-04-A-06, est enrichie en quartz et contient donc peu d'aluminium. Les fractions argileuses contiennent plus de minéraux argileux, ils sont par conséquent plus riches en aluminium. Dans la zone humide les horizons de surface du point 1 et l'horizon B du point 2 sont particulièrement riche en minéraux argileux. Pour le dépôt ondulé en profondeur, PEN-04-A-02, l'analyse géochimique a été privilégiée en raison de la faible quantité d'échantillon disponible dans cet échantillon, la concentration particulièrement élevée en Al_2O_3 permet de supposer une quantité importante de minéraux argileux. Ces observations ne permettent pas de conclure sur le rôle des minéraux

argileux dans le piégeage de l'uranium, puisque les échantillons enrichis comme ceux appauvris en Al_2O_3 sont riches en U. Cependant on en déduit que les produits d'altération sont importants dans le piégeage de l'uranium.

Les échantillons enrichis en phosphore sont les plus riches en uranium, le phosphore est donc un élément clé dans le piégeage de l'uranium. Le fait que les fractions argileuses soient plus riches en phosphore traduit la taille micrométrique, voir sub-micrométrique des phosphates dans les échantillons d'arènes et de technosols. Le phosphore pourrait également être sorbé avec l'uranium aux minéraux argileux ou aux oxyhydroxydes de fer.

Les concentrations supérieures en fer dans les profils de pied de verse traduisent une migration de cet élément lors de l'altération des verses, cette migration semble corrélée à celle de l'uranium.

Les expériences de désorption des minéraux argileux et d'attaques des oxyhydroxydes de fer amorphes sur les échantillons les plus riches en fer permettent de mettre en solution l'uranium associé à ces phases. Les résultats montrent que l'uranium n'est pas sorbé à la surface des minéraux argileux. Dans les échantillons riches en oxyhydroxydes de fer la quasi-totalité de l'uranium ainsi que le phosphore sont mis en solution par les attaques. Un mécanisme de piégeage de l'uranium associant les oxyhydroxydes de fer et le phosphore est l'hypothèse privilégiée pour ces échantillons particuliers du paléosol de Fanay.

Dans les échantillons particulièrement riches en uranium la géochimie totale des échantillons n'est pas suffisante pour discriminer les porteurs préférentiels de l'uranium. Si tous les échantillons semblent montrer une tendance linéaire entre les concentrations de fer et d'uranium, les fortes valeurs en uranium des échantillons de la zone humide par exemple pourraient également être liées à la présence de matière organique résiduelle. Les fractions argileuses sont enrichies en fer mais aussi en phosphore et en aluminium. Enfin les séparations granulométriques des technosols ont montré des corrélations entre l'uranium et les minéraux accessoires par l'intermédiaire du cérium, du lanthane et du zirconium exposées au **Chapitre 4**. Les porteurs d'uranium soupçonnés sont les phosphates, les oxyhydroxydes de fer et les minéraux accessoires.

Chapitre 6

Micromorphologie, altération et processus de migration de l'uranium

La micromorphologie permet de déterminer les processus de formation et d'évolution des sols et altérites, d'identifier les différents constituants et de déterminer leurs relations dans l'espace et le temps ainsi que les caractères spécifiques naturels (revêtements, nodules) ou artificiels. Elle combine trois techniques d'analyse, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la microsonde électronique (cf. **§ 2.2.4 et 2.2.5**). Le but de ces analyses est :

- De montrer l'état d'altération des échantillons rencontrés dans les profils en profondeur dans la verse à stériles et d'identifier des spécificités microscopiques de l'altération météorique dans la verse à stériles.
- D'identifier les minéraux porteurs d'uranium afin de discuter de leur origine, primaire ou secondaire et de leur stabilité au sein de la verse à stériles.

6.1 Fanay

6.1.1 La verse remaniée du haut, site A

6.1.1.1 Le haut de la verse sableuse, tranchée #1

Quatre lames ont été découpées dans des blocs de granite frais à l'échelle macroscopique, décimétriques en diagonale, prélevés dans les différents horizons de la Tranchée #1 du site A

de Fanay (cf. **§ 3.2.1.1**). De la surface vers la profondeur les échantillons observés sont les suivants :

- FAN-02-D3, un granite gris à gros grains, millimétriques à centimétriques, prélevé dans l'horizon B/C orangé, à 30 cm de profondeur.
- FAN-02-D5, un granite gris qui présente une zone de contact entre deux faciès de granulométrie distinctes, l'un à gros grains, millimétriques à centimétriques, l'autre à grains fins, micrométriques à millimétriques. Il a été prélevé dans l'horizon C verdâtre à 1 m de profondeur.
- FAN-02-D7A, gris-blanc, à gros grains et FAN-02-D7B, gris, à grains fins, prélevés à 2 m de profondeur dans l'horizon C verdâtre. Ils proviennent d'un mélange de matériel de la verse, en profondeur de l'horizon C, extrait au godet après l'ouverture de la tranchée.

Dans l'échantillon FAN-02-D3 de granite à gros grains les minéraux mesurent en moyenne 1,5 mm en diagonale, les joints entre les minéraux sont compacts. Les principaux minéraux primaires sont le quartz, les feldspaths et la muscovite. La biotite est absente de l'échantillon. Les feldspaths sont très altérés. Les plagioclases contiennent des séricites[49] développées (Figure 72a et b), elles mesurent 100 µm de long en moyenne et jusqu'à 10 µm de large. L'orthose est affectée par un mouchetage et des craquelures (Figure 72c et d). Au sein d'une des craquelures une veine d'oxyde de fer micrométrique précipite (Figure 72c). Les muscovites ne présentent pas de marqueurs d'altération et les quartz sont parfois craquelés. L'échantillon FAN-02-D5 permet l'observation dans un même échantillon du contraste entre deux faciès granulométriques, dont la limite est graduelle, sur 2 mm. Du côté des gros grains millimétriques les minéraux sont peu altérés. Les joints intergranulaires sont serrés, les minéraux les plus fragiles feldspaths et biotites sont altérés (Figure 73a à d). Les plagioclases sont affectés par de nombreuses séricites (Figure 73b) et les biotites présentent des figures de délamination (Figure 73c et d). En contraste les minéraux du côté des grains fins mesurent de 200 µm à 500 µm de diagonale et sont plus altérés. Les joints entre les minéraux sont moins nets et on y observe la précipitation de minéraux argileux. Il y a plus de biotites, dont de nombreuses biotites complètement chloritisées. Les bords des chlorites ne sont pas nets, elles sont affectées par les minéraux accessoires, une monazite est visible au centre d'une veine noire (Figure 73e et f). Entre la muscovite et le feldspath, pas altérés, un zircon associé à un oxyde opaque, de fer probablement, est visible (Figure 73e et f). Des deux côtés de la lame on observe des auréoles d'irradiations contenant des minéraux accessoires, monazites et zircons, et des minéraux opaques micrométriques, oxydes de fer et de titane.

Dans l'échantillon FAN-02-D7A de granite à gros grains les minéraux mesurent en moyenne 1 mm en diagonale. Les joints entre les grains sont compacts (Figure 74). Les feldspaths et biotites sont affectés par des veines de circulations fluides propices à une altération accrue. La veine de circulation fluide (Figure 74a et b) traversant les biotites est accompagnée de figures de délamination et de précipitations d'oxydes de fer opaques micrométriques (Figure 74c et d). Les biotites sont marquées d'auréoles d'irradiations. Ces auréoles d'irradiation contiennent des minéraux accessoires (Figure 74c et d). Des minéraux opaques, de 10 µm en moyenne,

[49]Séricite : Petits cristaux de mica blanc de composition chimique diverse (muscovite, paragonite, phengite, etc.), en paillettes ou aiguilles. Il s'agit de minéraux d'altération. (Foucault et Raoult, 2010)

sont visibles en lumière réfléchie. Cet échantillon contient également des altéromorphes[50] de chlorite après la biotite (Figure 74e et f).

Dans l'échantillon FAN-02-D7B de granite à grains fins les minéraux font en moyenne 500 µm en diagonale. Les joints entre les minéraux sont moins compacts, ils correspondent à des zones d'altération accrue. Ce granite contient des micas millimétriques très altérés et affectés par de nombreuses auréoles d'altération autour de minéraux accessoires (Figure 75). Des biotites, plus petites par rapport à la moyenne des micas, de 400 µm dans la diagonale, contiennent également des minéraux accessoires, l'altération de la biotite en chlorite sous forme de cutane[51] est observée (Figure 75e et f). Des minéraux opaques micrométriques, oxydes de fer et de titane, sont principalement contenus par les biotites.

[50] Altéromorphe : « Entité provenant de transformations, par altération, des minéraux primaires en produits secondaires, quels que soient sa forme et le degré de préservation de ses formes et de son volume originel ». (Baize, 2016)

[51] Cutane : « Revêtement. […] Modification de la texture de la structure ou de l'assemblage sur les surfaces naturelles du matériau pédologique, due à la concentration de constituants particuliers du sol. » (Mathieu et Lozet, 2011)

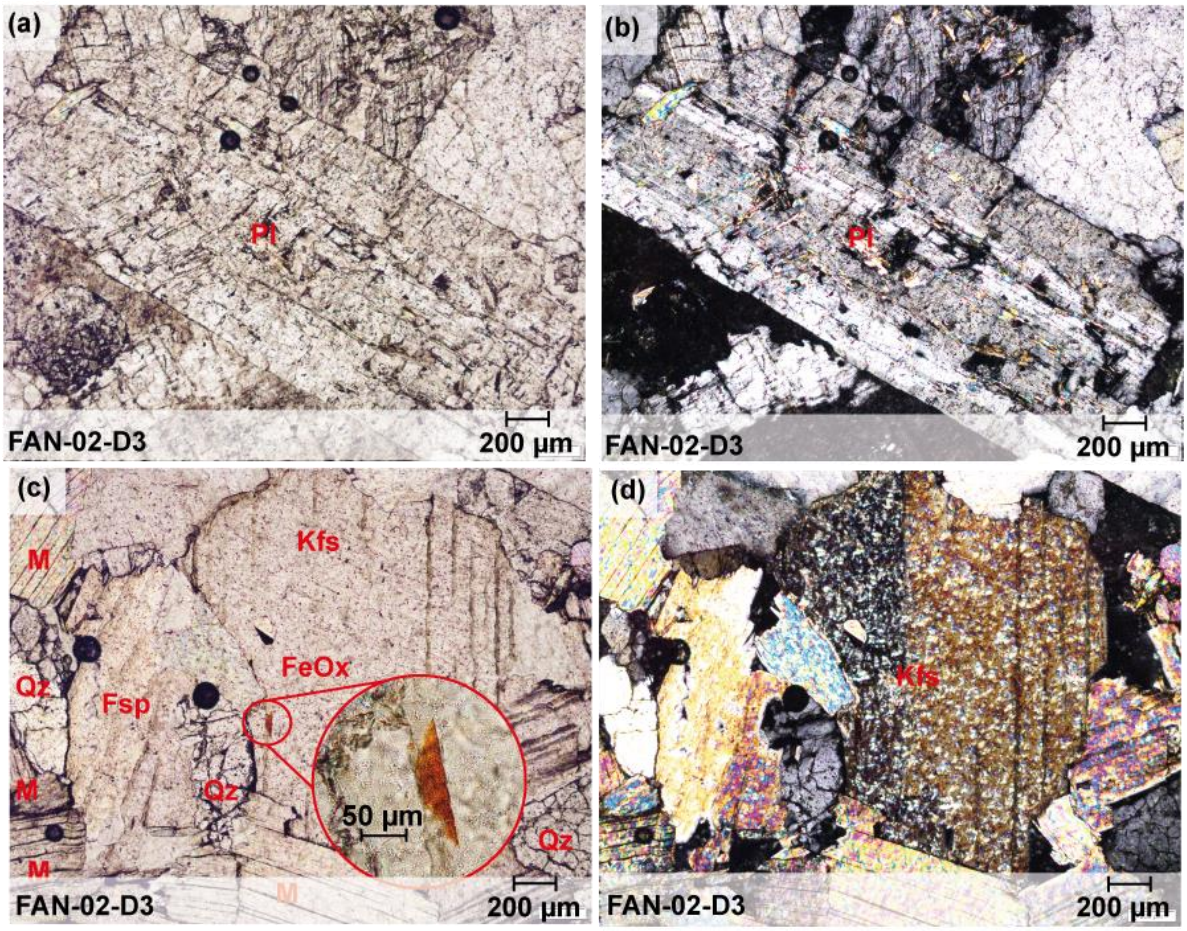


Figure 72 : Photos des lames en M.Opt (microscopie optique), LPA (Lumière Polarisée Analysée) et LPNA (Lumière Polarisée Non Analysée) : a) Plagioclase altéré (LPNA). b) Séricites dans un plagioclase (LPA). c) Veine d'oxyde de fer dans un feldspath (LPNA). d) Même image que la précédente en LPA feldspath moucheté.

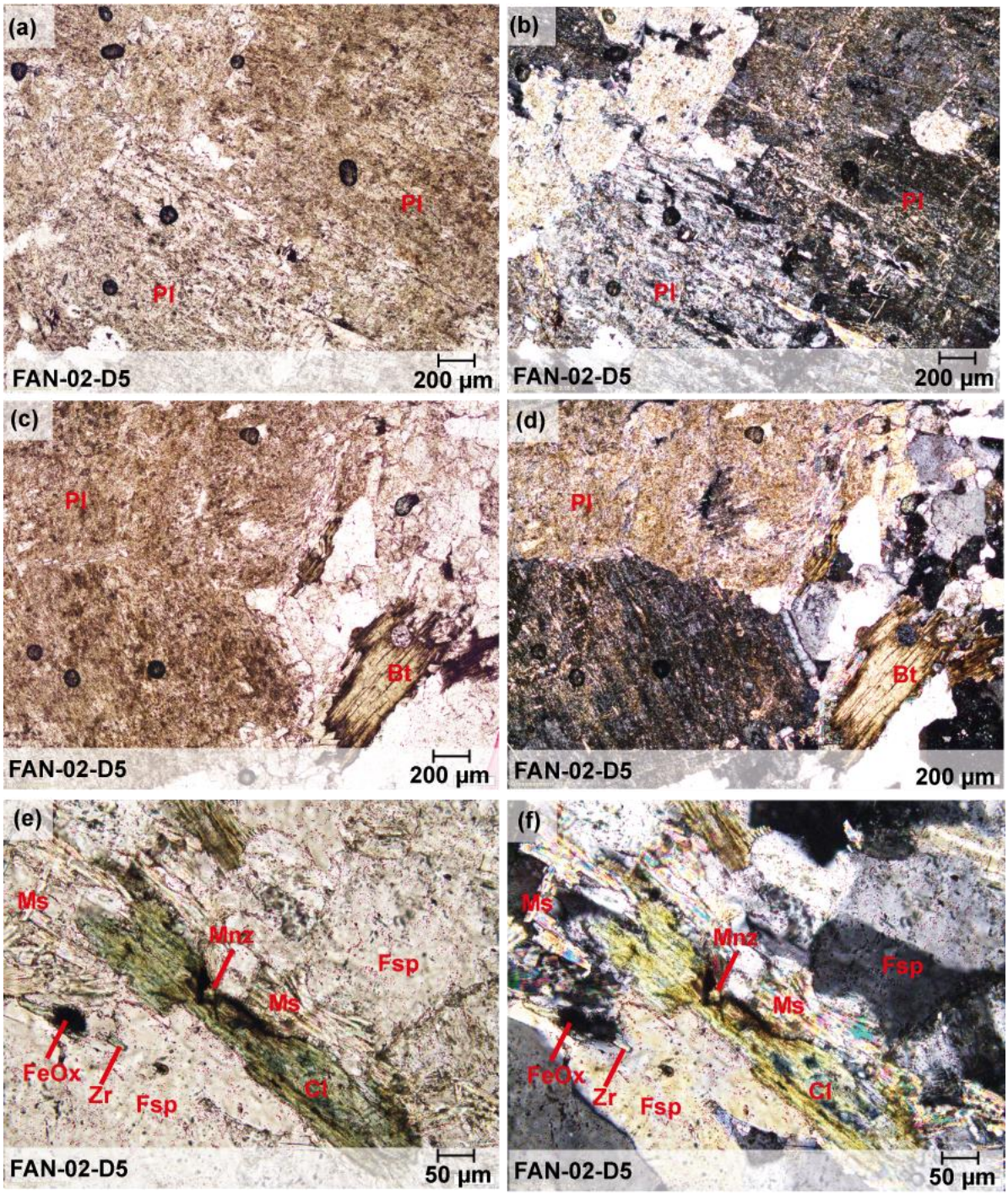


Figure 73 : a) Plagioclases très altéré (LPNA). b) Séricites développées dans les plagioclases (LPA). c) Feldspaths très altéré et biotite décolorée avec des bords lessivés (LPNA). d) LPA. e) Biotite chloritisée, (LPNA). f) Biotite chloritisée, (LPA).

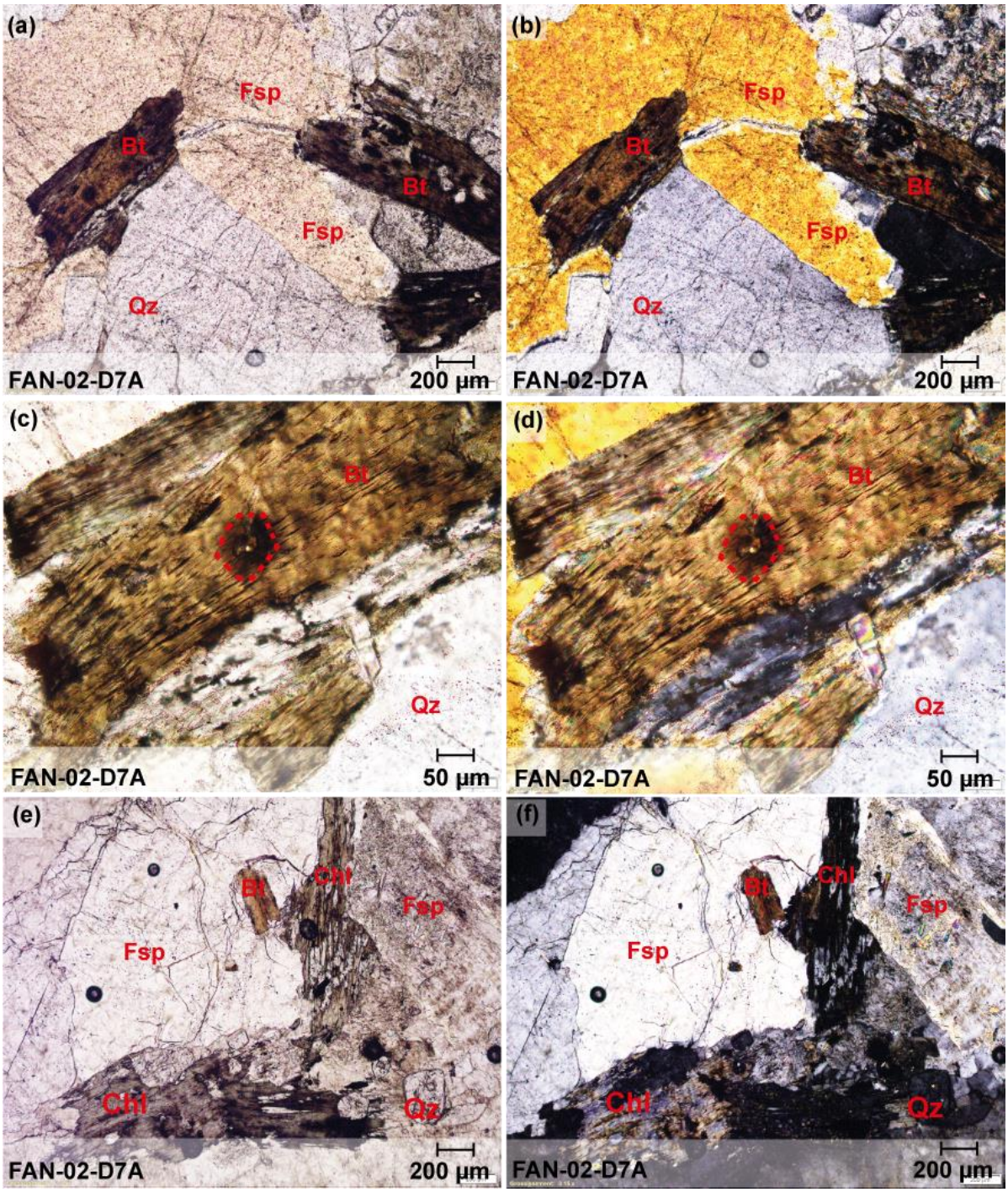


Figure 74 : Photos des lames en M.Opt, : a) Entre un feldspath et un quartz deux biotites traversées par une veine de circulation de fluides. (LPNA). b) LPA. c) Zoom sur la biotite délaminée de gauche de l'image a (LPNA). Auréole d'irradiation entourée en rouge. d) LPA. e) Altéromorphose de biotite en chlorite (LPNA). f) LPA.

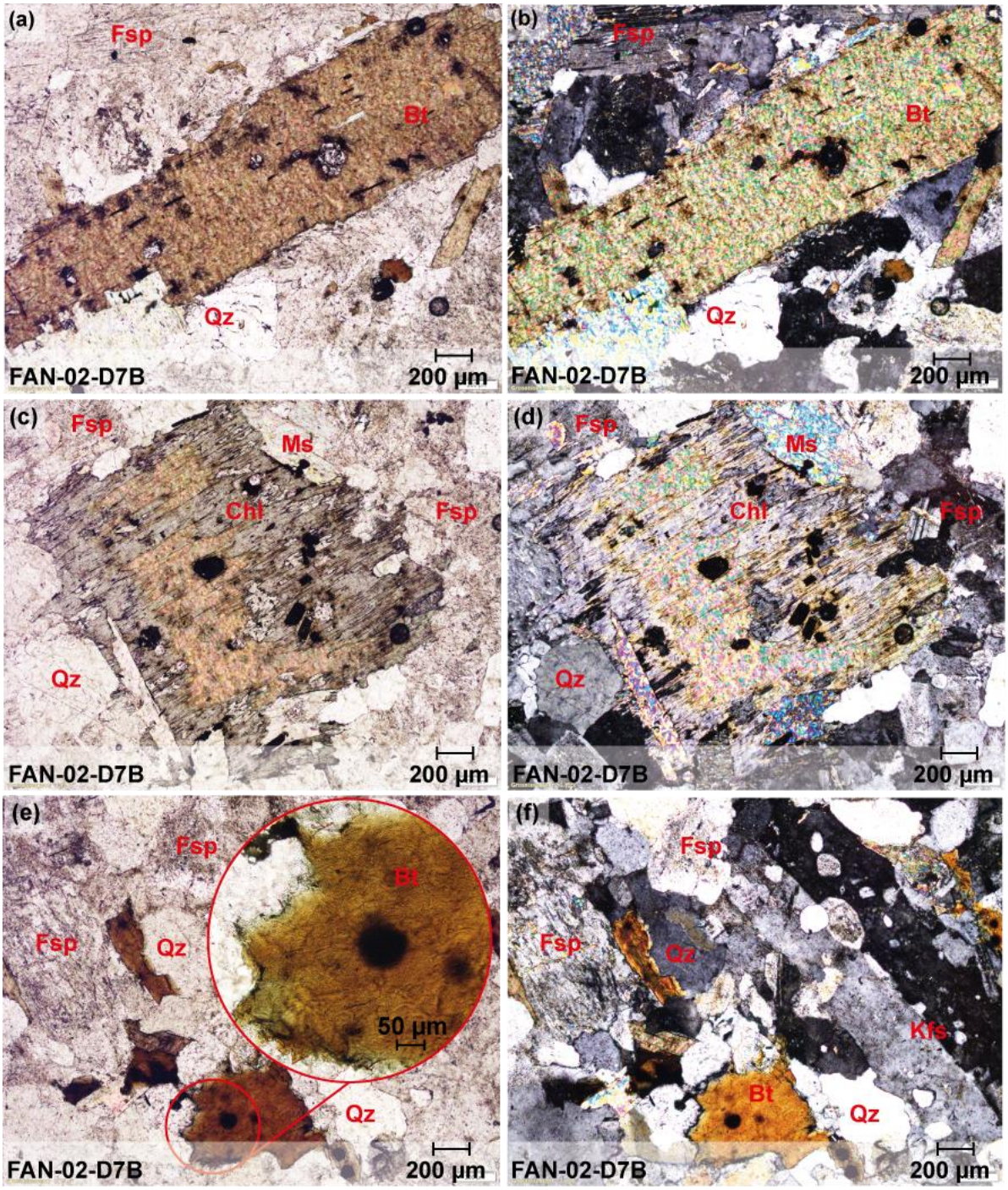


Figure 75 : a) Biotite altérée contenant de nombreux minéraux accessoires (LPNA). b) LPA. c) Mica lessivé, des auréoles d'irradiation et des oxydes de titane et de fer opaques sont visibles (LPNA). d) LPA. e) Biotite de 400 µm avec une pellicule de chlorite, elle est affectée par des auréoles d'irradiation. f) LPA.

6.1.1.2 Le technosol de bas de verse, tranchée #2

Données de la microscopie optique

Dans le profil de la tranchée #2 du site A (**cf. § 3.2.1.2**), trois lames minces ont été usinées, la première dans une roche de surface, FAN-02-C1C, déjà commentée au **Chapitre 4** (**cf. § 4.3.1.1**). La seconde est une imprégnation de sol de l'horizon B, sous l'horizon Ah, à 30 cm de profondeur, correspondant à la lame FAN-02-C5. Enfin la lame FAN-02-C8 provient d'un granite gris à grains fins échantillonné à 90 cm de profondeur dans l'horizon H2.

Les observations pétrologiques de la lame de roche de surface avaient montré des surfaces de 500 μm^2 de minéraux argileux, correspondant à des épisodes d'altération intense. De nombreuses biotites sont complètement transformées en minéraux argileux (noté Cl pour *clay minerals*), probablement de la vermiculite ou de la chlorite (Figure 76a et b), dont les feuillets se délitent et les biotites sont marquées par des auréoles d'irradiation dues à la présence de monazites et de zircons. Des veines d'oxydes de fer cristallisent entre les feuillets des biotites et autour de quartz fragmentés. La muscovite est altérée (Figure 76c et d) et des minéraux argileux en amas de cristaux lenticulaires occupent des surfaces de 200 μm^2 en bordure de la muscovite (Figure 76d). Ce qui apparait comme des cristaux millimétriques de quartz en lumière polarisée non analysée dans cet échantillon, correspond en lumière polarisée analysée à l'association d'une multitude de cristaux de quartz micrométriques (Figure 76d). Ces observations supplémentaires confirment l'épisode d'altération primaire intense décrit au **Chapitre 4**. La lame FAN-02-C5 de sol sous l'horizon Ah montre un sol relativement homogène. Il contient des oxydes de fer et des minéraux argileux en agrégats ocres, de 100 µm en diagonale en moyenne, des particules de matière organique, charbons, du quartz fissuré, des oxydes de fer rouges, de 10 à 100 µm de diagonale, et très peu de micas (Figure 76e et f). Il est peu commun que les minéraux excèdent 100 µm de diamètre dans cet échantillon de sol. Les biotites sont rares, elles présentent des auréoles d'irradiation et sont chloritisées. Des veines de circulation de fluide traversent des minéraux résistants, comme le quartz, affecté par des craquelures. Les minéraux primaires du granite à deux micas de Saint-Sylvestre sont absents, excepté dans des reliquats granulaires de quelques millimètres (Figure 76g et h). Les feldspaths plagioclases contiennent des séricites (Figure 76h), il y a également de l'orthose, des muscovites et biotites. Dans ces amas granulaires les joints sont compacts. Les feldspaths et les biotites altérés sont traversés par des veines de circulations de fluides qui débutent dans les espaces intergranulaires (Figure 76h zoom).

La roche échantillonnée en profondeur, FAN-02-C8, a également été affectée par un épisode primaire d'altération intense, comme en témoigne le quartz complètement fragmenté, des biotites lessivées et quasiment dissoutes et de grandes surfaces, de 700 μm^2, de minéraux argileux en feuillets verdâtres (Figure 76i et j). Cette altération intense est localisée dans la lame dans une veine de 1 cm de long sur une largeur de 0,2 à 0,5 cm. Les espaces intergranulaires peuvent atteindre quelques micromètres dans cette zone. Dans le reste de la lame l'altération est moins marquée. Les joints entre les minéraux sont compacts et les minéraux primaires, micas et feldspaths, mesurent quelques centaines de micromètres.

Les biotites présentent des auréoles d'irradiation, attestant la présence de minéraux accessoires et de petits zircons sont identifiés dans les muscovites (Figure 76k). Les biotites ne sont pas transformées mais sont altérées. Les feldspaths sont altérés et apparaissent mouchetés en lumière polarisée analysée (Figure 76l).

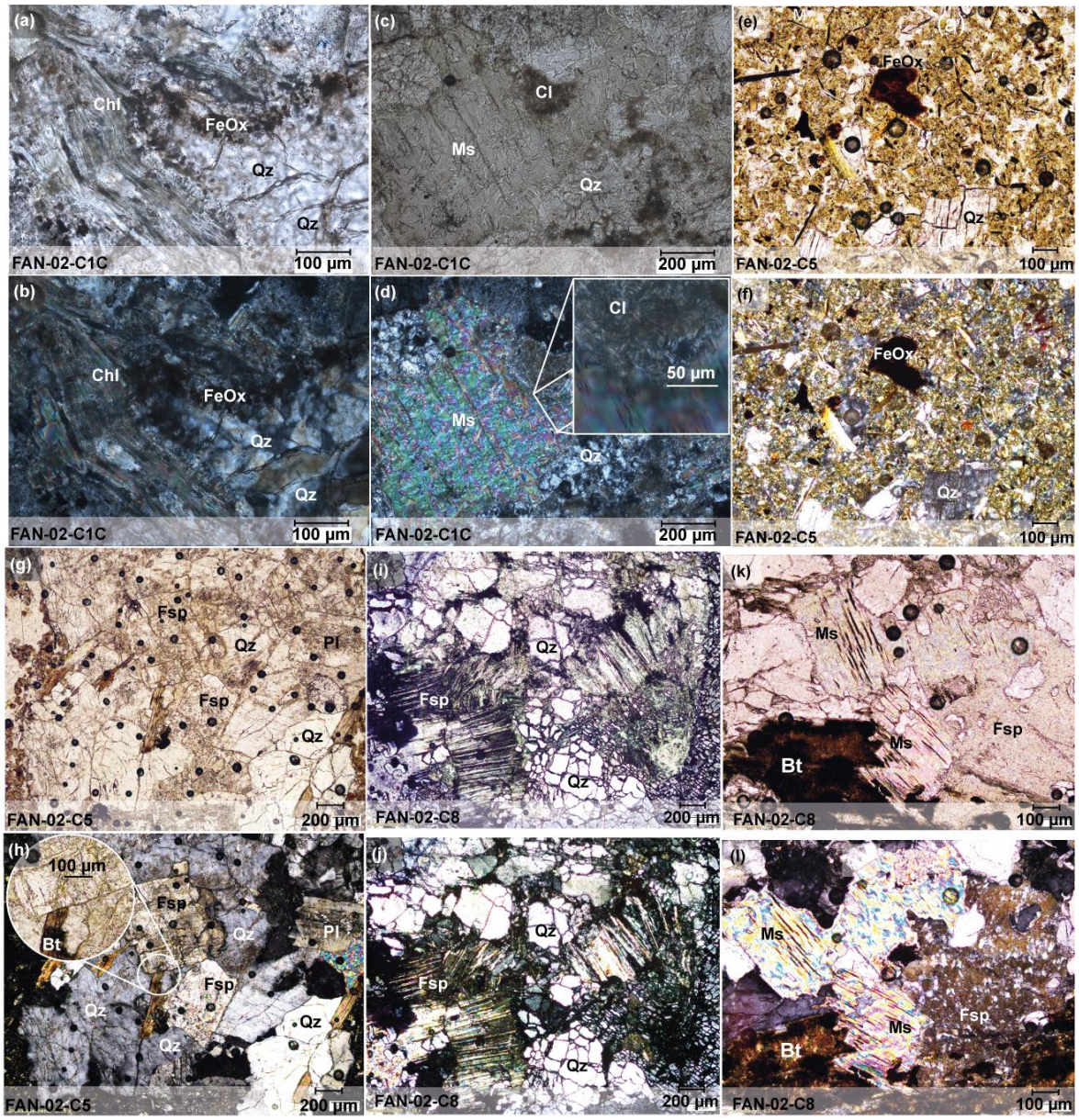


Figure 76 : Photos des lames en M.Opt. : a) Minéral argileux entouré d'oxydes de fer micrométriques. Quartz fissuré (LPNA). b) LPA. c) Muscovite millimétrique en diagonale, altérée (LPNA). d) Zoom sur minéraux argileux lenticulaires. Cristaux micrométriques de quartz (LPA). e) Matrice du technosol, quartz fissurés et oxydes de fer de 100 µm en diagonale (LPNA). f) LPA g) Paragénèse initiale du granite dans un grain compact de la lame (LPNA). h) Zoom sur des veines de circulation de fluides intergranulaires (LPA). i) Minéraux argileux en large feuillets verdâtre, quartz et feldspath très altérés (LPNA). j) LPA. k) Micas et feldspaths, joints compacts (LPNA) l) Biotite altérée et feldspath moucheté (LPA).

Données de la microscopie électronique à balayage

Dans l'échantillon FAN-02-C1C de nombreuses jarosites micrométriques, sous formes de rosaces sont visibles (Figure 77a, b, e et g **Annexe 6.1, 6.2 et 6.3**), entre les jarosites des feldspaths potassiques, de la pyrite et des zircons sont identifiés (Figure 77b, **Annexe 6.1**). Les

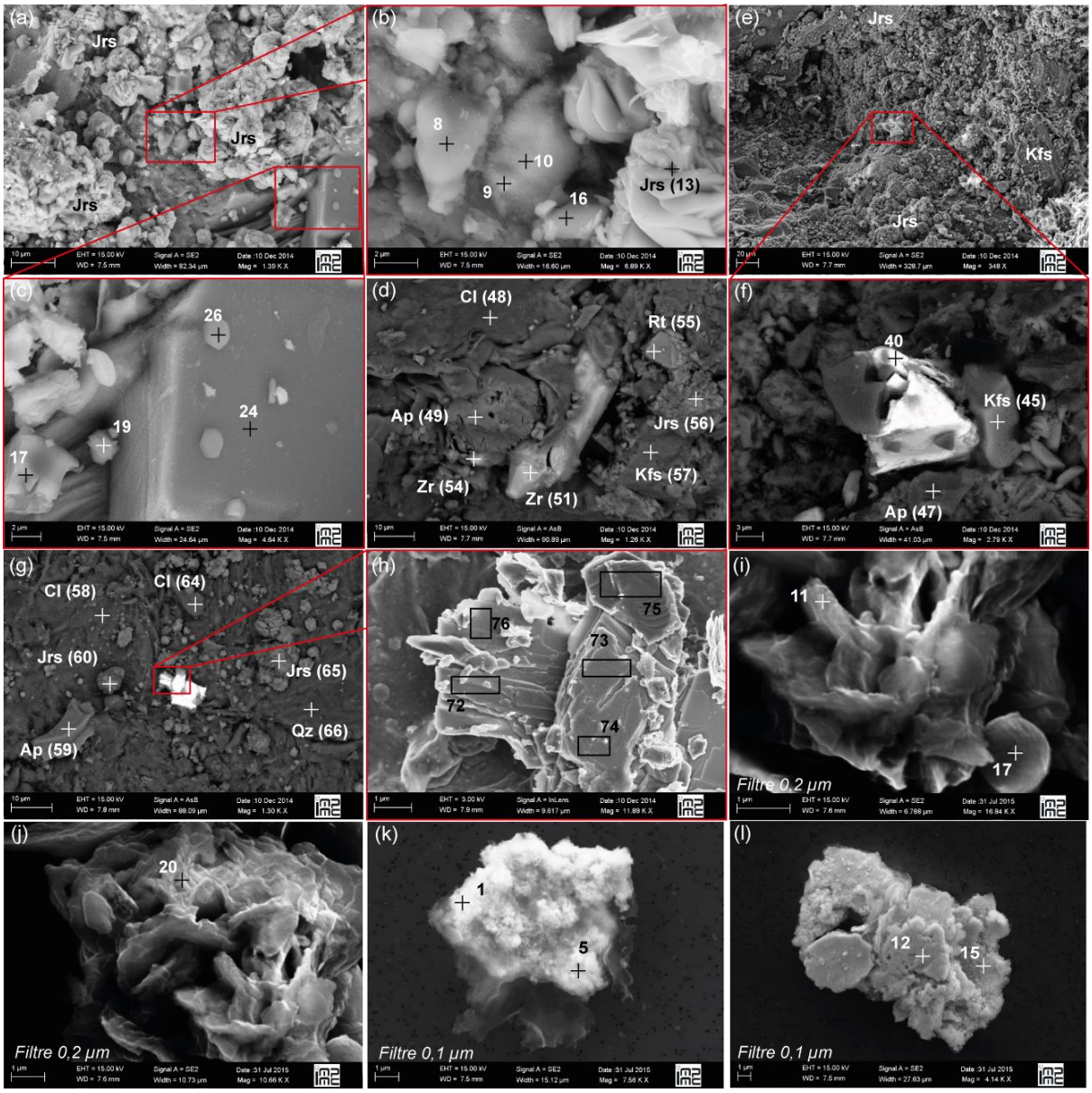


Figure 77 : Images en microscopie électronique à balayage de l'échantillon FAN-02-C1C (a à h) et FAN-02-C4 (i à l). Les spectres EDS des points d'analyses sont rassemblés dans les Annexes 6.1 à 6.5. h) Phosphate d'U sur fond de Kfs ou Kaolinite. i) Points 11 et 20 : Phosphate d'U. Point 17 : Kaolinite et phosphate d'U. k) Points 1 et 5 : Th et U. l) Points 12 et 15 : Phosphates d'U

feldspaths potassiques sont micrométriques et n'ont pas de structure cristalline bien définie (Figure 77b et c). La pyrite et le zircon paraissent recouverts d'une pellicule diffuse non identifiée, les spectres EDS des points 9 et 10 ne révélent pas la composition de la pellicule (Figure 77b, **Annexe 6.1**). Dans le spectre EDS du zircon le pic principal de l'uranium est présent, son intensité est très faible. La muscovite est intègre, sa structure en feuillets est bien définie (Figure 77c), à la surface de la muscovite des jarosites micrométriques sont présentes, elles sont parfois associée à la kaolinite. La biotite est affectée par des figures de dissolution, les feuillets sont ondulés et le spectre EDS montre la composition initiale de la biotite dont les pics Mg, Fe et K sont de faible intensité (Figure 77d**, Annexe 6.2**). Les micas mesurent entre 20 et 100 µm dans la diagonale. Des apatites sont identifiées, elles mesurent de 3 à 10 µm dans la

diagonale et sont affectées par de nombreuses figures de dissolution (Figure 77d**, Annexe 6.2,** Figure 77e et g**, Annexe 6.3**). Des zircons de 20 µm de long conservent leur structure cristalline tétragonale, ils contiennent de l'uranium en trace. Le rutile conserve sa forme tétragonal et n'est pas altéré. Quelques phosphates d'uranium sont identifiés ponctuellement, ils mesurent quelques micromètres (Figure 77c**, Annexe 6.3**) et n'ont pas de structure cristalline identifiable. Les pics d'Al, Si, S et Fe associés à ceux de P et U, sont à attribuer au fond matriciel composé de minéraux argileux et de jarosites. Ces phosphates d'U semblent parfois former des pellicules recouvrant des minéraux la kaolinite ou le feldspath potassique, dont la signature chimique est mélangée à celle de P et U dans les spectres EDS (Figure 77h**, Annexe 6.4**).

L'échantillon de technosol de l'horizon humifère Ah, FAN-02-C4, a fait l'objet d'observations de dépôts sur filtres à 0,2 µm. Des minéraux argileux de type kaolinite sont principalement identifiés dans cet échantillon (Figure 77i et j, **Annexe 6.5**). Les spectres EDS des points d'analyse montrent la présence de phosphate d'uranium, ces phosphates n'ont pas de structure cristalline propre. Sur les filtres à 0,1 µm une phase de thorium et d'uranium (Figure 77k, **Annexe 6.5**) est également identifiées, seule ou en association avec l'aluminium, au point 5 un signal de S est mesuré. Au point 12 et 15 c'est du phosphate d'uranium qui est identifié, il est associé à des pics de Al, Si, Mg et Fe appartenant à la matrice de smectite (Figure 77k, **Annexe 6.5**) Les minéraux uranifères sont micrométriques, voire nanométriques, ils sont mélangés avec la morphologie des minéraux argileux, kaolinite et smectite et forment des agrégats indistincts.

Données de la microsonde électronique

Dans l'échantillon FAN-02-C1C les dosages WDS sur une biotite lessivée, très altérée montrent une évolution de la composition de ce minéral entre les compositions de références (Newman, 1987) de la biotite et la kaolinite (Figure 78). La biotite originelle est composée de Mg, Fe, K, Al et Si. Le rapport (Fe+Mg)/Al est de 2,5 dans la biotite de référence, il est entre 2,5 et 0,2 pour les mesures dans l'échantillon FAN-02-C1C et il est de 0 pour la kaolinite de référence. Le rapport K/Al est de 0,8 dans la biotite de référence, il est compris entre 0,9 et 0,1 pour les mesures dans l'échantillon FAN-02-C1C et il est de 0 pour la kaolinite de référence.

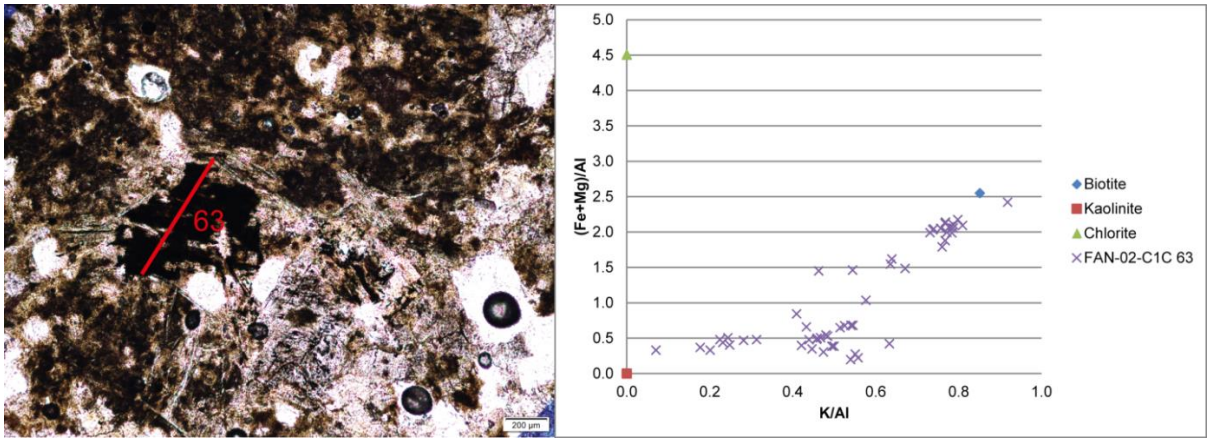
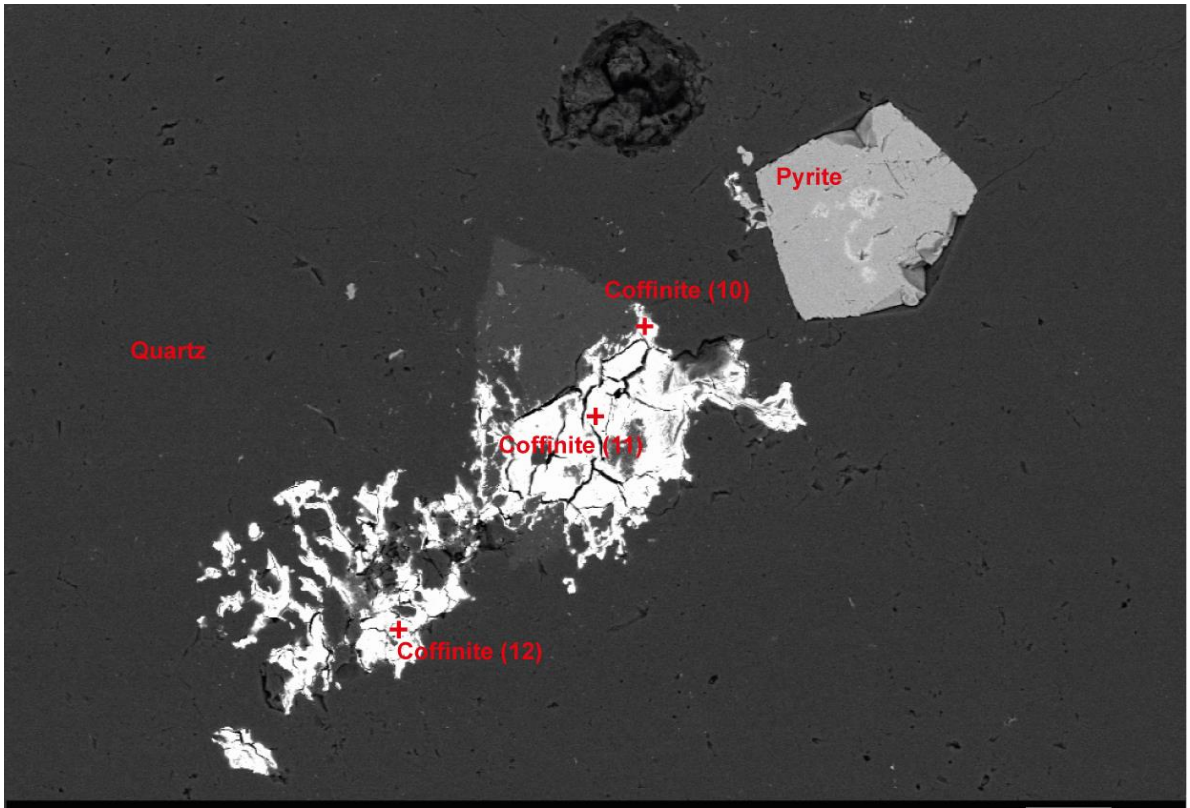


Figure 78 : Mesures à la microsonde WDS de l'altération d'une biotite dans la roche FAN-02-C1C. Les points associés à la biotite, la kaolinite et la chlorite proviennent d'une composition de référence de ces minéraux (*Newman 1987*).

Une coffinite U [SiO_4, $(OH)_4$] est dosée en WDS, elle est située dans un matrice de quartz (Figure 79) qui contient également la pyrite avec les uraninites nanométriques et des phosphates de fer et d'uranium, exposés au **Chapitre 4**. La composition chimique de la coffinite est comparée à celle de trois coffinites de références (MSA, 2001). Les coffinites de références contiennent entre 2,4 et 8,5 % pds de Si et de 60 à 72 % pds d'U, dans la première référence de faible quantité d'Al, 2 % pds, et de Fe, 0,9 % pds sont mesurées. Les coffinites de l'échantillon FAN-02-C1C sont composées de 5 à 12 % pds de Si, de 65,8 à 62 % pds d'U. De 1 à 1,4% pds de phosphore est associé aux coffinites de FAN-02-C1C. Les quantités d'Al, 0,1 % pds, et de Fe, 0,2 à 0,3 % pds sont très faibles dans l'échantillon FAN-02-C1C.



Type	Echantillon	Point	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Ce	Th	U	La	O	Total
Références	**Coffinite**	Handbook of mineralogy (1) Natural			**2.05**	**2.43**					0.87				**60.2**			
	Coffinite	Handbook of mineralogy (2) USiO4				**8.51**									**72.1**			
	Coffinite	Handbook of mineralogy (3) USiO4				**7.67**									**65.1**			
Bloc granite altération hydrothermale	FAN-02-C1C zone c	10	0.13	0.03	0.1	**5.03**	**1.25**	0.36	0.76	0.19	0.21		0.09	0.14	**55.8**		15.6	79.7
	FAN-02-C1C zone c	11	0.13	0.01	0.04	**12.4**	**1**	0.2	0.79	0.12	0.31		0.04	0.22	**49.3**	0.13	22.7	87.3
	FAN-02-C1C zone c	12	0.1	0.03	0.1	**2.55**	**1.42**	0.3	0.89	0.1	0.22	0.02	0.12	0.35	**62**	0.03	13.8	82

Figure 79 : Dosage à la microsonde WDS de coffinite résiduelle, points 10,11 et 12. Comparaison avec les valeurs de coffinite de référence du *Handbook of Mineralogy* de la MSA, 2001. Les concentrations indiquées sont en % pds élémentaires.

6.1.2 Le bas de la verse, à proximité de la zone humide

Différents horizons du profil en profondeur du site B de Fanay ont fait l'objet d'imprégnations dans de la résine avant découpage pour usiner les lames minces. Les lames représentant les différents horizons du profil de pied de verse (**cf § 3.2.1.2**) sont résumées dans le Tableau 22.

Données de la microscopie optique

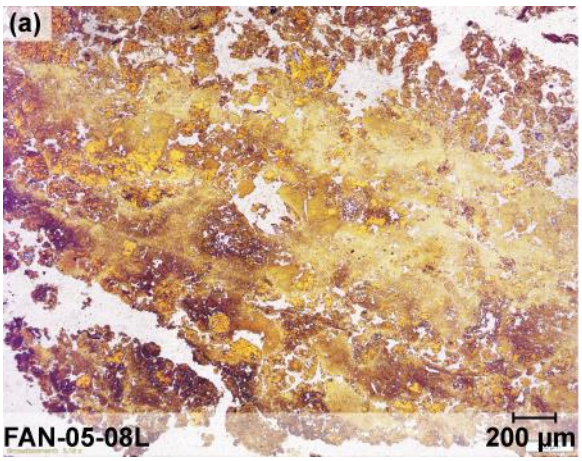


Figure 80 : a) Horizon H0 orange, riche en oxyhydroxydes de fer (LPNA).

La lame FAN-05-08L rassemble le dépôt illuvial H0 et l'horizon B supérieur. L'horizon H0 orange, argileux et compact (Figure 80) est bien distinct de l'horizon B supérieur (Figure 81). Dans l'horizon H0 il n'y a quasiment pas de minéraux, des tranches de racines et d'autres témoins de la présence de matière organique sont visibles. Dans l'horizon B supérieur, à quelques centimètres de H0, des veines de circulation de fluides affectent des minéraux résiduels[52] millimétriques. Ces veines sont recouvertes de produits d'altération ferriques associés à des minéraux argileux (Figure 81a et b). Un mica dans l'horizon B est affecté par des veines de circulations de fluides. Le zoom sur la fissure montre les précipités, de 2 à 10 µm d'épaisseur, de produits d'altération ferriques sur les parois de mica. L'horizon B supérieur est également représenté dans la lame FAN-05-07L, il est poreux, les espaces intergranulaires sont de 100 µm dans la diagonale en moyenne. La plupart des minéraux résiduels mesurent entre 100 et 200 µm de diagonale. Les minéraux primaires résiduels sont altérés et des agrégats de minéraux argileux très fins forment la matrice de sol brun (Figure 81c et d). Les biotites contiennent des minéraux opaques, oxydes de fer et de titanes, ainsi que des minéraux accessoires qui marquent la biotite d'auréoles d'irradiation.

Dans la lame FAN-05-06L, provenant de la transition entre les deux horizons B, dans les passée jaunes, les observations sont similaires à FAN-05-07L en ce qui concerne la porosité et la taille des grains (Figure 82e). Les espaces poraux ont une section moyenne de 100 µm de diagonale dans le sol. Des grains millimétriques très altérés sont formés de quartz agglomérés dans un fond d'oxyhydroxyde de fer, entouré d'un cutane de minéraux argileux (Figure 82a et b). Les minéraux argileux, compacts et invisibles, forment de grandes plages beiges contenant des oxydes opaques, de fer ou de titane, micrométriques (Figure 82a et b). Lors de l'altération, les micas se délitent et les minéraux accessoires qu'ils contiennent, monazites et zircons, sont libérés dans la matrice de sol (Figure 82c et d). Les seuls micas et biotites conservés sont au

[52] Résiduels : Terme employé ici pour les minéraux primaires de la paragenèse initiale du granite (quartz, muscovites, biotites, feldspaths).

moins de 200 µm dans la diagonale (Figure 82e et f), le reste de la matrice de sol est composée de minéraux argileux et de grains de quartz aux bords arrondis de taille hétérogène. Ponctuellement des grains de matière organique noire, arrondis et opaques sont observés.

Dans l'horizon B profond l'imprégnation du patch gris échantillonné permet d'observer les figures d'altération affectant le bloc de granite altéré (lame FAN-05-04L) et son auréole d'altération (lame FAN-05-03L). Dans la roche les joints entre les minéraux sont de quelques micromètres. Les joints et les fissures sont une zone de concentration de produits d'altérations, oxydes opaques et minéraux argileux (Figure 83a à d). La roche contient de nombreuses biotites totalement chloritisées. Ces chlorites sont pénetrées par des veines d'oxyhydroxyde de fer qui précipitent entre les feuillets (Figure 83e et f). Les feldspaths ont un aspect marron lessivé en lumière polarisée non analysée (Figure 83e).

Dans l'auréole d'altération du bloc FAN-05-04 (lame FAN-05-03L) des grains centimétriques de granites sont présents, ils sont similaires à la roche et contiennent de nombreuses biotites chloritisées. Les grains sont bordés d'un cutane d'oxyhydroxyde de fer, la bordure est une zone d'altération importante on y voit des plages verdâtres correspondant à la précipitation de minéraux argileux (Figure 84a et b). Les grains sont traversés par des fissures de 200 µm de large (Figure 84c et e) dans lesquelles précipitent des minéraux argileux en écailles ainsi que des oxydes de fer opaques (Figure 84d et f). Des oxydes de fer rouges, de type hématite, sont présents au sein de micas altérés.

Lame	Echantillon(s) correspondant(s)	Horizon(s) correspondant(s)
FAN-05-08L	FAN-05-08 et FAN-05-07	B illuvial (H0) et B supérieur
FAN-05-07L	FAN-05-07	B supérieur (H1)
FAN-05-06L	Blocs/graviers altérés dans FAN-05-05	Passées jaune entre les horizons B
FAN-05-04L	FAN-05-04	Roche dans l'horizon B profond
FAN-05-03L	FAN-05-03B et FAN-05-03C	Patch gris avec son pourtour oxydé dans l'horizon B profond

Tableau 22 : Correspondance entre les horizons décrits dans le chapitre 2, les échantillons analysés en géochimie/minéralogie et les lames minces.

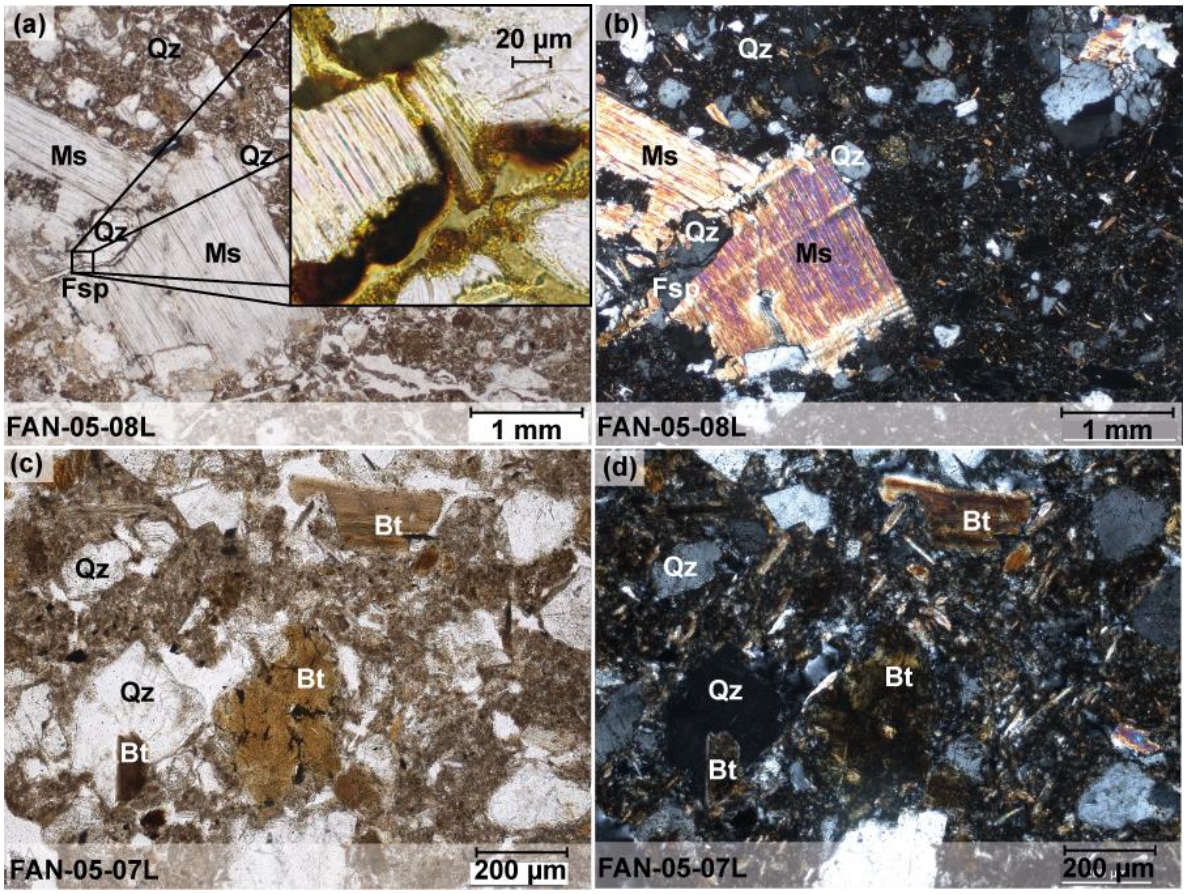


Figure 81 : a) Mica dans affecté par des veines de circulations de fluides. Zoom sur les parois (LPNA). b) LPA. c) Biotites quartz et agglomération de minéraux argileux dans l'horizon H1 (LPNA). d) LPA.

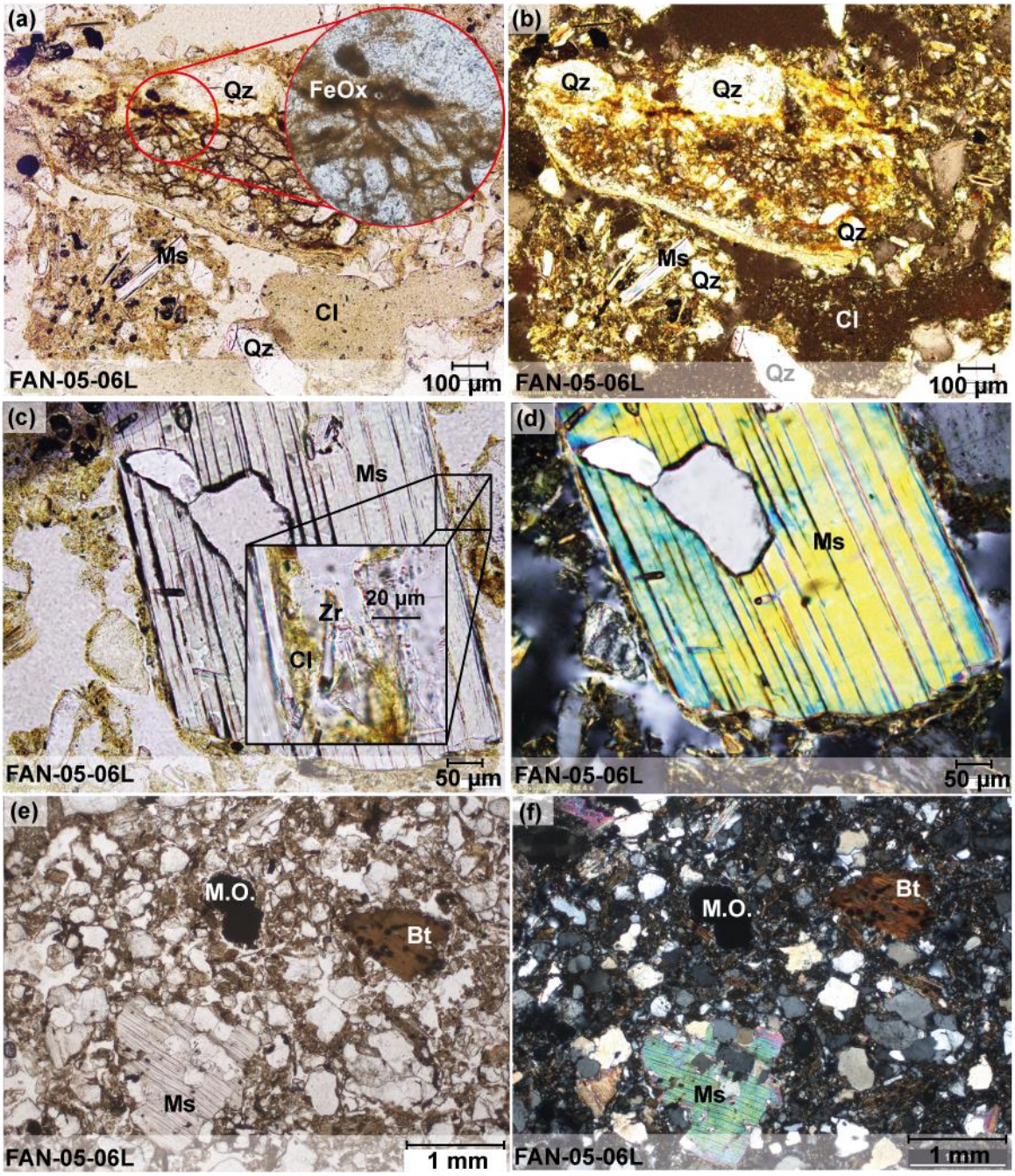


Figure 82 : a) Agglomération de grains de quartz dans un fond matriciel d'oxy-hydroxyde de fer. Cutane de minéraux argileux (LPNA). b) LPA. c) Zoom sur le bord d'un mica : zircon (LPNA). d) LPA. e) Fond matriciel de minéraux argileux, matière organique et minéraux primaires résiduels millimétriques. Espace porale de section moyenne de 100 µm (LPNA). f) LPA.

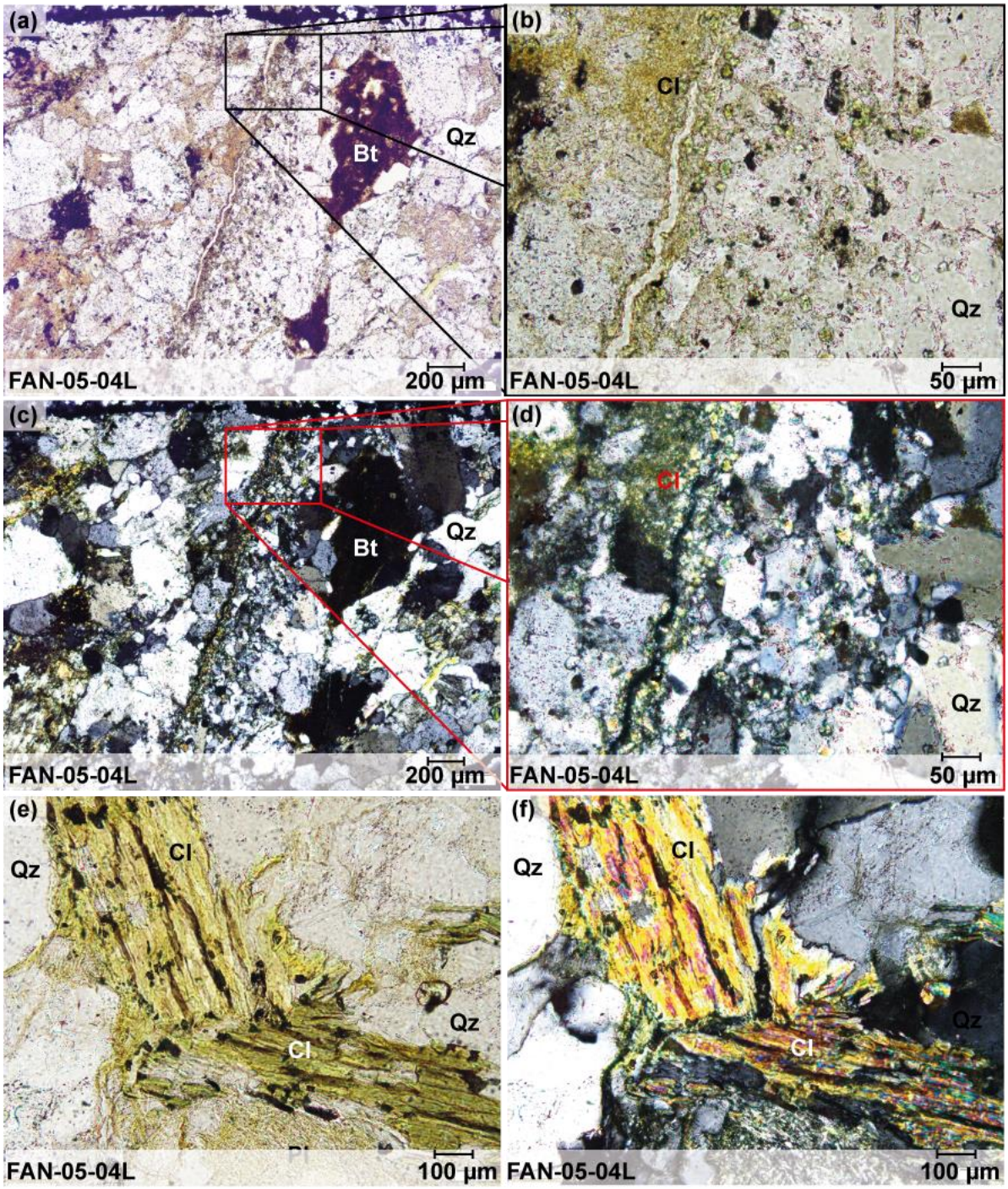


Figure 83 : Photos des lames en M.Opt. : a) Fissure, de section micrométrique, traversant la roche sur 1 mm de long. Biotite altérée, vacuolaire (LPNA). b) Zoom sur la fissure, les bords sont affectés par la précipitation de minéraux argileux micrométriques (LPNA). c) LPA correspondant à (a). d) LPA correspondant à (b). e) Chlorite. pénetrée par des veines de précipitation d'oxyhydroxyde de fer. En dessous plagioclase très altéré de couleur beige, bordé d'oxydes de fer (LPNA). f) LPA.

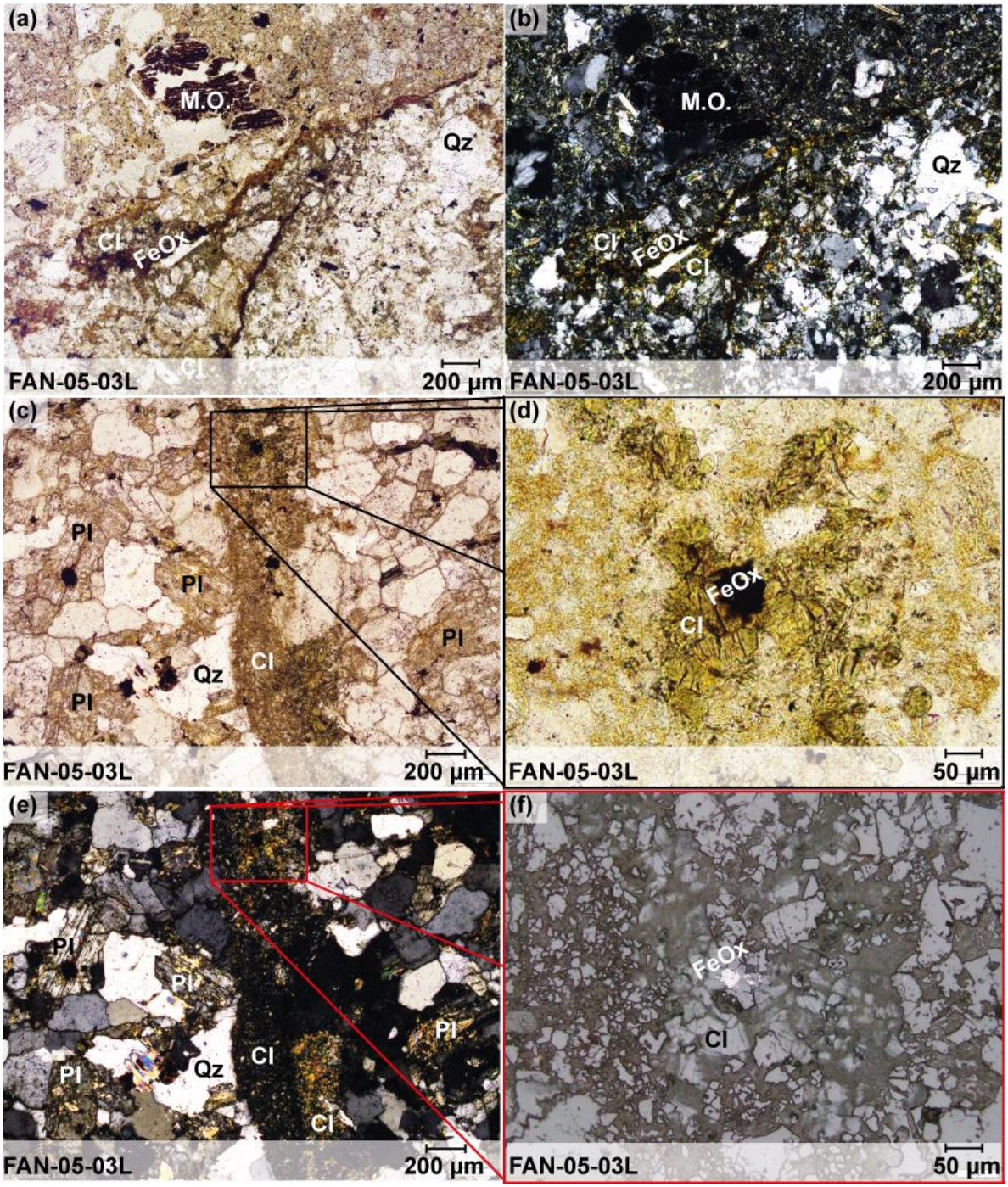


Figure 84 : a) Cutane d'oxyde de fer, en bordure d'un grain centimétrique. Plages verdâtres de minéraux argileux. Résidus de matière organique et nombreux minéraux argileux dans la matrice (LPNA). b) LPA. c) Veine de 200 µm de section traversant le grain centimétrique. Les grains autour de la veine sont compacts, les feldspaths et micas sont très altérés (LPNA). d) Zoom sur la veine de précipitation de minéraux argileux avec des oxydes de fer. (LPNA). e) LPA correspondant à (c). f) Image en lumière réfléchie correspondant à (d).

Données de la microscopie électronique à balayage

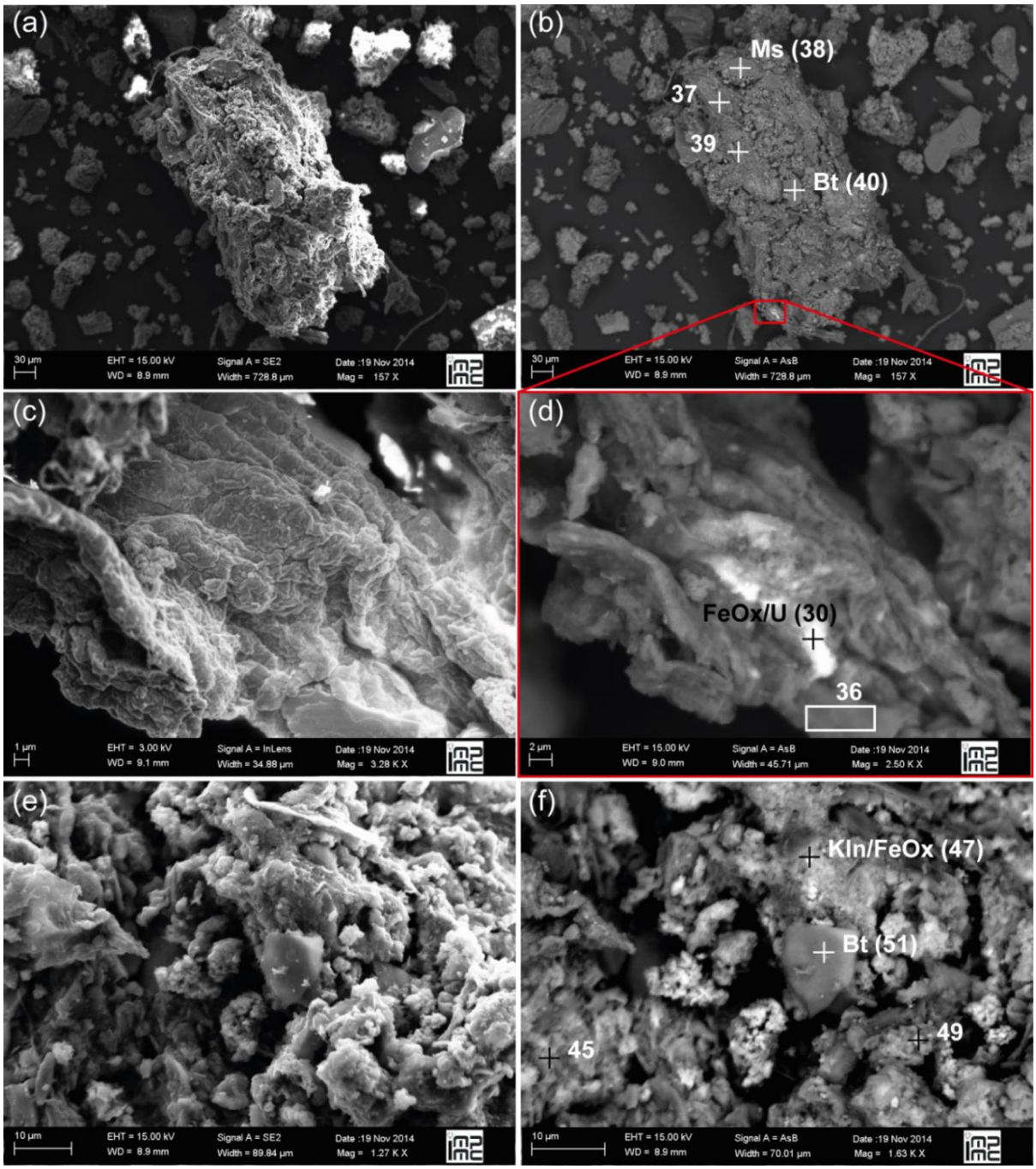


Figure 85 : Images MEB de dépôts sur filtre de FAN-05-08. Les spectres EDS des points analysés sont en Annexe 6.

L'horizon B illuvial, FAN-05-08, est observé par des dépôts sur filtres à 0,2µm, des agrégats de minéraux primaires résiduels, biotite, muscovite et feldspaths potassiques, et de minéraux argileux, kaolinite, (Figure 85**, Annexe 6.6**) sont présents. Au sein de cet agrégat les veines d'oxyhydroxydes de fer contiennent Mn, U, Ca et P, les pics Al, Si et K sont caractéristiques du feldspath potassique (Figure 85d, **Annexe 6.6** point 30). Un signal diffus P, U et de Fe est mesuré en dehors de ces veines dans tout l'agrégat (Figure 85d et f, points 36, 37, 38, 39, 45, 47, 49 et 51).

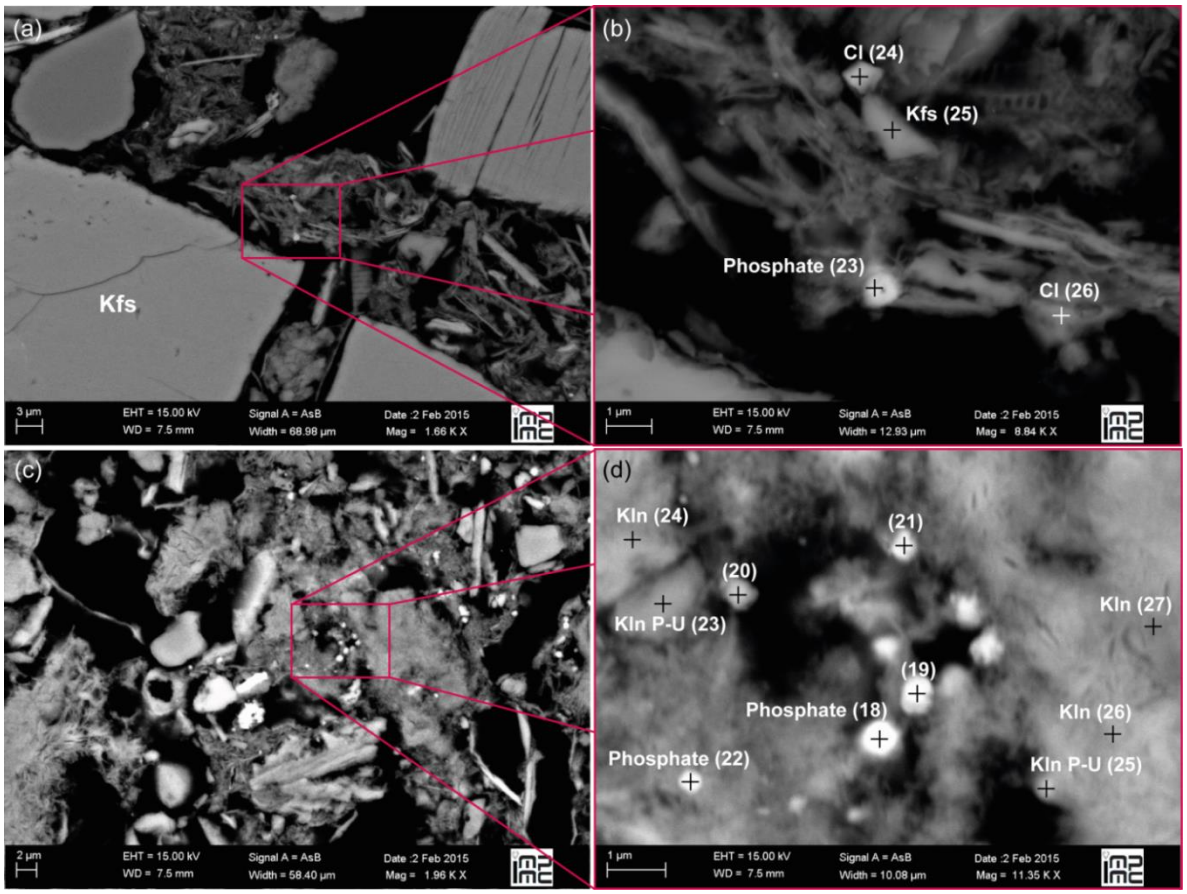


Figure 86 : Images MEB de la lame FAN-05-07. Les spectres EDS des ponts analysés sont en Annexe 7.

Dans l'horizon B supérieur les minéraux primaires, feldspaths potassique et quartz ne sont pas altérés, les grains mesurent entre 10 et 200 µm dans la diagonale (Figure 86a). Dans l'espace intergranulaire les agrégats amorphes de minéraux argileux contiennent des phosphates sub-micrométriques. Certains de ces phosphates contiennent de l'uranium. Il y a un signal diffus de P, U, Ca et Fe dans les minéraux argileux tel que la kaolinite (**Annexe 6.7** points (d) 20, 21 et 23). D'autres particules nanométriques sont présentes dans ces espaces intergranulaires elles correspondent à un mélange de zircons, rutiles, monazites et oxydes de fer. Sur les cartographies EDS (Figure 87) la présence d'uranium est liée à celle du fer dans les particules nanométriques.

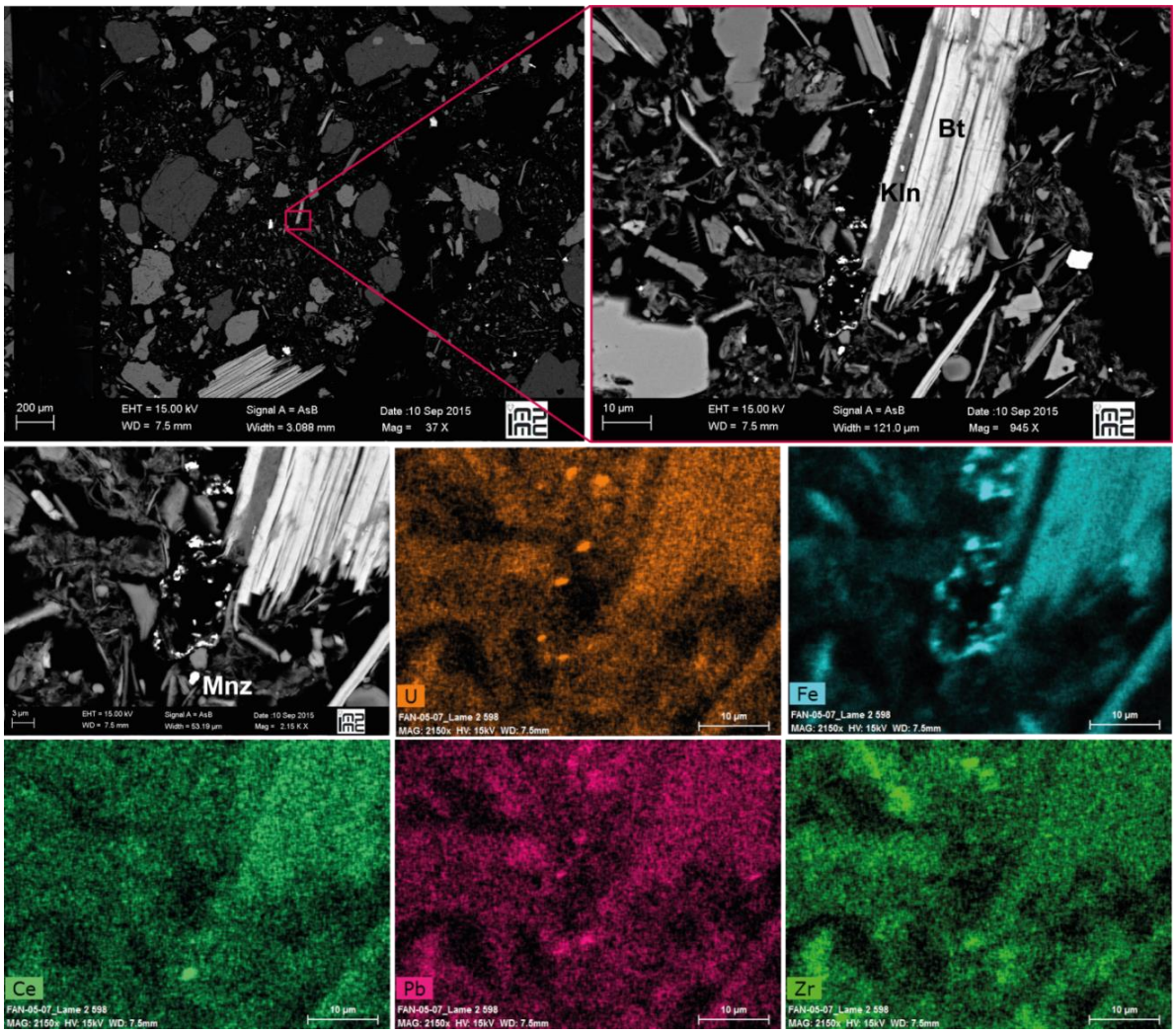


Figure 87 : Zone de concentration de minéraux nanométriques dans l'horizon supérieur B, FAN-05-07L.

Dans la lame de roche FAN-05-04 échantillonnée au centre de l'auréole d'altération, les minéraux primaires, quartz, micas, plagioclases et feldspaths potassiques sont compacts (Figure 88a) quelques fissures affectent cependant la matrice. Au sein d'une biotite une apatite morcelée est visible dans une cavité de type boxwork[53]. Le rutile est marqué de légère figure de dissolution et il est diffus dans l'espace interlamellaire dans la biotite (Figure 88b). Les plagioclases sont marqués de figures de dissolutions importantes (Figure 88c). Au sein du plagioclase altéré une biotite est associée à des zones enrichies en fer, visibles par le contraste de numéro atomique dans l'image AsB (Figure 88d).

[53] Boxwork : Structure cloisonnée, vide correspondant généralement à la forme d'un composé dissout.

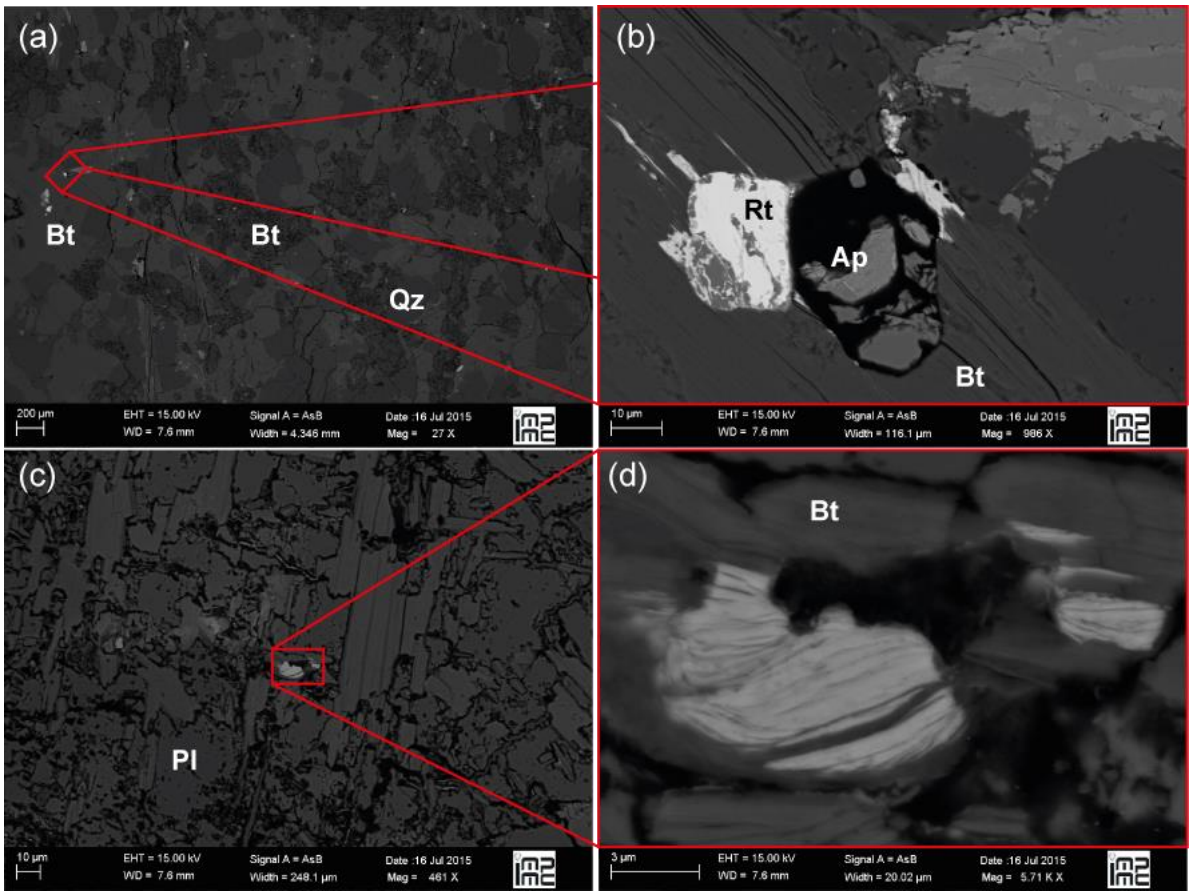


Figure 88 : Images MEB de l'échantillon de roche altérée FAN-05-04, dans le profil de paléosol du pied de Fanay.

La microgéochimie des minéraux dans cette zone est illustrée Figure 89. Le diagramme Na/Al en fonction de Si/Al représente l'altération des plagioclases (Figure 89b). Un plagioclase et une kaolinite de références (Newman, 1987) sont ajoutés aux points de mesures de l'échantillon FAN-05-04L. Dans le plagioclase le rapport Na/Al est de 0,8, dans la kaolinite il est de 0, les mesures dans les plagioclases de l'échantillon ont des valeurs de Na/Al comprises entre 0 et 0,8. Le rapport Si/Al est de 3 dans le plagioclase, dans la kaolinite il est de 1, les mesures dans les plagioclases de l'échantillon ont des valeurs de Si/Al comprises entre 1,5 et 3,5. Dans les plagioclases de l'échantillon les valeurs des rapports Na/Al et Si/Al inférieure à celles du plagioclase de référence sont expliquées par des concentrations en Na et Si moins importantes.

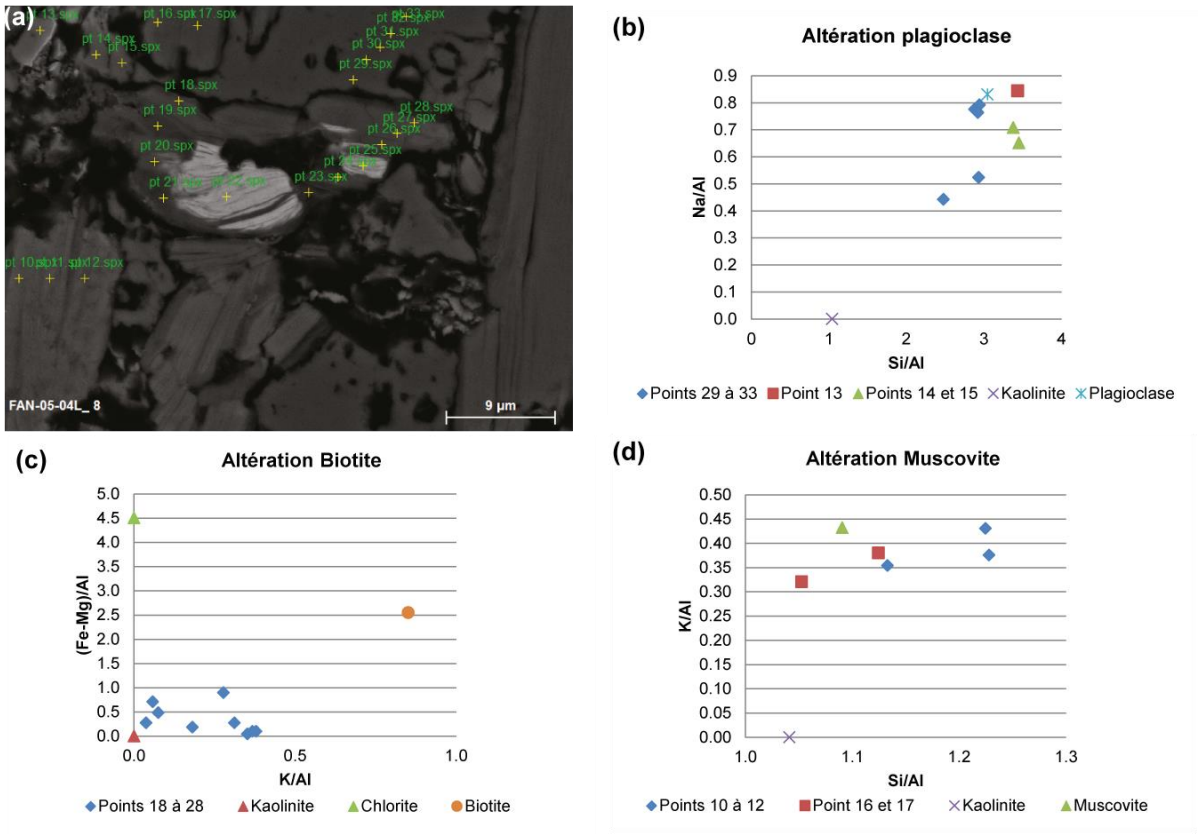


Figure 89 : Dosage EDS de l'altération des minéraux primaires, plagioclase, biotite et muscovite dans la roche altérée FAN-05-04. Les points d'analyses sont figurés sur l'image AsB de la zone. Les compositions chimiques des points sont en Annexe 6.8.

L'altération de la biotite est figurée par le diagramme (Fe+Mg)/Al en fonction de K/Al. Une biotite, une chlorite et une kaolinite de références (Newman, 1987) servent de repères dans la figure (Figure 89c). Dans la biotite de référence le rapport (Fe+Mg)/Al est de 2,5, dans la kaolinite il est de 0, les mesures dans les biotites de l'échantillon ont des valeurs de (Fe+Mg)/Al comprises entre 0 et 0,9. Le rapport K/Al est de 0,8 dans la biotite de référence, dans la kaolinite de référence il est de 0, les mesures dans les biotites de l'échantillon ont des valeurs de K/Al comprises entre 0 et 0,4. Dans les biotites de l'échantillon les valeurs des rapports (Fe+Mg)/Al et K/Al, inférieures à celles de la biotite de référence, sont expliquées par des concentrations en Fe, Mg et K moins importantes.

Le diagramme K/Al en fonction de Si/Al figure l'altération de la muscovite (Figure 89d) Une muscovite et une kaolinite de références (Newman, 1987) sont indiquées dans le diagramme. Dans la muscovite de référence le rapport K/Al est de 0,4, dans la kaolinite il est de 0, les mesures dans les biotites de l'échantillon ont des valeurs de K/Al comprises entre 0,4 et 0,3. Le rapport Si/Al est de 1,1 dans la muscovite de référence, il est de 1,0 dans la kaolinite de référence, les mesures dans les muscovites de l'échantillon ont des valeurs de Si/Al comprises entre 1 et 1,2. Les variations en K et en Si sont faibles par rapport à la référence de muscovite.

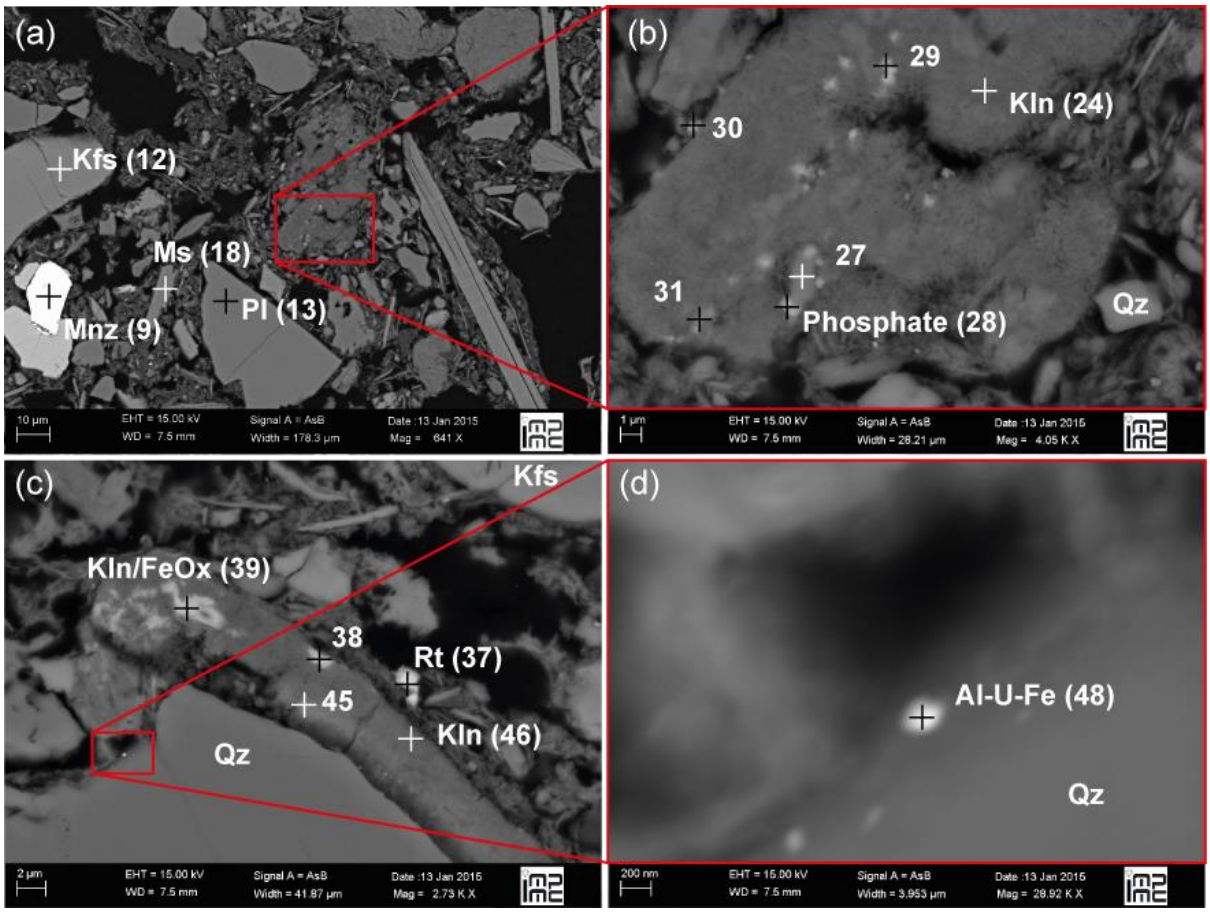


Figure 90 : Images MEB de l'échantillon FAN-05-03L. Les spectres correspondant sont en Annexe 6.9 à 6.11.

Dans l'auréole d'altération, FAN-05-03, il y a un contraste entre la partie graveleuse en cours d'altération et la partie plus fine contenant des oxydes de fer et de nombreux minéraux argileux compacts. Dans cette lame les deux côtés contiennent de nombreux minéraux accessoires, zircons et monazites uranifères, mesurant de 10 à 30 µm dans la diagonale (Figure 90a, point 9), ainsi que du rutile (Figure 90c). Dans la masse diffuse de kaolinite, de 15 µm dans la diagonale, (Figure 90b) certaines zones apparaissent plus compactes, comme le point 27 (**Annexe 6.10**). Le spectre EDS du point 27 montre une composition intermédiaire entre le feldspath potassique et la kaolinite. Des phosphates associés à des traces de K, Ca et Ba ou avec Fe sont identifiés en mélange avec la kaolinite (Figure 90b et c – **Annexes 6.10 et 6.11**, Pts 28 à 31, 37, 38 et 45). Dans cet échantillon l'uranium n'est identifié que dans les minéraux accessoires et en bordure d'un quartz sous forme d'oxyde d'uranium associé à Al et Fe. Cependant la taille nanométrique de la phase uranifère ne permet pas l'identification de la spéciation (Figure 90d, **Annexe 6.11** pt 48).

Données de la microsonde WDS

La cartographie WDS d'une fissure dans les feldspaths de l'horizon B supérieur (Figure 91) permet une vision complète de la microchimie de la zone d'intérêt. L'image BSE renseigne sur les contrastes de numéro atomique. Dans la fissure centrale les parois sont recouvertes d'une pellicule de fort numéro atomique, cette pellicule est divisée en deux, une partie blanche et une partie gris foncé. Les quartz sont identifiables par une teinte de gris légèrement plus

foncée que les feldspaths. Entre le haut et le bas de l'image la différence est flagrante par le nombre de figures de dissolution, très importantes sur la partie haute de l'image, dans le plagioclase. La cartographie de la silice permet de distinguer les minéraux de quartz, 100 % pds de SiO_2, des feldspaths et autres minéraux accessoires. Les parois de la fissure sont composées de près de 20 % pds de SiO_2. La cartographie de Na_2O montre qu'il est présent uniquement dans les plagioclases sur la partie haute de l'image. Les zones les plus concentrées en Na_2O sont également les plus concentrées en SiO_2. Al_2O_3 est présent partout sauf dans les quartz. Les parois de la fissure contiennent près de 10 % pds de Al_2O_3. Les plus fortes concentrations en Al_2O_3, de 40 % pds environ, dans la partie supérieure de l'image correspondent à des zones où il n'y a pas de Na_2O. La comparaison avec la cartographie de K_2O montre que ces concentrations en Al_2O_3 sont associées à des concentrations en K_2O indiquant des biotites incluses dans le plagioclase du haut de l'image. Il n'y a pas ou très peu, < 0,5 % pds, de K_2O dans la couverture de la fissure. Dans les biotites la concentration en K_2O, de 13 % pds environ, est inférieure à celles des feldspaths potassiques, de 20 % pds en moyenne. Le fer total est assimilé à FeO dans ces cartographies, FeO est présent dans les biotites et compose pour moitié le dépôt sur les parois de la fissure, avec des concentrations jusqu'à 50 % pds. Entre les grains de plagioclases feldspaths et micas sur la partie gauche de l'image une veine de concentration du fer en forme de « U » est visible. MgO est faiblement concentré sur les parois de la fissure, autour de 1 % pds, il est concentré jusqu'à 2,5 % pds dans les biotites. CaO est faiblement concentré, autour de 1 % pds et principalement associé aux plagioclases. P_2O_5 et UO_2 montrent les mêmes zones de concentrations préférentielles, il s'agit des parois de la fissure et de la veine en forme de « U » dans lesquels une concentration importante en FeO est mesurée. Enfin TiO_2 est diffus dans les biotites et se concentre ponctuellement dans les grains micrométriques de rutile.

Le dépôt d'oxyhydroxyde de fer, H0 ou B illuvial, au-dessus de l'horizon B supérieur a également fait l'objet d'une cartographie WDS (Figure 92). Le coin supérieur droit est composé de minéraux primaires feldspath et quartz. SiO_2, Al_2O_3, K_2O et MgO sont principalement concentrés dans cette zone. MgO est diffus dans le reste de l'image, avec des concentrations de 0,1 % pds. Le reste de l'image correspond à la phase amorphe orangée d'oxyhydroxyde de fer. Dans cette phase amorphe le fer est diffus, de 20 à 30 % pds de FeO, il se concentre dans des zones ovales, constituées de 60 % pds de FeO en moyenne. Les cartographies de P_2O_5 et de UO_2 montrent une parfaite correspondance des zones les plus concentrées avec les zones les plus concentrées en FeO. Ces zones les plus concentrées en P_2O_5, UO_2 et FeO contiennent jusqu'à 8 % pds de P_2O_5, 63 % pds de FeO et 3 % pds de UO_2. CaO est également présent dans cette zone, il est diffus avec des concentrations < 1 % pds.

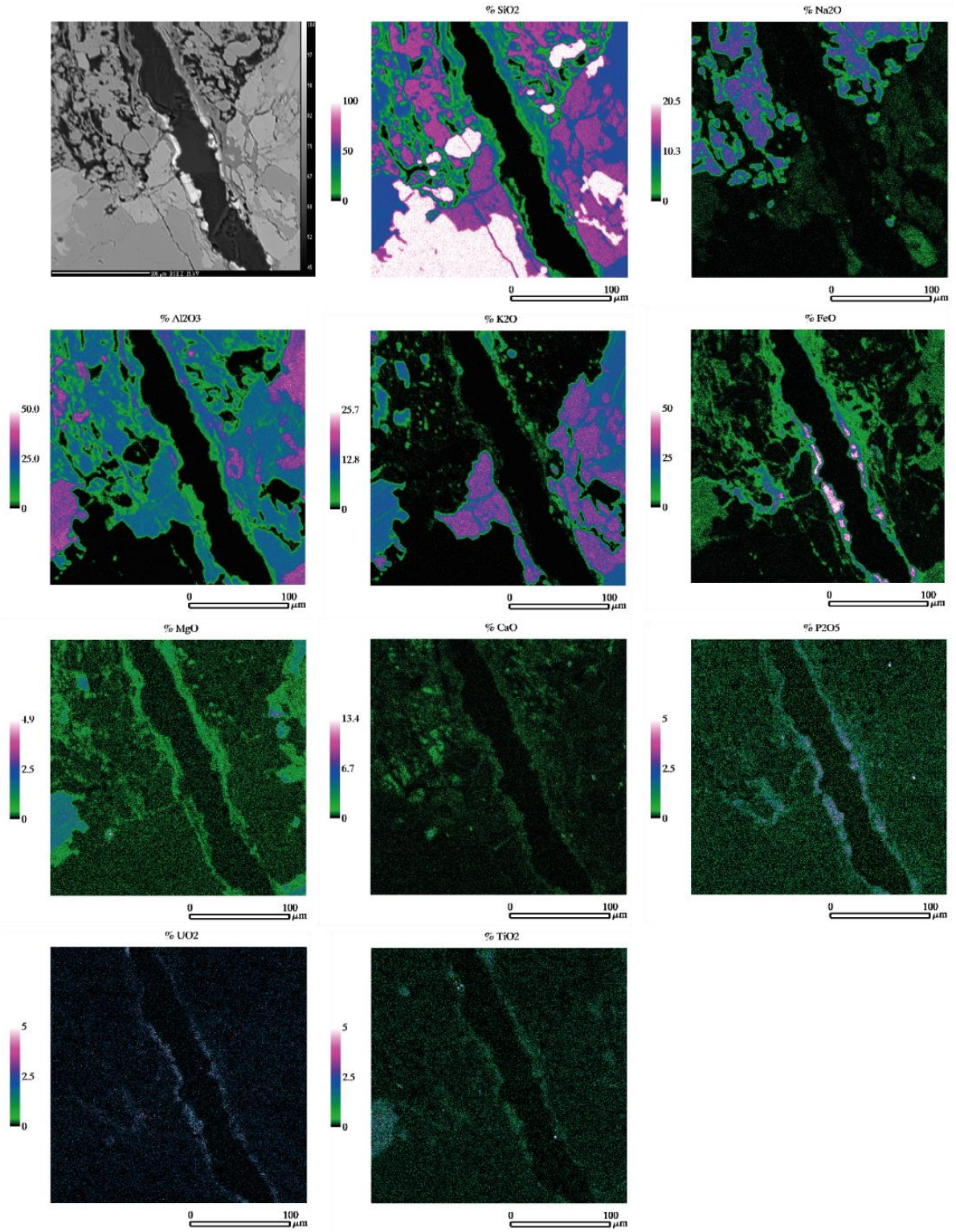


Figure 91 : Cartographie WDS d'une fissure dans un mica dans l'horizon H1. La première image est l'image BSE (BackScattered Electrons) traduisant un contraste de numéro atomique. Les concentrations sont représentées en % pds d'oxydes.

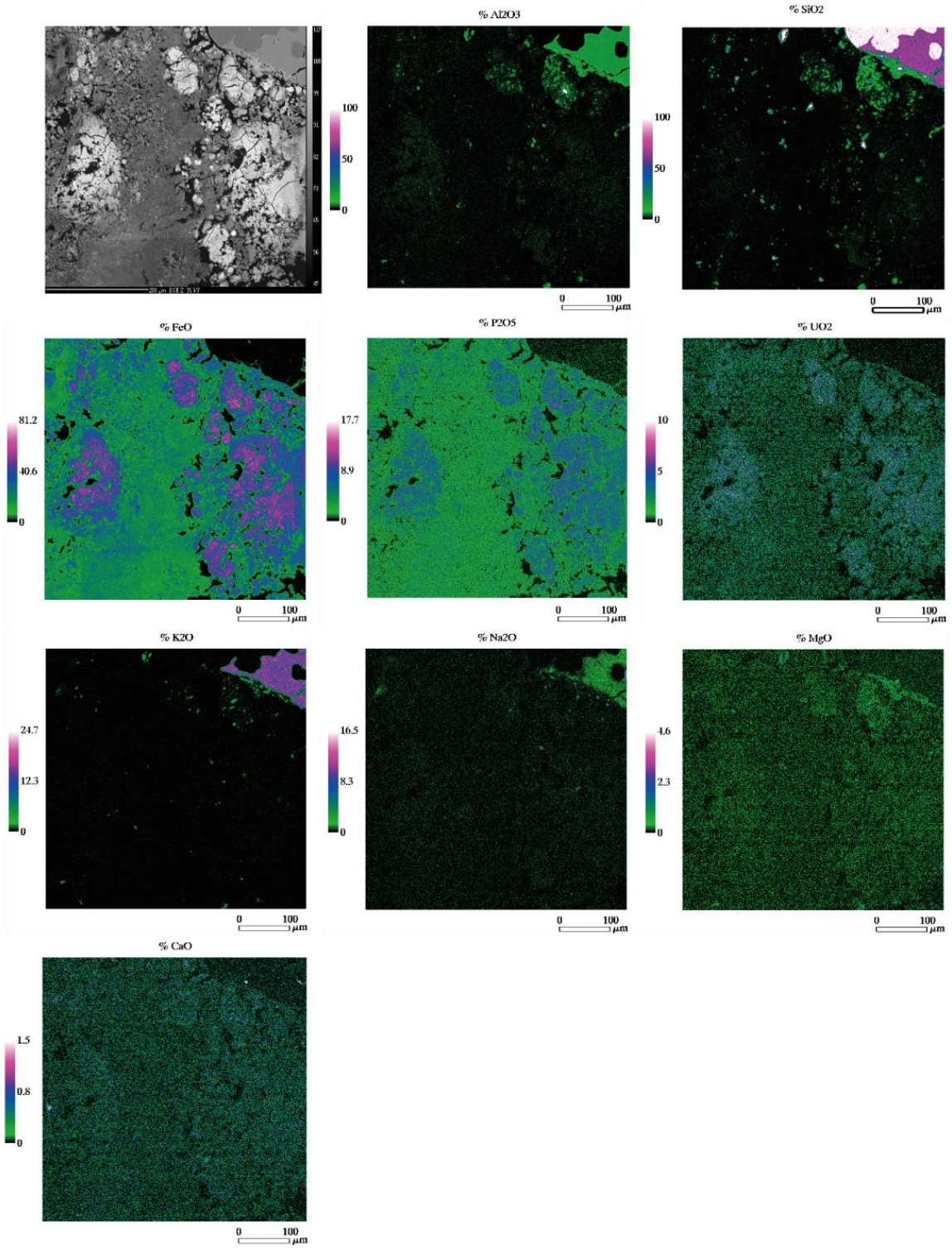


Figure 92 : Cartographie WDS de l'horizon H0, riche en oxyhydroxides de fer. La première image est l'image BSE. Les concentrations sont représentées en % pds d'oxydes.

6.2 Pény

Aucune lame mince n'a été faite à partir des échantillons des profils en profondeur de Pény, les observations micromorphologiques ci-dessous se concentrent sur les résultats d'analyses en microscopie électronique à balayage des morceaux de roches ou de dépôts sur filtres.

6.2.1 Le plateau de haut de verse

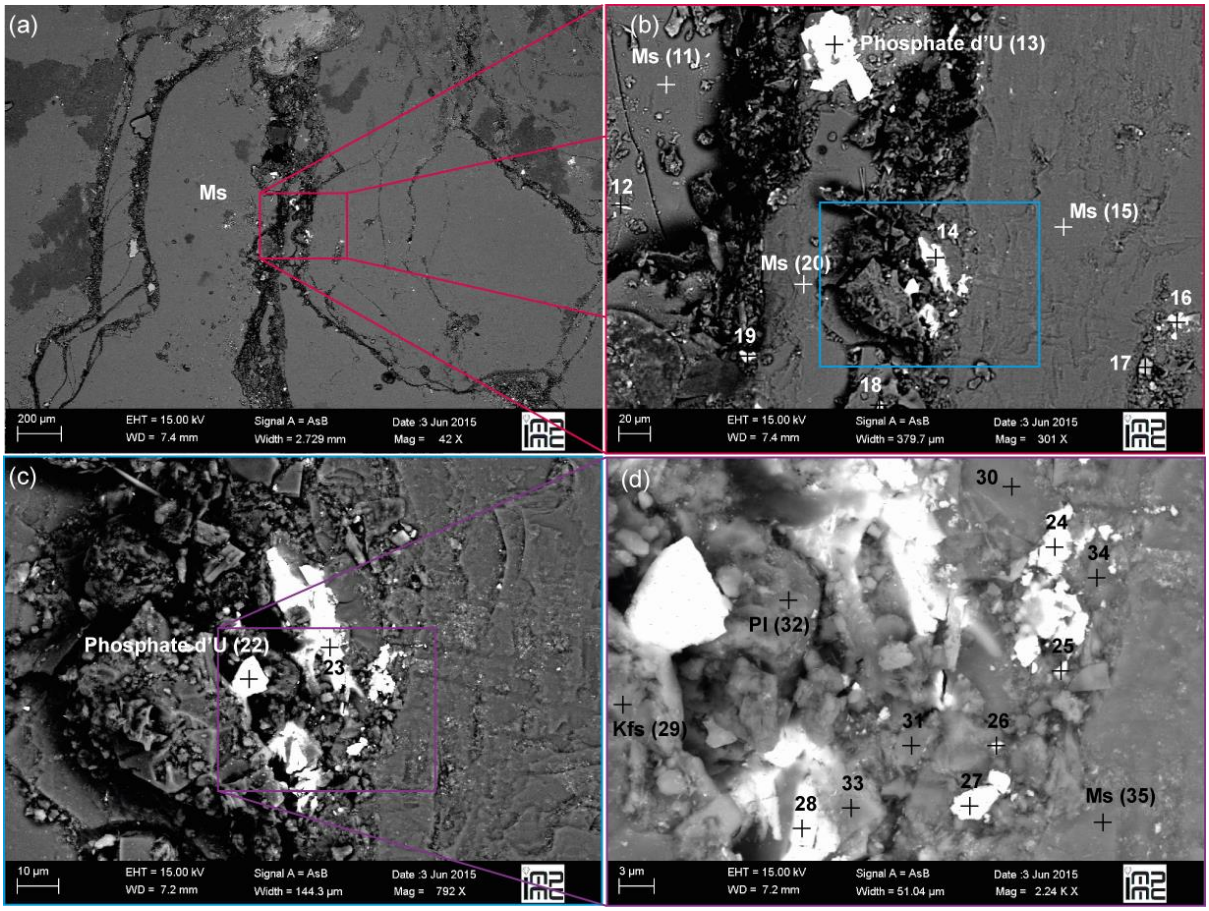


Figure 93 : Images MEB de l'échantillon PEN-04-A-03, granite rose très altéré, prélevé au fond de la tranchée A au sommet de Pény. Les images a,b, c et d sont des zooms successifs de la même zone. Les spectres correspondant sont en annexes 6.12, 6.13 et 6.14.

Au sein d'un granite rose très altérée au fond de la tranchée A, PEN-04-A-03, une muscovite millimétrique est affectée par des fissures (Figure 93a). Au sein des fissures les phosphates d'uranium sont nombreux, leur taille est comprise entre 1 et 20 µm (Figure 93b et c). La forme des phosphates d'uranium n'est pas bien définie. Les feldspaths, plagioclases et potassiques, sont affectés par des figures de dissolution (Figure 93d).

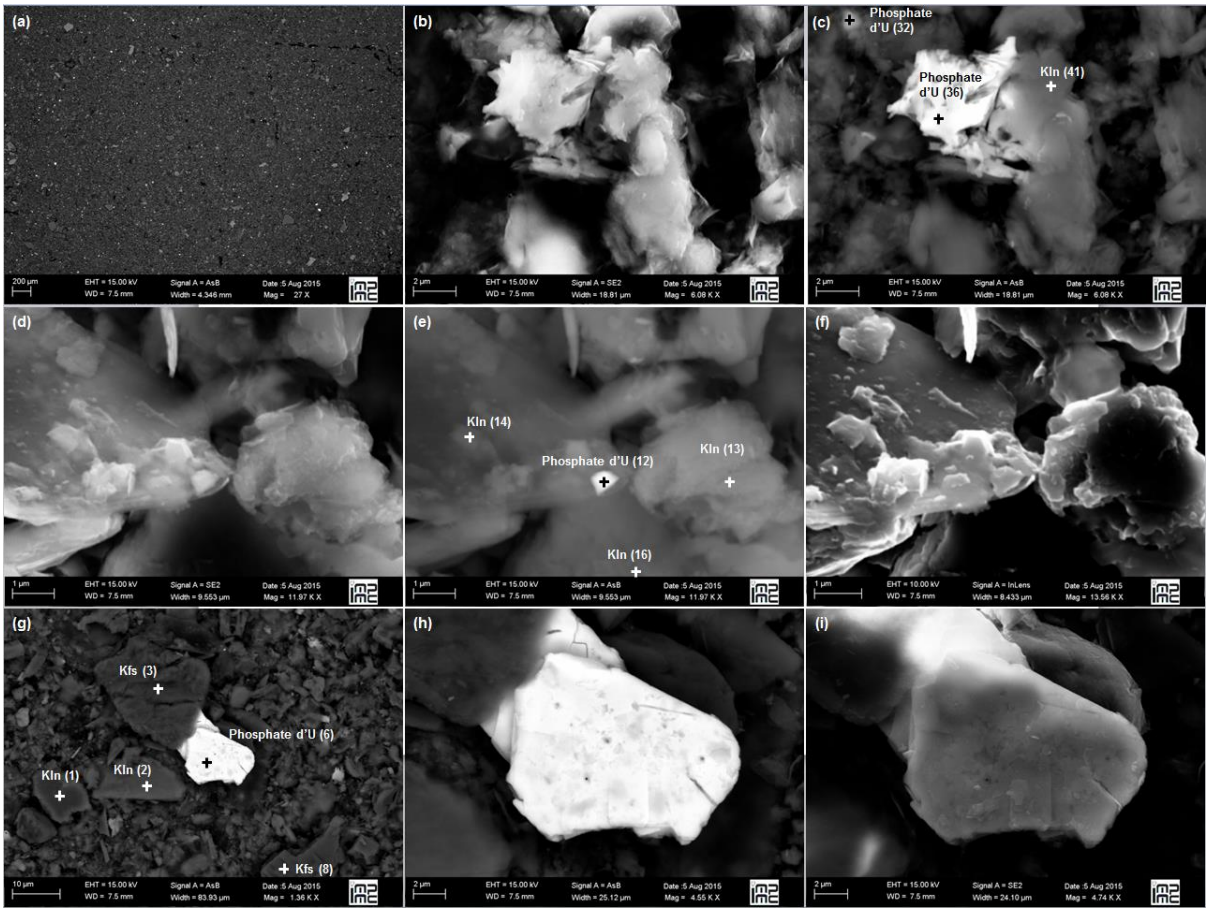


Figure 94 : Images MEB de l'échantillon PEN-04-A-07. Les spectres EDS des points d'analyses sont disponible Annexe 6.15. Les points noirs à la surface du phosphate d'uranium, images h et i, correspondent aux marques laissées par le faisceau après analyses EDS.

L'arène PEN-04-A-07, représentative d'un horizon B/C, est l'objet d'une observation par dépôt sur filtre à 0,2 µm, une vue d'ensemble de l'échantillon (Figure 94a) révèle de nombreuses particules micrométriques riches en éléments lourds tel que l'uranium, le fer ou le titane. Le grossissement de ces particules révèle une majorité de phosphate d'U très petits, micrométriques (Figure 94c) à nanométriques (Figure 94e). Le phosphate d'U le plus gros, mesure quelques micromètres (Figure 94g, h et i, **Annexe 6.15** pt 6). Les spectres EDS des kaolinites (**Annexe 6.15**, pts 1 et 2) contiennent des pics intenses d'aluminium et de silicium et de très faibles pics de Fe ou Fe, Mg, et K. Les feldspaths potassiques et la kaolinite observés sont de taille micrométrique.

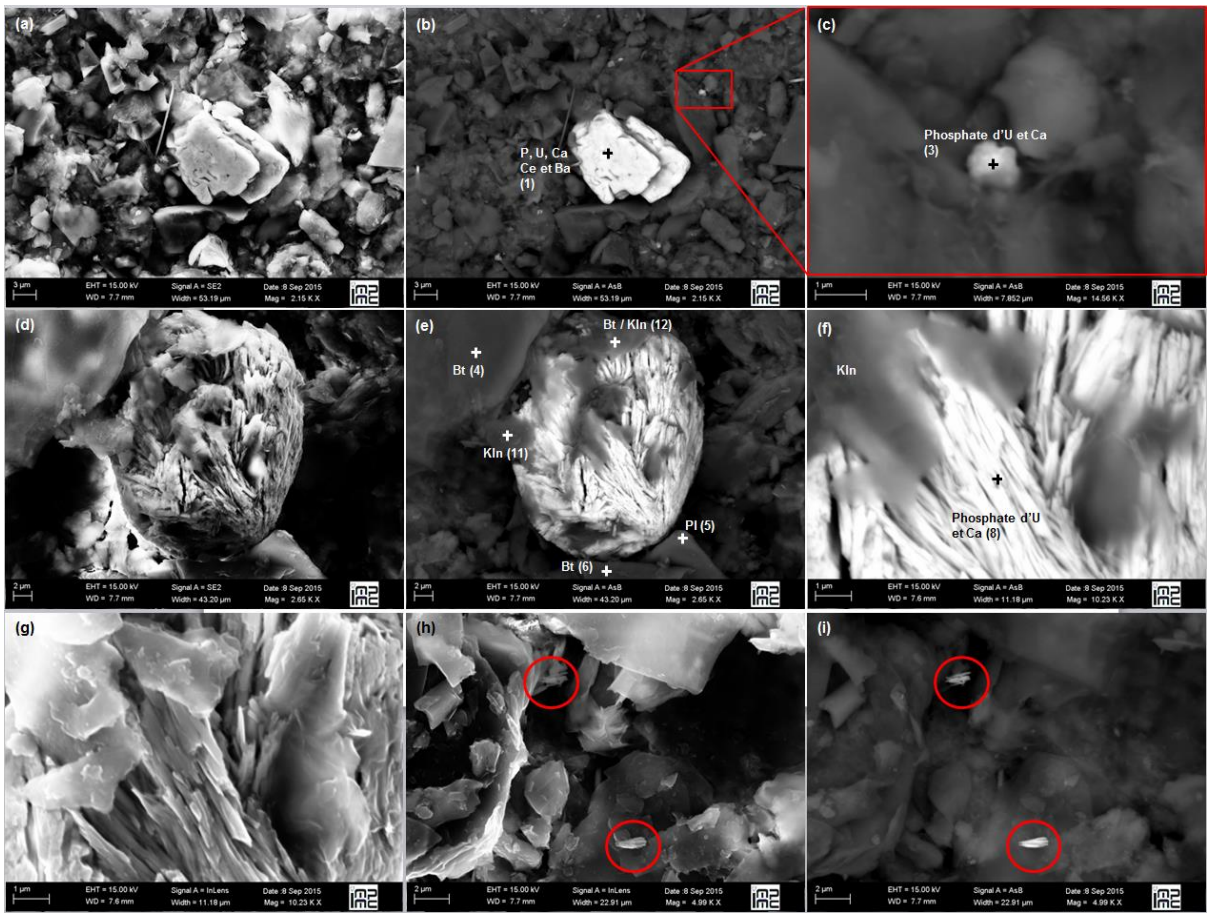


Figure 95 : Images MEB de l'échantillon PEN-04-A-10. Les spectres EDS des points d'analyses sont disponible Annexe 6.16

L'échantillon d'arène représentatif de l'horizon B/C, PEN-04-A-10, a fait l'objet d'un dépôt sur filtre à 0,2 µm, il contient des minéraux primaires, plagioclases, biotites et muscovites, de quelques micromètres à une centaine de micromètres, des monazites riches en uranium ainsi que des phases uranifères secondaires de 100 nm à 10 µm, phosphates d'U, accompagné d'un faible signal de Ca (**Annexe 6.16,** pts 3, 8, 11 et 12). Un de ces phosphates d'U contient en traces les éléments Ca Ba et Ce Figure 95b, **Annexe 16,** pt 1). Des biotites intègres et lisses sont observées, de la kaolinite est présente en périphérie de l'une de ces biotites, de quelques micromètres dans la diagonale, (Figure 95d et e). Sur la biotite au point 6 un faible signal d'U est visible (**Annexe 6.16,** pt 6), ce signal pourrait être expliqué par la présence de phosphate d'U à moins de 2 µm de distance. Le spectre EDS de cette kaolinite (**Annexe 6.16**, pt 11), micrométrique, montre de très faibles pics de Fe, Mg, K ainsi que des pics de P, Ca et U, probablement dus au phosphate d'uranium à proximité. Parmi les phosphates d'uranium un spécimen de 10 µm dans la diagonale, est observé, il est fibreux, dans la matrice environnante ces petites fibres micrométriques sont retrouvées (Figure 95h et i).

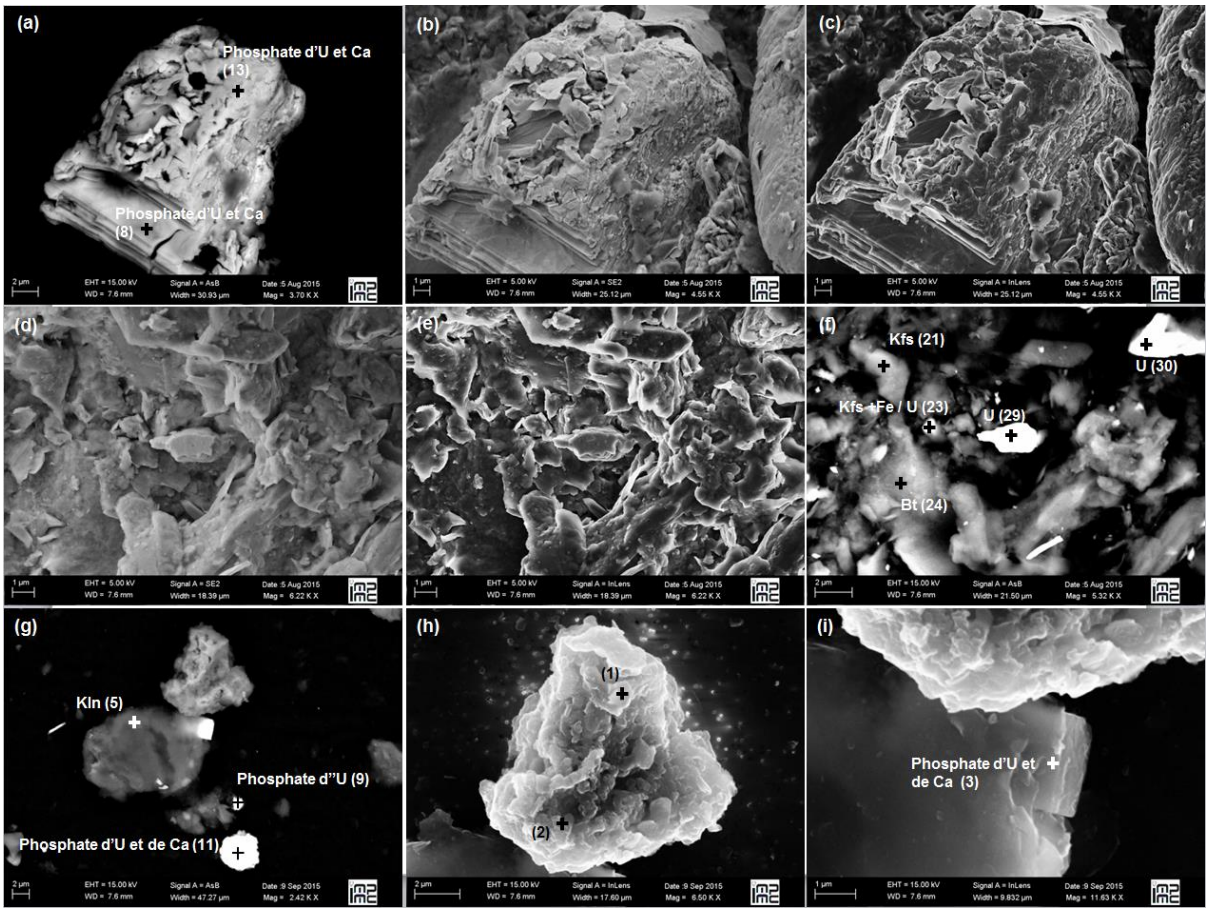


Figure 96 : Images MEB de l'échantillon PEN-04-A-29. Les spectres EDS des points d'analyses sont disponible Annexe 6.17.

L'échantillon d'arène représentatif de l'horizon C, PEN-04-A-29, est observé après les dépôts sur filtre à 0,2 µm. Un phosphate de calcium et d'uranium se démarque du reste de la matrice, il mesure 20 µm dans la diagonale, il est épais de 10 µm, sa structure ressemble à un empilement de feuillets, la surface est affectée par des figures de dissolution et la composition chimique est homogène. Les spectres EDS montrent un pic intense en uranium et en oxygène, ainsi qu'un pic de phosphore et de calcium, les pics Al et Si sont secondaires (Figure 96a, b et c, **Annexe 6.17,** pts 8 et 13). La majorité des minéraux observés, feldspaths, biotites, kaolinites, sont micrométriques et se regroupent sous forme d'agrégats hétérogènes, ils présentent tous des figures de dissolution et n'ont pas de structure cristalline bien définie (Figure 96c, d et e). Dans ces agrégats des minéraux uranifères micrométriques sont également présents. Le spectre EDS de ces minéraux uranifères montre la présence de Si, Al, de P, et de Ca. (**Annexe 6.17** pts 29 et 30). Sur le filtre à 0,1 µm un phosphate d'uranium et de calcium rectangulaire micrométrique est inclus dans une kaolinite, amorphe de 5 µm dans la diagonale (Figure 96g et i, **Annexe 6.18,** pt 3). Un minéral amorphe, micrométrique, dont le spectre EDS montre deux pics principaux Al et Fe et deux pics secondaires U et de P (**Annexe 6.18,** pts 1 et 2) se trouve à côté de cette kaolinite. Un autre phosphate d'U et Ca est visible, il n'a pas de forme cristalline particulière et le spectre EDS révèle la présence d'Al et Si. Un phosphate encore plus petit, 1 µm dans la diagonale se distingue des autres phosphates d'U de cet échantillon par l'absence de Ca, Al et Si par contre son visible dans le spectre EDS (Figure 96g, **Annexe 6.18,** pt 9).

6.2.2 La zone humide

Les dépôts sur filtre à 0,2 µm de l'échantillon PEN-TAR1-D, révèlent la présence de matière organique, de quartz et de feldspath potassique micrométriques (Figure 97a). De nombreuses pyrites cubiques, d'une centaine de nanomètres sont disséminées dans cet échantillon (Figure 97a et f). Un phosphate d'uranium micrométrique et mal cristallisé est observé, le spectre EDS de ce phosphate montre l'association avec Ca, S, Al et Si, des pics de Fe et de Mg, très faibles, sont également visibles (**Annexe 6.19**). Des pyrites sous forme de plaquettes et de baguettes forment un agrégat de 20 µm en diagonale. Autour de cet agrégat les pyrites cubiques micrométriques sont aussi nombreuses que dans le reste de l'échantillon (Figure 97f).

Les dépôts sur filtre à 0,2 µm du niveau profond le plus riche en uranium, PEN-TAR1-F, de la zone humide, contiennent de nombreuses pyrites micrométriques, les pyrites sont cubiques (Pt 5 de la Figure 97h) ou framboïdales (Figure 97i, **Annexe 6.19,** pt 6). Bien que ce niveau soit le plus riche en uranium aucun minéral uranifère n'a été observé.

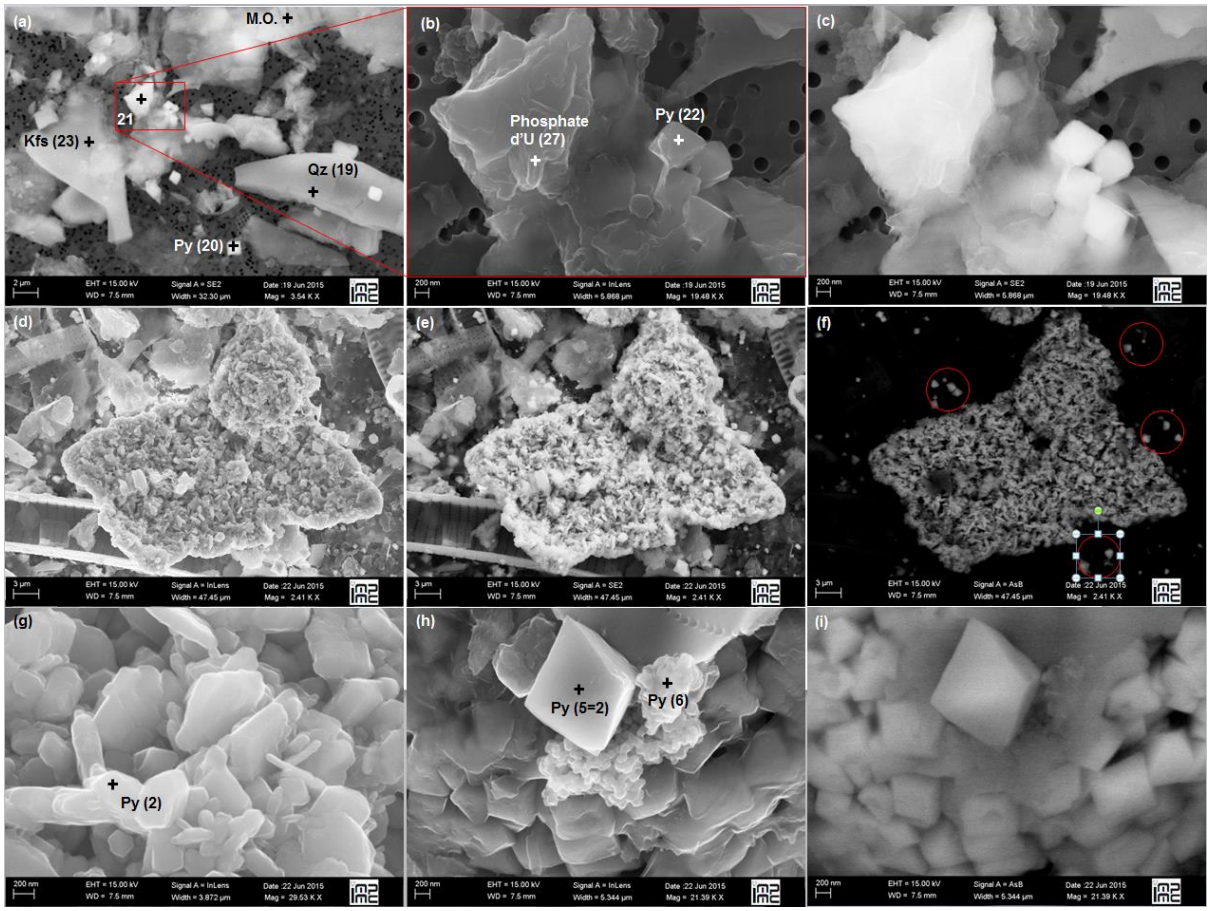


Figure 97 : Images MEB des échantillons de la zone humide PEN-TAR1-D et PEN-TAR1-F. Les spectres EDS des points d'analyses sont disponible Annexe 6.18.

Site	Localisation	Echantillon	Horizon	CIA	U (ppm)	Eléments associés à l'U	Morphologie	Minéral uranifère
Fanay Tranchée #2	Sommet	FAN-02-C1C	C	65	997	Si	Amorphe	Coffinite
						P	Pellicule de suface	Uranyl-phosphate
		FAN-02-C4	Ah	71	2800	P	Amorphe	Uranyl-phosphate
						Th (Al) (S)	Amorphe	Variété d'uraninite $(U,Th)O_2$
Fanay Tranchée #3	Pied de verse	FAN-05-08	B	74	> 10000	Fe, P, Ca	Amorphe	
		FAN-05-07	B	69	431	Fe, P, Ca	Pas visible (minéral d'une centaine de nanomètre)	
						P, Ca	Pas visible (minéral d'une centaine de nanomètre)	Uranyl-phosphate
		FAN-05-04	B	65	78	-	-	-
		FAN-05-03	B	69	412	Al, Fe	Pas visible (minéral d'une centaine de nanomètre)	
Pény Tranchée A	Sommet	PEN-04-A-03	C	68	486	P	Amorphe	Uranyl-phosphate
		PEN-04-A-07	B/C	68	701	P	Amorphe	Uranyl-phosphate
		PEN-04-A-10	B/C	63	1155	P, Ca	Fibreuse ou non définie	Ca-Autunite
						P, Ca, Ce, Ba	Polyhèdre non réguler	Association uranocircite et ningyoite ou sorption U, Ce, Ba sur autunite altérée
		PEN-04-A-29	C	64	1315	P	Pas visible (minéral d'une centaine de nanomètre)	Uranyl-phosphate
						P, Ca	Pseudo cubique	Ca-Autunite
						Al, Fe (P)	Agrégat granuleux	Alumogoethite
Pény Zone humide	Pied de verse	PEN-TAR1-D	B	70	2050	P, Ca (S)	Amorphe	
		PEN-TAR1-F	B	67	8590	-	-	-

Tableau 23 : Récapitulatif des phases uranifères observes et des hypothèses de minéraux correspondants dans les échantillons riches en uranium observés au MEB.

Discussion

Etat d'altération et spécificités de l'altération météorique

Au sommet de la verse de Fanay seuls les blocs de granites ont été observés dans le profil de la tranchée #1. Les échantillons d'arènes peu concentrés en uranium n'ont pas été privilégiés pour les observations microscopiques. Dans tous les blocs, sauf le granite sans biotite FAN-02-D3A, la paragénèse initiale des granites à deux micas de Saint-Sylvestre est conservée. L'absence de biotite, mise en parallèle de la présence de séricites dans les plagioclases de cet échantillon permettent d'en déduire qu'un épisode d'altération hydrothermale a affecté ce bloc avant sa mise en verse. Les séricites sont également présentes dans les plagioclases du bloc FAN-02-D5, du côté des gros grains, mais sont beaucoup moins développées. Dans tous les échantillons les minéraux accessoires tels que la monazite, le zircon et des minéraux opaques, oxydes de fer et de titane, sont identifiés. La pétrologie permet de préciser la présence d'oxydes de fer formés par l'altération de la biotite et du feldspath, correspondant à une altération météorique secondaire, elle se manifeste par des veines rougeâtres entre les grains ou dans les craquelures, ou par la précipitation de minéraux opaques micrométriques dans les veines de circulation de fluides. D'après l'observation des lames les granites à grains fins, dont les joints sont plus nombreux, sont plus affectés par l'altération que les granites à gros grains. Ce contraste est d'autant plus visible dans l'échantillon FAN-02-D5 qui regroupe les deux faciès. Dans l'échantillon à gros grains, FAN-02-D7A, la biotite est lessivée, la localisation spécifique de l'altération dans les veines de circulation fluide, l'intégrité des feldspaths et l'altéromorphose des biotites en chlorite permettent de conclure à une altération météorique débutante de ce bloc de granite à gros grains. La dépendance du degré d'altération à la taille des grains dans les roches peut être mise en parallèle à l'altération accrue observée dans les lamprophyres discutée au **Chapitre 4**. L'espace intergranulaire plus important pour les grains plus petits, associé à une altération plus poussée, observé dans les lames minces, n'est pas sans rappeler, à l'échelle macroscopique, la surface spécifique plus importante des blocs de la verse à stériles, par rapport à un massif granitique compact.

Au sommet de la verse de Fanay dans la tranchée #2 la pétrologie des échantillons du profil montre des disparités dans l'altération des échantillons. Dans la roche de surface les nombreux minéraux argileux, les précipités d'oxydes de fer entre les minéraux primaires et la morphologie du quartz fragmenté suggérent une compression qui permet de confirmer l'épisode d'altération hydrothermale avant la mise en verse, discuté au **Chapitre 4**. La morphologie des jarosites en rosaces micrométriques bien définies indique qu'il s'agit du produit de l'altération météorique des pyrites. La maturité du sol sous la verse est importante, les minéraux primaires y sont rares, bien que certains grains centimétriques conservent la paragenèse initiale du granite de Saint-Sylvestre. Ce technosol très mature n'est pas formé par l'altération de la verse à stériles mais peut en être affecté dans l'évolution des processus pédogénètique. La conservation des grains millimétrique résiduels s'explique par l'origine allochtone de ces grains par rapport au reste du sol. Enfin dans le bloc prélevé en profondeur du technosol l'altération primaire a affecté de façon très intense une veine, visible à l'œil nu, dans la lame. Cette veine composée essentiellement de quartz, de minéraux argileux et de quelques feldspaths, contraste avec la paragenèse initiale du granite de Saint-Sylvestre, conservée et observée autour.

Au pied de la verse de Fanay Les observations dans le profil de paléosol technique révèlent des blocs altérés de même granulométrie. Le profil est homogène dans les degrés d'altération des horizons B, supérieur et inférieur. Contrairement au technosol de la tranchée #2 les horizons B de ce profil contiennent de nombreuses biotites résiduelles intègres.

Les mesures EDS et WDS sur les biotites montrent que les éléments Mg, Fe et K sont lessivés, la composition chimique de la biotite évolue vers celle de la kaolinite contenant seulement Al et Si, dans les échantillons de roches FAN-02-C1C, FAN-05-04 et de l'horizon B, FAN-05-07. Les mesures sur les plagioclases montrent le lessivage de Na et Si, par contre les muscovites évoluent très peu. Le lessivage des minéraux primaires se fait par des processus chimiques similaires pour les échantillons ayant subi une altération hydrothermale, FAN-02-C1C, et les échantillons principalement affecté par l'altération météorique, FAN-05-04.

Les échantillons affectés par l'altération hydrothermale dans le massif granitique se démarquent par les produits d'altération des minéraux primaires caractéristiques de l'altération hydrothermale, comme les pyrites qui s'altèrent en jarosite ou les calcites dissoutes à l'origine de minéraux uranifères comme l'uranophane (cf. **Chapitre 4**)

La spécificité des échantillons affectés par une altération météorique avant la mise en verse est complexe à mettre en évidence dans des échantillons d'une tranchée très hétérogène comme la tranchée A de Pény par exemple. Les processus d'altération sont les mêmes, il n'y a pas de caractéristique propre à l'altération météorique de verse qui distinguerait ces processus de l'altération supergène du massif granitique. Par contre certains profils se démarquent par une altération intense, les technosols de la tranchée #2 et du site B de Fanay par exemple. Les technosols de la tranchée #2 contiennent très peu de minéraux primaires, les minéraux argileux résiduels mélangés aux oxydes de fer sont très homogènes. Dans le profil du site B de nombreux minéraux primaires sont encore visibles bien que de grandes plages de minéraux argileux et d'oxydes de fer se forment. La différence entre ces deux profils permet de mettre en évidence une altération météorique accrue dans le profil de technosol #2 par rapport au paléosol technique du site B.

Origine des minéraux porteurs d'uranium

Les seuls minéraux primaires uranifères observés sont les minéraux accessoires, monazites et zircons qui contiennent de l'uranium en traces, et ne sont pas altérés, et la coffinite observée dans l'échantillon de roche de surface FAN-02-C1C. Lors de l'altération de la coffinite un pourcentage faible, mais non négligeable, de phosphore est mesuré. Le phosphore n'est pas contenu dans la coffinite, il provient donc d'une source exogène comme par exemple les apatites marquées de figures de dissolution dans cet échantillon. La présence du phosphore dans les phases uranifères primaires aux premiers stades de l'altération montre la forte affinité du phosphore et de l'uranium dans les conditions de pH et de température de la verse à stériles.

Les compositions des minéraux uranifères observés dans les échantillons étudiés sont récapitulés dans le Tableau 23, avec l'horizon correspondant, le CIA, la concentration en U, la morphologie de la phase uranifère et le minéral correspondant. En l'absence d'une analyse cristallographique pointue la nature des minéraux uranifère est discutable étant donné l'échelle nanométrique à micrométrique des minéraux. La spéciation de l'uranium est discuté en fonction de l'intensité du pic d'oxygène observé dans les spectres EDS, généralement en association avec le phosphore le pic de l'oxygène est important et l'U est supposé être sous sa forme oxydée d'ions uranyle UO_2^{2+}.

Au sommet de Fanay la roche de surface FAN-02-C1C contient des uranyle-phosphates, déjà observés au **Chapitre 4**. L'horizon humifère Ah, échantillon FAN-02-C4, contient deux types de phases, une composée de P avec un pic en oxygène important, comme pour l'échantillon FAN-02-C1C on suppose qu'il s'agit d'un uranyle-phosphate secondaire. La seconde est composée de Th et U, l'oxygène est très faible dans cette phase, on suppose qu'il s'agit d'un type d'uraninite contenant de la thorite, observée en taille beaucoup plus importante dans des granites de la chaine varisque d'Allemagne notamment (Förster *et al.*, 1999).

Au pied de Fanay l'horizon B, riche en oxyhydroxyde de fer, FAN-05-08, ne présente pas d'agrégat d'U identifié, U, P, Fe et Ca sont diffus dans tous l'échantillon, en adéquation avec les expériences d'attaques des phases amorphes du **Chapitre 5** on peut affirmer que dans cet horizon l'uranium est sorbé à la ferrihydrite. La forte affinité de l'uranium pour la ferrihydrite est évoquée au **Chapitre 4,** pour les échantillons de surface, elle est connue par ailleurs et exposée par de nombreux auteurs (Waite *et al.*, 1994; Payne *et al.*, 1996; Reich *et al.*, 1998).

Dans l'horizon B du profil de paléosol technique ce sont des uranyle-phosphates qui sont majoritairement observés, produits secondaires de l'altération météorique. Dans la roche et son auréole d'altération les phases d'uranium sont beaucoup plus rares, on remarquera que les concentrations d'uranium de l'échantillon total sont également plus faibles. Une phase nanométrique associe Al, Fe et U, près d'un quartz, qui explique le pic intense de Si dans le spectre EDS du point 48. Une explication possible à cette association serait la formation de gibbsite (γ-$Al(OH)_3$) associée à la ferrihydrite, qui ont toutes les deux des capacités de sorption importantes pour l'uranium. L'affinité de l'U pour la gibbsite est démontrée par des expériences de laboratoire dans une gamme de pH de 5 à 10 (Baumann *et al.*, 2005; Hattori *et al.*, 2009).

Au sommet du site de Pény, dans la tranchée A, les horizons sont principalement de type C ou B/C. Dans l'horizon C représenté par PEN-04-A-03 et B/C représenté par PEN-04-A-07, le seul type de minéral uranifère présent est l'uranyle-phosphate secondaire. Dans l'horizon B/C, PEN-

04-A-10, un phosphate particulier est composé de P et d'U principalement avec en moindre intensité les éléments Ca, Ce, et Ba. Aucun minéral uranifère ne contient tous ces éléments. On suppose qu'il s'agit d'une structure intermédiaire entre l'uranocircite, $Ba(UO_2)2(PO_4)2\ 10H_2O$, un minéral du groupe des autunites, et la ningyoite, $(U,Ca,Ce)_2(PO_4)_2\ 1\text{-}2H_2O$. L'uranocircite est un produit d'altération contenant $^{[8]}U^{6+}$, la forme oxydée de l'uranium, alors que la ningyoite est un uranyle-phosphate, sous sa forme réduite. Cette association est improbable, étant donné la faible taille du minéral, les conditions redox à l'échelle micrométrique sont homogènes. Un autre minéral contenant de l'U et du Cérium est la Françoisite-(Ce), produit de l'altération supergène, il reconcentre le Ce provenant de l'altération de monazite et d'allanite. Ici les monazites ne sont pas altérées et nous n'avons pas observé d'allanite. En l'absence de caractérisation plus précise de la cristallographie il est impossible de conclure sur la nature de cette phase. Cet échantillon contient également de l'U accompagné de Ca et P, il s'agit très probablement de Ca-autunite secondaire, sa structure en lamelles est caractéristique de ce minéral, de plus le pic EDS de l'oxygène est fort et il est regroupé avec la kaolinite, produit de l'altération météorique. Enfin l'horizon C représenté par PEN-04-A-29, contient une possible association de gibbsite et ferrihydrite, comme dans l'échantillon de roche du paléosol technique de Fanay, mais beaucoup plus développée, dont la forme n'est pas bien définie. Le mélange gibbsite- ferrihydrite est associée au phosphore et à l'uranium, étant donnée sa faible taille il s'agit d'un produit d'altération météorique. Cet échantillon contient également des uranyle-phosphates nanométriques et une Ca-autunite micrométrique.

Dans la zone humide de Pény, les pyrites micrométriques sont dominantes attestant de l'état réduit des horizons holorganiques de la zone humide. De nombreux résidus micrométriques de matière organique sont également présents. Les phases uranifères par contre sont très rares. Dans l'échantillon le plus profond et le plus roche en uranium, avec plus de 8000 ppm aucune phase uranifère n'a pu être identifiée. Pour ces échantillons l'hypothèse principale est le piégeage de l'uranium par la matière organique par des processus de sorption. Etant donné l'environnement fortement réducteur l'uranium est très probablement sous forme $^{[8]}U^{4+}$ (Wang *et al.*, 2013; Bordelet, 2014). Les observations faites par deux études sur une tourbière sur le site de Fanay, comparable à la zone humide de Pény, ont conclu au piégeage de l'$^{[8]}U^{4+}$ par des nano-uraninites, stables en milieu réducteur, et la formation de colloïdes d'$^{[8]}U^{4+}$ associés à la matière organique.

Des expériences en laboratoire combinant HPO_4^{2-}, $^{[8]}U^{6+}$ et Ca^{2+} ont montrées que la précipitation de chernikovite était 1,4 fois plus importante en présence de Ca qu'en son absence(Fanizza *et al.*, 2013), bien que la chernikovite ne contiennent pas de Ca. Le type de phosphate attendu à l'équilibre thermodynamique est Ca-autunite, étant donné l'échelle de temps réduite, de quelques semaines, des expériences en laboratoire, il est permis de supposer que sur une durée plus longue de quelques dizaines d'année, comme dans la verse à stériles, les minéraux uranifères initiaux évoluent vers des formes plus stables comme Ca-autunite. De plus les Ca-autunites supposées sont généralement micrométriques alors que les uranyle-phosphates sont nanométriques, cela va dans le sens de l'incorporation de Ca lors de la croissance des phosphates. Dans l'échantillon de surface MAC-08-01 les uranyle-phosphates précipitent à la surface d'apatite en cours de dissolution aussi il est possible que certains minéraux micrométriques d'uranyle-phosphates soient en fait des apatites recouverte d'une pellicule d'uranyle-phosphate.

Dans quasiment tous les échantillons les phosphates d'uranium sont observés, l'origine du phosphore est très probablement l'apatite, sensible à l'altération météorique comme on

l'observe dans les échantillons de roches FAN-02-C1C et FAN-05-04. L'uranium provient de phases primaires, coffinite et uraninite observées rarement mais présentes dans certains échantillons et sous forme altérées, contrairement aux uraninites exposées dans la littérature de plusieurs centaines de micromètres dans les granites uranifères et servant généralement à la datation (Bowles, 1990; Förster *et al.*, 1999; Kempe, 2003) .

Discussion et Conclusion générales

Depuis plus de 50 ans l'exploitation de l'uranium en France a créé près de 163 Mt de stériles. Pour pratiquement la moitié de la production l'uranium est encore extrait dans le monde par les mêmes techniques d'extraction, par travaux miniers souterrains ou mines à ciel ouvertes, à l'origine des quantités importantes de stériles miniers. L'objectif de cette thèse était de répondre aux questions environnementales soulevées par l'altération météorique de la verse à stériles et la mobilité de l'uranium. La complémentarité des méthodes de caractérisations multi-échelle a permis d'observer l'altération sur le terrain et de la relier à des processus d'altération géochimique avec le lessivage préférentiel de certains éléments, une signature minéralogique propre et des mécanismes de piégeage de l'uranium particulier. Les observations aux différentes échelles sont synthétisées ici sous forme de réponses aux questions soulevées dans l'introduction.

Les verses à stériles sont-elles des objets stables dans le temps ?

Non les verses à stériles ne sont pas des objets figés dans le temps. Après 50 ans de mise en verse les échantillons de surface mettent en évidence l'altération débutante des granites mis en verse :

A l'échelle macroscopique par la formation d'arènes granitiques et de protosols, cette formation et la transition des horizons A à C dans le régosol, spécifiquement liée au développement de la végétation est la preuve d'une altération secondaire. En profondeur l'altération météorique secondaire est plus complexe à mettre en évidence car les processus de lessivage sont similaires pour une altération météorique primaire ou secondaire. Les minéraux les plus sensibles à l'altération sont les biotites et les plagioclases comme attendus (White et Brantley, 2003). Cependant la continuité pseudo-horizontale d'horizons de type B en profondeur de la tranchée A de Pény par exemple, ou à l'interface entre la couche de stériles et le paléosol au pied de Fanay, attestent d'un phénomène de lessivage et de reconcentration en profondeur des produits de l'altération, minéraux argileux et oxyhydroxydes de fer. Les produits secondaires observés comprennent la gibbsite, la gœthite, la kaolinite et les

oxyhydroxydes de fer amorphes, ces produits sont les mêmes que ceux observés dans l'expérience de laboratoire d'altération du granite menée par le CSIS de l'université de Tokyo (Takaya, 2014) dans des conditions de pH faiblement acide, à température ambiante, conditions très similaires à celles dans la verse à stériles. En plus de ces minéraux la présence de jarosites est montrée par l'expérience dans la verse à stériles de Diavik (Smith *et al.*, 2013), après seulement un an de surveillance des éléments lessivés par la verse granitique. Les produits d'altération observés dans la verse à stériles granitique du Limousin sont typiques de l'altération météorique du granite à température ambiante et à pH entre 4 et 6.

A l'échelle microscopique on observe majoritairement la transformation de biotite en kaolinite, cependant les minéraux argileux sont complexes à identifier par la spectroscopie EDS et les méthodes de caractérisation minéralogique sur les échantillons totaux et les fractions argileuses sont plus fiables pour déterminer la variété des minéraux argileux dans ces échantillons : smectite, chlorite, kaolinite et minéraux interstratifiés. Généralement dans les roches les minéraux primaires sont bien conservés et les joints entre les grains sont compacts, mais déjà le plagioclase et la biotite sont marqués de figures de dissolution. Les dosages EDS à micro-échelle attestent du lessivage de Al, Mg, Na et K dans ces minéraux primaires. Les fissures sont les lieux privilégiés de reconcentration de produits d'altération comme les oxydes de fer et les minéraux argileux. Dans la zone humide en pied de verse les conditions réductrices sont à l'origine de la cristallisation de nombreuses pyrites nanométriques à micrométriques. Les résidus de matières organiques sont également très nombreux.

Les verses à stériles contiennent-elles de l'uranium, sous quelle forme et quelle est sa mobilité ?

Les échantillons de la verse à stériles contiennent de l'uranium en concentrations très variables. La concentration de l'uranium dépend de la concentration initiale dans la roche mère ainsi que du type d'échantillon analysé. Dans les horizons C de saprolite ou les blocs de granites l'U est généralement compris entre 10 à 100 ppm, il est parfois compris dans les limites de la teneur de coupure de 100 à 300 ppm. Dans les horizons B illuviaux et les fractions argileuses les concentrations en uranium peuvent dépasser 10 000 ppm. L'uranium n'est pas visible à l'échelle macroscopique, cependant l'échantillonnage guidé par SPP2 a permis de s'orienter vers des échantillons ou des profils particulièrement riches en uranium. Les dosages des concentrations d'U dans les échantillons totaux et les séparations granulométriques ont montré que l'U a tendance à s'enrichir avec l'intensité de l'altération. Les observations à micro-échelle ont permis d'identifier trois types de phases porteuses d'uranium, les minéraux primaires résiduels, les minéraux secondaires et l'uranium dans la fraction argileuse :

Les principaux minéraux primaires résiduels sont les minéraux accessoires réfractaires de type zircons et monazites qui contiennent des traces d'uranium. Les autres minéraux uranifères primaires ne sont identifiés que dans un échantillon de roche riche en U et sont en cours d'altération. Ils peuvent être considérés comme de potentielles sources d'uranium. Il s'agit de l'uraninite (nanométrique, piégée dans de la pyrite et plus rarement micrométrique enchâssées dans des grains de quartz) et la coffinite (mesurant une dizaine de micromètre enchâssée dans une matrice de quartz). La monazite, le zircon et l'uraninite sont des minéraux primaires liés à la mise en place du massif granitique ; la coffinite et les sulfures sont identifiés

comme des témoins de la minéralisation hydrothermale du massif granitique de Saint-Sylvestre (Leroy, 1978). Les sulfures sont mentionnés ici car c'est dans la pyrite que les nano-uraninites ont été identifiées dans la verse à stériles de Fanay. Une uraninite contenant du thorium, ou une thorite est également identifié dans un échantillon de l'horizon humifère de la tranchée #2 de Fanay. Ces minéraux uranifères sont les mêmes que ceux rapportés dans l'étude du granite des Beiras, appartenant à la chaine hercynienne du Portugal (Cabral Pinto *et al.*, 2014). Tous ces minéraux contiennent l'U sous sa forme réduite $^{[8]}U^{4+}$, l'altération en cours et la très faible proportion de ces minéraux sont expliquées par les conditions oxydantes dominantes dans la verse à stériles.

Les minéraux uranifères secondaires sont des minéraux micrométriques à nanométriques, contenant l'uranium sous sa forme oxydée $^{[8]}U^{6+}$ dont la composition chimique est assimilée à celle de la schœpite dans un échantillon de granite de surface et à celle d'uranophane pour l'échantillon de surface affectée par une altération hydrothermale avec de la calcite. Les uranyles-phosphates, comme la chernikovite ($(H_3O)_2(UO_2)2(PO_4)_2 \bullet 6H_2O$) et la Ca-autunite, sont les plus répandus ils ont été identifiés dans tous les compartiments de la verse. Ces observations confirment la tendance observée par Jerden dans les différents sites granitiques de Coles Hill, dans lesquels la précipitation d'uranyle-phosphates est prédominante lors de l'altération de coffinite et d'uraninite (Jerden *et al.*, 2003; Jerden Jr et Sinha, 2003; Jerden et Sinha, 2006). Les études en laboratoire et les calculs d'équilibre thermodynamique confirment également la prédominance d'uranyle-phosphate de type autunite à pH légèrement acide comme dans la verse à stériles (Langmuir, 1978; Mehta *et al.*, 2016). Dans les horizons B du paléosol technique de la verse à stériles de Fanay, horizon B à l'interface avec la verse à stériles et l'horizon B en profondeur, l'uranium est associé aux oxyhydroxydes de fer, la ferrihydrite dans le niveau supérieur et l'association lépidocrocite-gœthite dans l'horizon profond. Aucun minéral uranifère n'est identifié mais l'uranium est supposé sorbé à la surface de ces oxyhydroxyde de fer, cependant l'incorporation de l'uranium dans des nano-gœthites, comme dans l'expérience de laboratoire de Mc Briarty (McBriarty *et al.*, 2017) ou de nano-phosphates n'est pas exclue. Le phosphore est connu pour être sorbé à la surface des oxyhydroxydes de fer, en présence d'uranium ils renforcent le phénomène de sorption et peuvent former des complexes ternaires U-Fe-P. Ces complexes ternaires peuvent être à l'origine de la cristallisation de phosphate d'U (Payne *et al.*, 1996; Singh *et al.*, 2012; Munasinghe *et al.*, 2015).

La fraction importante d'uranium dans les fractions argileuses des échantillons n'a pas pu être associé aux phénomènes de sorption sur les minéraux argileux, il s'agit soit de nano-phosphates d'uranium soit d'uranium piégé sur des oxyhydroxydes de fer, bien que peu nombreux ces oxyhydroxydes de fer ont une capacité de sorption importante.

La présence d'U sous forme de minéraux secondaires et son enrichissement dans les fractions argileuses des saprolites et des sols confirment la mobilité de l'uranium. En règle générale on remarque :

- Une augmentation de la concentration en U avec la diminution de la taille des grains analysés. Plus les grains sont petits plus la surface spécifique augmente, plus la capacité de sorption est grande. Cette observation va dans le sens d'une concentration en U dans la fraction fine par sorption sur des oxyhydroxydes de fer ou par précipitation d'uranyles-phosphates nano à micrométriques.
- Dans les profils les moins riches en U les tendances géochimiques montrent une corrélation entre la concentration en monazite et zircon et la concentration en U.

Profils dans lesquels l'enrichissement en U avec l'altération s'expliquerait par une concentration plus forte en minéraux accessoires et donc des processus d'altération mécanique à l'origine des variations de concentrations en U.

Ainsi, piégé dans les oxyhydroxydes de fer, ou les uranyle-phosphates l'uranium en milieu oxydant est immobile. La question se pose de connaitre son devenir sur le long terme. Si les oxyhydroxydes de fer dans lesquels il est piégé évoluent vers des formes plus stables, l'uranium restera-t-il piégé ou sera-t-il mis en solution ? Etant donné l'affinité du phosphore pour ces mélanges d'uranium et d'oxyhydroxydes de fer il se pose également la question de savoir, si l'uranium est mis en solution par l'évolution des oxyhydroxydes de fer, l'uranium sera-t-il préférentiellement incorporé dans des uranyle-phosphates, dans des oxydes de fer secondaires, ou sera-t-il sorbé à la surface des oxydes de fer ? Bien que les minéraux argileux de type smectite ne soient pas identifiés comme un piège de l'uranium dans la verse à stériles, leur présence favorise un scénario de sorption et donc stabilisation de l'uranium dans l'éventualité où il serait libéré des oxyhydroxydes de fer.

Perspectives générales de la thèse

Après avoir identifié les éléments clefs dans le contrôle du piégeage de l'uranium en milieu oxydant, il convient de mettre en place des expériences contrôlées en laboratoire. Ces expériences permettront de préciser les processus géochimiques de stabilisation, leur résistance dans la durée et la structure des pièges de l'uranium, les oxyhydroxydes de fer, en présence et en l'absence de phosphore.

Une première expérience consiste à précipiter de la ferrihydrite et de la lépidocrocite dans des conditions de température et de pH similaires à celles de la verse à stériles (Entre 0 et 25 °C, en conditions oxydantes et à pH légèrement acide entre 4 et 6), en présence d'uranium. Après un contrôle de la sorption de l'uranium par ces oxyhydroxydes de fer il est nécessaire d'observer ce qu'il advient de l'uranium lorsque ces oxyhydroxydes de fer évoluent vers des structures plus matures et ordonnées telle que l'hématite, la gœthite ou la maghémite (Schwertmann et Murad, 1983; Schwertmann *et al.*, 1999). Une expérience menée par l'équipe du Dr Shaw à l'université de Manchester (Marshall *et al.*, 2014) a montré la capacité de l'hématite à piéger jusqu'à 3000 ppm d'uranium dans sa structure cristalline. Une capacité de piégeage similaire de la gœthite est un sujet d'étude qu'il convient d'explorer afin de discuter de la stabilité des concentrations relativement importantes d'uranium sur le long terme dans ce type de profil. De nombreuses études ont déjà caractérisé la capacité de sorption de ces oxydes de fer, elles en précisent les sites préférentiels d'adsorption de l'uranium, les domaines de pH dans lesquels l'adsorption est la plus forte (Muskett *et al.*, 1998). Cependant la sorption initiale de l'uranium avant la cristallisation de la gœthite est capitale dans la détermination du devenir de l'uranium sur le long terme. Des données de terrain provenant d'échantillons de basalte montre qu'en fonction du processus de cristallisation de la gœthite la concentration en uranium est plus ou moins importante. Les concentrations les plus importantes sont associées à une cristallisation directe de la gœthite (Riffel *et al.*, 2016). Une expérience récente menée par le Pacific Northwest National Laboratory à l'université de Washington (McBriarty *et al.*, 2017) a montré que la synthèse de nano lépidocrocite et gœthite en condition réductrice permet d'incorporer l'U principalement dans la structure de la gœthite. Cette expérience est une première étape vers l'élaboration d'un modèle prédictif du comportement de l'uranium dans la ferrihydrite.

La présence importante du phosphore a été discutée dans ce manuscrit aussi il convient en parallèle des expériences de maturation des oxyhydroxides de fer purs de mener des expériences similaires en présence de phosphore. Il a été montré par de nombreux auteurs que le phosphore joue un rôle important dans le piégeage de l'uranium sous sa forme d'ion uranyle par des phénomènes de sorption ou de précipitation de phosphates d'uranium dans une gamme de pH légèrement acide (Sandino et Bruno, 1992; Payne *et al.*, 1996; Cheng *et al.*, 2004, 2007; Mehta *et al.*, 2014; Troyer *et al.*, 2016; Comarmond *et al.*, 2016). Dans le cas particulier des oxyhydroxydes de fer en présence de phosphore il est montré que dans les conditions de la verse des complexes ternaires se forment et stabilisent $^{[8]}U^{6+}$, la sorption est renforcée avec une concentration croissante de phosphore (Payne *et al.*, 1996; Cheng *et al.*, 2004). Le complexe ternaire proposé est confirmé par des expériences de spectroscopie (Bostick *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 2012). Néanmoins une étude statistique reste à faire afin de déterminer dans quelles proportions l'uranium est adsorbé, s'il évoluera préférentiellement vers la cristallisation de nanocristaux de phosphates d'uranium ou bien vers l'uranium piégé dans la structure des oxyhydroxydes de fer tel que la gœthite.

Il est également important d'envisager un second cas de figure selon lequel les conditions de pH, température et d'oxydo-réduction évolueraient au cours du temps afin de modéliser le comportement de l'uranium dans ces différents cas de figures.

Index

A

allochtone 79
altération primaire 78
altération secondaire 78
altérite 36
altéromorphe 231
anthroposol 77
arènes 78
auréole d'altération 67

B

Bellezane 73
bilan iso-élémentaire 181
boxwork 249
bruit de fond 64

C

Chemical Index of Alteration 182
coefficient de corrélation 179
coefficient de variation 178
collet 70
cutane 231

D

diagonale 80
DMC 31

E

écart-type 178
EG 138
épisyénite 30

F

Fanay 79
frais 84

G

granoclassement 24, 94

H

hercynien 29
holorganiques 89
homogène 191
horizon B 92
horizon C 92
HREE 211
Hyverneresse 69

I

illuvial 94
Incertitude 178
invariant 180
isotopes 25
ISR 22

L

lamprophyre 30, 69
lithochrome 76
Lombre 67
LREE 211

M

Margnac 73
matériau parent 180
MCO 22, 32, 67, 69
minerai 22, 32
MREE 211

N

néoformé 174

P

paléosol technique 24, 63
paragenèse 134
Pény 86
PNGMDR 22, 34
protosol 89

Q

quartier 63

R

régolithe 35
résiduel 241
résidus de traitement 32, 33
roche mère 180

S

saprock 36
saprolite 36, 76
Silord 71
sol colluvial 92
solum 36, 78
stériles 32
stériles de sélectivité 33, 64
stériles francs 33

T

technosol 77
teneur de coupure 33, 44, 46
TMS 22, 32, 69
traitement OGC 161

U

uranium appauvri 27

V

verse à stériles 22, 33
verse remaniée 33, 69
Vieilles Sagnes 73

Z

zone d'emprise minière 33, 67
zone humide 24, 45, 63

Bibliographie

Abd El-Naby, H. H. et Dawood, Y. H. (2008) Natural attenuation of uranium and formation of autunite at the expense of apatite within an oxidizing environment, south Eastern Desert of Egypt. Applied Geochemistry, vol. 23, n°12, p. 3741‑3755.

Abdelouas, A. (2006) Uranium mill tailings: geochemistry, mineralogy, and environmental impact. Elements, vol. 2, n°6, p. 335‑341.

Abdelouas, A., Lutze, W. et Nuttall, E. (1998) Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 34, n°4, p. 343–361.

Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C. et Calas, G. (1999) Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. Chemical Geology, n°158, p. 81‑103.

Amos, R. T., Blowes, D. W., Bailey, B. L., Sego, D. C., Smith, L. et Ritchie, A. I. M. (2015) Waste-rock hydrogeology and geochemistry. Applied Geochemistry, vol. 57, p. 140‑156.

Anderson, T. R. et Butler, A. R. (2017) A standard for design life and durability for engineered mine wastes structures. Journal of Cleaner Production, vol. 141, p. 67‑74.

AREVA (2004) Bilan décennal environnemental 1994-2003. Etablissement de Bessines.

AREVA (s.d.) L'extraction du minerai d'uranium naturel. http://www.areva.com/FR/activites-619/exploitation-extraire-le-minerai-d-uranium.html. AREVA.

Bailey, B. L., Blowes, D. W., Smith, L. et Sego, D. C. (2015) The Diavik Waste Rock Project: Geochemical and microbiological characterization of drainage from low-sulfide waste rock: Active zone field experiments. Applied Geochemistry.

Bailey, B. L., Blowes, D. W., Smith, L. et Sego, D. C. (2016) The Diavik Waste Rock Project: Geochemical and microbiological characterization of low sulfide content large-scale waste rock test piles. Applied Geochemistry, vol. 65, p. 54‑72.

Baize, D. (2016) Petit lexique de pédologie: Nouvelle édition augmentée. Quae.

Baize, D. et Jabiol, B. (1995) Guide pour la description des sols. Quae.

Banfield, J. F., Barker, W. W., Welch, S. A. et Taunton, A. (1999) Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 96, n°7, p. 3404–3411.

Barbier, J. et Ranchin, G. (1969) Influence de l'altération météorique sur l'uranium à l'état de traces dans le granite à deux micas de St-Sylvestre. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 33, p. 39‑47.

Barthelmy, D. (s.d.) Mineralogy Database http://www.webmineral.com/.

Baumann, N., Brendler, V., Arnold, T., Geipel, G. et Bernhard, G. (2005) Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Journal of Colloid and Interface Science, vol. 290, n°2, p. 318‑324.

Becquerel, A. H. (1896) Sur les propriétés différentes des radiations invisibles émises par les sels d'uranium, et du rayonnement de la paroi anticathodique d'un tube de Crookes. CR Acad. Sci. Paris, vol. 122, p. 762.

Begonha, A. et Braga, M. S. (2002) Weathering of the Oporto granite: geotechnical and physical properties. Catena, vol. 49, n°1, p. 57–76.

Blanc, J. (2009) Les mines et les mineurs français d'uranium de 1945 à 1975.

Boekhout, F., Gérard, M., Kanzari, A., Michel, A., Déjeant, A., Galoisy, L., Calas, G. et Descostes, M. (2015) Uranium migration and retention during weathering of a granitic waste rock pile. Applied Geochemistry, vol. 58, p. 123‑135.

Bonhomme, M. G., Baubron, J. et Jebrak, M. (1987) Minéralogie, géochimie, terres rares et âge K-Ar des argiles associées aux minéralisations filoniennes. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, vol. 65, n°3‑4, p. 321‑339.

Bordelet, G. (2014) Etude l'adsorption et de la désorption de 226RA (II) et 238U (VI) dans la matière organique de la tourbe, en contexte minier.

Bordelet, G., Beaucaire, C., Phrommavanh, V. et Descostes, M. (2013) Sorption Properties of Peat for U(VI) and 226Ra in U Mining Areas. Procedia Earth and Planetary Science, vol. 7, p. 85‑88.

Bostick, B. C., Fendorf, S., Barnett, M. O., Jardine, P. M. et Brooks, S. C. (2002) Uranyl surface complexes formed on subsurface media from DOE facilities. Soil Science Society of America Journal, vol. 66, n°1, p. 99–108.

Bowles, J. F. (1990) Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses. Chemical Geology, vol. 83, n°1, p. 47–53.

Braga, S., Paquet, H. et Begonha, A. (2002a) Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. Catena, vol. 49, n°1, p. 41–56.

Braga, S., Paquet, H. et Begonha, A. (2002b) Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. Catena, vol. 49, n°1, p. 41–56.

Braun, J.-J. (1991) Comportement géochimique et minéralogique des terres rares, du thorium et de l'uranium dans le profil latéritique d'Akongo (sud-ouest Cameroun).

Brindley, G. W. et Brown, G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical society.

Broska, I., Williams, C. T., Janák, M. et Nagy, G. (2005) Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. Lithos, vol. 82, n°1‑2, p. 71‑83.

Brown, G. E. et Calas, G. (2012) Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment. Geochemical Perspectives, vol. 1, n°4‑5, p. 483–484.

Brulhet, J., Gillieron, F., Hügi, T., Laversanne, J., Prato, R., Tedesco, C. et Ziegler, V. (1979) Gisement d'uranium dans le Permien d'Europe (France, Italie, Suisse). Uranium en Europe occidentale, Sciences De La Terre (Vol. 4).

Cabral Pinto, M. M. S., Silva, M. M. V. G. et Neiva, A. M. R. (2014) Release, Migration, Sorption and (re)precipitation of U During a Granite Alteration under Oxidizing Conditions. Procedia Earth and Planetary Science, vol. 8, p. 28‑32.

Cai, C., Dong, H., Li, H., Xiao, X., Ou, G. et Zhang, C. (2007) Mineralogical and geochemical evidence for coupled bacterial uranium mineralization and hydrocarbon oxidation in the Shashagetai deposit, NW China. Chemical Geology, vol. 236, n°1‑2, p. 167‑179.

Camus, H., Little, R., Acton, D., Agüero, A., Chambers, D., Chamney, L., Daroussin, J. L., Droppo, J., Ferry, C., Gnanapragasam, E. et others (1998) Long-term contaminant migration and impacts from uranium mill tailings. Journal of environmental radioactivity, vol. 42, n°2, p. 289–304.

Cathelineau, M. (1983) Potassic alteration in French hydrothermal uranium deposits. Mineralium Deposita, vol. 18, n°1, p. 89–97.

Cathelineau, M., Essarraj, S., El Jarray, A., Boiron, M. C., Cuney, M., Verges, C., Podor, R., NGuyen, C., Mustin, C., Meline, F. et Berthelin, J. (1993) Recherches sur les verses à stériles de Bertholène. I-Caractérisation des phases solides dans les minearis, stériles et boues. II- I dentification des paramètres controlant la libération des polluants et l'acidification des eaux. CREGU et CPB.

CEA (s.d.) Comissariat à l'Energie atomique site officiel, espace de culture scientifique.

Ceryan, S. (2015) New weathering indices for evaluating durability and weathering characterization of crystalline rock material: A case study from NE Turkey. Journal of African Earth Sciences, vol. 103, p. 54‑64.

Chatelin, Y. (1970) Introduction à la géochimie des altérations et des sols. Documentation IRD.

Chautard, C., Beaucaire, C., Gérard, M., Phrommavanh, V., Nos, J., Galoisy, L., Calas, G., Roy, R. et Descostes, M. (2017) Geochemical Characterization of U Tailings (Bois Noirs Limouzat, France). Procedia Earth and Planetary Science, vol. 17, p. 308‑311.

Chen, J., Blume, H.-P. et Beyer, L. (2000) Weathering of rocks induced by lichen colonization—a review. Catena, vol. 39, n°2, p. 121–146.

Cheng, T., Barnett, M. O., Roden, E. E. et Zhuang, J. (2004) Effects of Phosphate on Uranium(VI) Adsorption to Goethite-Coated Sand. Environmental Science & Technology, vol. 38, n°22, p. 6059‑6065.

Cheng, T., Barnett, M. O., Roden, E. E. et Zhuang, J. (2007) Reactive transport of uranium(VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: An experimental study. Chemosphere, vol. 68, n°7, p. 1218‑1223.

Chisholm-Brause, C., Conradson, S. D., Buscher, C., Eller, P. G. et Morris, D. E. (1994) Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 58, n°17, p. 3625‑3631.

Comarmond, M. J., Steudtner, R., Stockmann, M., Heim, K., Müller, K., Brendler, V., Payne, T. E. et Foerstendorf, H. (2016) The Sorption Processes of U(VI) onto SiO2 in the Presence of Phosphate: from Binary Surface Species to Precipitation. Environmental Science & Technology, vol. 50, n°21, p. 11610‑11618.

Cornell, R., Schneider, W. et Giovanoli, R. (1989) The transformation of ferrihydrite into lepidocrocite. Clay Minerals, vol. 24, n°3, p. 549‑553.

CRPG (s.d.) Geostandards. http://helium.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/geostandards.html.

Cumberland, S. A., Douglas, G., Grice, K. et Moreau, J. W. (2016) Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. Earth-Science Reviews, vol. 159, p. 160‑185.

Cuney, M. (2009) The extreme diversity of uranium deposits. Mineralium Deposita, vol. 44, n°1, p. 3‑9.

Cuney, M. (2010) Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposit types. Economic Geology, vol. 105, n°3, p. 553–569.

Cuney, M. (2014) Felsic magmatism and uranium deposits. Bulletin de la Societe Geologique de France, vol. 185, n°2, p. 75–92.

Cuvier, A. (2015) Accumulation de l'uranium, de ses descendants et des éléments traces métalliques dans les sols des zones humides autour des anciens sites miniers uranifères. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

da Silva, Y. J. A. B., do Nascimento, C. W. A., Biondi, C. M., van Straaten, P., de Souza, V. S. et Ferreira, T. O. (2016) Weathering rates and carbon storage along a climosequence of soils developed from contrasting granites in northeast Brazil. Geoderma, vol. 284, p. 1‑12.

Dahlkamp, F. J. (1993) Principal Aspects of the Genesis of Uranium Deposits. Uranium Ore Deposits (p. 41‑56). Springer.

Das, S., Hendry, M. J. et Essilfie-Dughan, J. (2011) Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature. Environmental Science & Technology, vol. 45, n°1, p. 268‑275.

Déjeant, A., Galoisy, L., Roy, R., Calas, G., Boekhout, F., Phrommavanh, V. et Descostes, M. (2016) Evolution of uranium distribution and speciation in mill tailings, COMINAK Mine, Niger. Science of The Total Environment, vol. 545‑546, p. 340‑352.

Duchaufour, P. (2001) Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement (Dunod.).

Duchaufour, P. H. et Souchier, B. (1978) Roles of iron and clay in genesis of acid soils under a humid, temperate climate. Geoderma, vol. 20, n°1, p. 15–26.

Eggleton, R. A. (2001) The regolith glossary: surficial geology, soils, and landscapes. Floreat Park, W.A. : Cooperative Research Centre for Landscape Evolution and Mineral Exploration.

Egli, M. et Fitze, P. (2000) Formulation of pedologic mass balance based on immobile elements: a revision. Soil Science, vol. 165, n°5, p. 437–443.

Evans, J. A., Zalasiewicz, J. A., Fletcher, I., Rasmussen, B. et Pearce, N. J. G. (2002) Dating diagenetic monazite in mudrocks: constraining the oil window? Journal of the Geological Society, vol. 159, n°6, p. 619‑622.

Fanizza, M. F., Yoon, H., Zhang, C., Oostrom, M., Wietsma, T. W., Hess, N. J., Bowden, M. E., Strathmann, T. J., Finneran, K. T. et Werth, C. J. (2013) Pore-scale evaluation of uranyl phosphate precipitation in a model groundwater system: PORE-SCALE URANYL PHOSPHATE PRECIPITATION. Water Resources Research, vol. 49, n°2, p. 874‑890.

Fayek, M. (2013) Uranium ore deposits: a review. Uranium: cradle to grave, vol. 43, p. 121‑147.

Finch, R. J. et Ewing, R. C. (1992) The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. Journal of Nuclear Materials, vol. 190, p. 133‑156.

Finch, R. et Murakami, T. (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. Reviews in Mineralogy, vol. 38, p. 91–180.

Food and Agriculture Organization (2014) World reference base for soil resources 2014: international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. (No. 106). World soil resources reports. Rome : FAO.

Förster, H.-J., Tischendorf, G., Trumbull, R. et Gottesmann, B. (1999) Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. Journal of Petrology, vol. 40, n°11, p. 1613‑1645.

Foucault, A. et Raoult, J.-F. (2010) Dictionnaire de Géologie-7e édition. Dunod.

Geological Survey of Finland (1994) Young uranium deposits in peat, Finland: an orientation study (No. 124). Espoo.

Gerard, M., Caquineau, S., Pinheiro, J. et Stoops, G. (2007) Weathering and allophane neoformation in soils developed on volcanic ash in the Azores. European Journal of Soil Science, vol. 58, n°2, p. 496‑515.

Gerland, S. (2015) PNGMDR 2013-2015 Recensement des verses à stériles. AREVA Mines / DSIT / AMF (p. 179). Springer.

Gilkes, R. J., Scholz, G. et Dimmock, G. M. (1973) Lateritic deep weathering of granite. Journal of Soil Science, vol. 24, n°4, p. 523–536.

Goumih, A., El Adnani, M., Hakkou, R. et Benzaazoua, M. (2013) Geochemical Behavior of Mine Tailings and Waste Rock at the Abandoned Cu–Mo–W Azegour Mine (Occidental High Atlas, Morocco). Mine Water and the Environment, vol. 32, n°2, p. 121‑132.

Guillén, J., Tejado, J. J., Baeza, A., Salas, A. et Muñoz-Muñoz, J. G. (2014) Environmental impact of a granite processing factory as source of naturally occurring radionuclides. Applied Geochemistry, vol. 47, p. 122‑129.

Guthrie, V. A. et Kleeman, J. D. (1986) Changing uranium distributions during weathering of granite. Chemical geology, vol. 54, n°1, p. 113–126.

Hancock, G. R., Lowry, J. B. C. et Saynor, M. J. (2016) Early landscape evolution — A field and modelling assessment for a post-mining landform. CATENA, vol. 147, p. 699‑708.

Hattori, T., Saito, T., Ishida, K., Scheinost, A. C., Tsuneda, T., Nagasaki, S. et Tanaka, S. (2009) The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 73, n°20, p. 5975‑5988.

Hazen, R. M., Ewing, R. C. et Sverjensky, D. A. (2009) Evolution of uranium and thorium minerals. American Mineralogist, vol. 94, n°10, p. 1293‑1311.

Himeur, N. (2011) Bilan environnemental - Sites miniers de l'Allier (p. 101). Areva.

Hudson Institute of Mineralogy (s.d.) Mindat https://www.mindat.org/.

Hughes, J., Craw, D., Peake, B., Lindsay, P. et Weber, P. (2007) Environmental characterisation of coal mine waste rock in the field: an example from New Zealand. Environmental Geology, vol. 52, n°8, p. 1501‑1509.

IAEA (2008) Estimation of global inventories of radioactive waste and other radioactive materials. Vienna : International Atomic Energy Agency.

IAEA (s.d.) World distribution of uranium deposits. https://infcis.iaea.org/UDEPO/About.cshtml. UDEPO.

IAEA et NEA (2016) Uranium 2016 Resources, Production and Demand (Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-operation and Development No. 7301) (p. 548).

IAEA et OECD Nuclear Energy Agency (2014) Uranium 2014: Resources, Production and Demand (No. 7209).

Ielsch, G., Cuney, M., Buscail, F., Rossi, F., Leon, A. et Cushing, M. E. (2016) Estimation and mapping of uranium content of geological units in France. Journal of Environmental Radioactivity.

International Atomic Energy Agency (2009) World distribution of uranium deposits (UDEPO) with uranium deposit classification. Vienna, Austria : International Atomic Energy Agency.

IRSN (2007a) Inventaire national des sites miniers d'uranium.

IRSN (2007b) Expertise globale du bilan décennal environnemental d'AREVA N. C. (No. DEI/SARG/2007-042). Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.

IRSN (s.d.) Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire, site officiel.

Jackson, T. A. (2015) Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment. Geoderma, vol. 251‑252, p. 78‑91.

Jamieson, H. E., Walker, S. R. et Parsons, M. B. (2015) Mineralogical Characterization of Mine Waste. Applied Geochemistry, vol. 57, p. 85‑105.

Jerden, J. L. et Sinha, A. K. (2006) Geochemical coupling of uranium and phosphorous in soils overlying an unmined uranium deposit: Coles Hill, Virginia. Journal of Geochemical Exploration, vol. 91, n°1‑3, p. 56‑70.

Jerden, J. L., Sinha, A. K. et Zelazny, L. (2003) Natural immobilization of uranium by phosphate mineralization in an oxidizing saprolite–soil profile: chemical weathering of the Coles Hill uranium deposit, Virginia. Chemical Geology, vol. 199, n°1‑2, p. 129‑157.

Jerden Jr, J. L. et Sinha, A. K. (2003) Phosphate based immobilization of uranium in an oxidizing bedrock aquifer. Applied Geochemistry, vol. 18, n°6, p. 823–843.

Jin, Q., Su, L., Montavon, G., Sun, Y., Chen, Z., Guo, Z. et Wu, W. (2016) Surface complexation modeling of U(VI) adsorption on granite at ambient/elevated temperature: Experimental and XPS study. Chemical Geology.

Kaplan, D. I., Kukkadapu, R., Seaman, J. C., Arey, B. W., Dohnalkova, A. C., Buettner, S., Li, D., Varga, T., Scheckel, K. G. et Jaffé, P. R. (2016) Iron mineralogy and uranium-binding environment in the rhizosphere of a wetland soil. Science of The Total Environment, vol. 569‑570, p. 53‑64.

Kelly, S. D. (2010) Uranium chemistry in soils and sediments. Developments in Soil Science, vol. 34, p. 411–466.

Kempe, U. (2003) Precise electron microprobe age determination in altered uraninite: consequences on the intrusion age and the metallogenic significance of the Kirchberg granite (Erzgebirge, Germany). Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 145, n°1, p. 107‑118.

Kipp, G. G., Stone, J. J. et Stetler, L. D. (2009) Arsenic and uranium transport in sediments near abandoned uranium mines in Harding County, South Dakota. Applied Geochemistry, vol. 24, n°12, p. 2246‑2255.

Knox, A. S., Kaplan, D. I. et Paller, M. H. (2006) Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. Science of The Total Environment, vol. 357, n°1‑3, p. 271‑279.

Koster van Groos, P. G., Kaplan, D. I., Chang, H., Seaman, J. C., Li, D., Peacock, A. D., Scheckel, K. G. et Jaffé, P. R. (2016) Uranium fate in wetland mesocosms: Effects of plants at two iron loadings with different pH values. Chemosphere, vol. 163, p. 116‑124.

Krivovichev, S. V. et Plášil, J. (2013) Mineralogy and crystallography of uranium. Uranium: From Cradle to Grave. Mineralogical Association of Canada Short Courses, vol. 43, p. 15‑119.

Lamb, A. C. M., Grieser, F. et Healy, T. W. (2016) The adsorption of uranium (VI) onto colloidal TiO2, SiO2 and carbon black. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 499, p. 156‑162.

Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 42, p. 547‑560.

Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E. et Nagy, K. L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 58, n°10, p. 2361‑2386.

Le Pera, E., Arribas, J., Critelli, S. et Tortosa, A. (2001) The effects of source rocks and chemical weathering on the petrogenesis of siliciclastic sand from the Neto River (Calabria, Italy): implications for provenance studies. Sedimentology, vol. 48, n°2, p. 357–378.

Lechler, P. et Desilets, M. (1987) A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis. Chemical Geology, vol. 63, n°3, p. 341‑344.

Lee, J.-K., Baik, M.-H., Choi, J.-W. et Seo, M.-S. (2011) Development of a web-based sorption database (KAERI-SDB) and application to the safety assessment of a radioactive waste disposal. Nuclear Engineering and Design, vol. 241, n°12, p. 5316‑5324.

Lee, M. R. et Parsons, I. (1999) Biomechanical and biochemical weathering of lichen-encrusted granite: textural controls on organic–mineral interactions and deposition of silica-rich layers. Chemical Geology, vol. 161, n°4, p. 385–397.

Leermakers, M., Phrommavanh, V., Drozdzak, J., Gao, Y., Nos, J. et Descostes, M. (2016) DGT as a useful monitoring tool for radionuclides and trace metals in environments impacted by uranium mining: Case study of the Sagnes wetland in France. Chemosphere, vol. 155, p. 142–151.

Leroy, J. (1978) The Margnac and Fanay Uranium Deposits of the La Crouzille District (Western Massif Central, France): Geologic and Fluid Inclusion Studies. Economic Geology, vol. 73, p. 1611‑1634.

Leroy, J. (1984) Episyénitisation dans le gisement d'uranium du Bernardan (Marche): Comparaison avec des gisements similaires du Nord-Ouest du Massif Central français. Mineralium Deposita, vol. 19, n°1, p. 26–35.

Lespinasse, M. et Cathelineau, M. (1990) Fluid percolations in a fault zone: a study of fluid inclusion planes in the St Sylvestre granite, northwest Massif Central, France. Tectonophysics, vol. 184, n°2, p. 173–187.

Liu, W., Liu, C., Brantley, S. L., Xu, Z., Zhao, T., Liu, T., Yu, C., Xue, D., Zhao, Z., Cui, L., Zhang, Z., Fan, B. et Gu, X. (2016) Deep weathering along a granite ridgeline in a subtropical climate. Chemical Geology.

Malmström, M. E., Destouni, G., Banwart, S. A. et Strömberg, B. H. E. (2000) Resolving the Scale-Dependence of Mineral Weathering Rates. Environmental Science & Technology, vol. 34, n°7, p. 1375‑1378.

Mareschal, L., Turpault, M. P. et Ranger, J. (2015) Effect of granite crystal grain size on soil properties and pedogenic processes along a lithosequence. Geoderma, vol. 249‑250, p. 12‑20.

Marshall, T. A., Morris, K., Law, G. T. W., Livens, F. R., Mosselmans, J. F. W., Bots, P. et Shaw, S. (2014) Incorporation of Uranium into Hematite during Crystallization from Ferrihydrite. Environmental Science & Technology, vol. 48, n°7, p. 3724‑3731.

Mathieu, C. et Lozet, J. (2011) Dictionnaire encyclopédique de science du sol (TEC & DOC.). Lavoisier.

Mathieu, D., Bernat, M. et Nahon, D. (1995) Short-lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonia, Brazil): application to assessment of weathering rate. Earth and Planetary Science Letters, vol. 136, n°3, p. 703–714.

McBriarty, M. E., Soltis, J. A., Kerisit, S., Qafoku, O., Bowden, M. E., Bylaska, E. J., De Yoreo, J. J. et Ilton, E. S. (2017) Trace Uranium Partitioning in a Multiphase Nano-FeOOH System. Environmental Science & Technology, vol. 51, n°9, p. 4970‑4977.

McDonough, W. F. et Sun, S.-S. (1995) The composition of the Earth. Chemical geology, vol. 120, n°3, p. 223‑253.

McLemore, V. T., Donahue, K. M., Phillips, E., Dunbar, N., Walsh, P., Gutierrez, L. A., Tachie-Menson, S., Shannon, H. R., Lueth, V. W., Campbell, A. R. et others (2006) Characterization of Goathill North Mine Rock Pile, Questa Molybdenum Mine, Questa, New Mexico. International Conference of Acid Rock Drainage (ICARD). ASMR, St. Louis.

Mehta, V. S., Maillot, F., Wang, Z., Catalano, J. G. et Giammar, D. E. (2014) Transport of U(VI) through sediments amended with phosphate to induce in situ uranium immobilization. Water Research.

Mehta, V. S., Maillot, F., Wang, Z., Catalano, J. G. et Giammar, D. E. (2016) Effect of Reaction Pathway on the Extent and Mechanism of Uranium(VI) Immobilization with Calcium and Phosphate. Environmental Science & Technology.

Ménager, M.-T., Menet, C., Petit, J.-C., Cathelineau, M. et Côme, B. (1992) Dispersion of U, Th, and REE by water-rock interaction around an intragranitic U-vein, Jalerys Mine, Morvan, France. Applied geochemistry, vol. 7, n°1, p. 239–252.

Middelburg, J. J., Van Der Weijden, C. H. et Woittiez, J. R. W. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. Chemical Geology, vol. 68, n°3, p. 253–273.

Migoń, P. et Vieira, G. (2014) Granite geomorphology and its geological controls, Serra da Estrela, Portugal. Geomorphology, vol. 226, p. 1‑14.

Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer (2012) PNGMDR (Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs) 2010-2012.

Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire (2009) PNGMDR (Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs) 2007-2009.

Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie (2015) PNGMDR (Plan National de Gestion des Matières et des Déchets radioactifs) 2013-2015.

Mokma, D. L. et Buurman, P. (1982) Podzols and podzolization in temperate regions. ISM Monograph. Wagningen : International Soil Museum.

Mondani, L., Benzerara, K., Carrière, M., Christen, R., Mamindy-Pajany, Y., Février, L., Marmier, N., Achouak, W., Nardoux, P., Berthomieu, C. et Chapon, V. (2011) Influence of Uranium on Bacterial Communities: A Comparison of Natural Uranium-Rich Soils with Controls. PLoS ONE, vol. 6, n°10, p. e25771.

Morin, G., Mangeret, A., Othmane, G., Stetten, L., Seder-Colomina, M., Brest, J., Ona-Nguema, G., Bassot, S., Courbet, C., Guillevic, J., Thouvenot, A., Mathon, O., Proux, O. et Bargar, J. R. (2016) Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments. Geochemical Perspectives Letters.

Morris, D. E., Allen, P. G., Berg, J. M., Chisholm-Brause, C. J., Conradson, S. D., Donohoe, R. J., Hess, N. J., Musgrave, J. A. et Tait, C. D. (1996) Speciation of uranium in Fernald soils by molecular spectroscopic methods: Characterization of untreated soils. Environmental science & technology, vol. 30, n°7, p. 2322–2331.

MSA (2001) Handbook of Mineralogy (Mineral Data Publishing.).

Munasinghe, P. S., Elwood Madden, M. E., Brooks, S. C. et Elwood Madden, A. S. (2015) Dynamic interplay between uranyl phosphate precipitation, sorption, and phase evolution. Applied Geochemistry, vol. 58, p. 147‑160.

Muskett, C., Sherman, D. et Ragnarsdottir, V. (1998) The adsorption of uranium onto goethite and clinochlore. Mineralogical Magazine, vol. 62A, p. 1048‑1049.

Neiva, A. M. R., Carvalho, P. C. S., Antunes, I. M. H. R., Silva, M. M. V. G., Santos, A. C. T., Cabral Pinto, M. M. S. et Cunha, P. P. (2014) Contaminated water, stream sediments and soils close to the abandoned Pinhal do Souto uranium mine, central Portugal. Journal of Geochemical Exploration, vol. 136, p. 102‑117.

Neiva, A. M. R., de Carvalho, P. C. S., Antunes, I. M. H. R., da Silva Cabral Pinto, M. M., dos Santos, A. C. T., Cunha, P. P. et Costa, M. M. (2016) Spatial variability of soils and stream sediments and the remediation effects in a Portuguese uranium mine area. Chemie der Erde - Geochemistry.

Nesbitt, H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite.

Nesbitt, H. W. et Young, G. M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 48, n°7, p. 1523–1534.

Nesbitt, H. W. et Young, G. M. (1989) Formation and diagenesis of weathering profiles. The Journal of Geology, p. 129–147.

Nesbitt, H. et Wilson, R. (1992) Recent chemical weathering of basalts. American Journal of Science, vol. 292, n°10, p. 740‑777.

Newman, A. C. (1987) Chemistry of clays and clay minerals. Longman scientific and technical.

Nguetnkam, J. P., Kamga, R., Villiéras, F., Ekodeck, G. E. et Yvon, J. (2008) Altération différentielle du granite en zone tropicale. Exemple de deux séquences étudiées au Cameroun (Afrique centrale). Comptes Rendus Geoscience, vol. 340, n°7, p. 451‑461.

Nos, J., Boizard, A., Peiffert, C., Cathelineau, M. et Descostes, M. (2014) Caractérisation et réactivité des résidus de traitement issus de l'exploitation des minerais d'uranium en France (Lavaugrasse, Bellezane, Ribière, Cellier). Projet Envir@Mines – PNGMDR 2. (No. Rapport AREVA AMS-DEXP-DRD-RT-0039.).

Nos, J., Boizard, A., Peiffert, C. et Descostes, M. (2013) Geochemical characterization of uranium mill tailings, p. 1863. Florence, Italy.

Ohta, T. et Arai, H. (2007) Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. Chemical Geology, vol. 240, n°3‑4, p. 280‑297.

Oliva, P., Viers, J. et Dupré, B. (2003) Chemical weathering in granitic environments. Chemical Geology, vol. 202, n°3‑4, p. 225‑256.

Parbhakar-Fox, A. K., Edraki, M., Hardie, K., Kadletz, O. et Hall, T. (2014) Identification of acid rock drainage sources through mesotextural classification at abandoned mines of Croydon, Australia: Implications for the rehabilitation of waste rock repositories. Journal of Geochemical Exploration, vol. 137, p. 11‑28.

Parfitt, R. L. (1989) Optimum conditions for extraction of Al, Fe, and Si from soils with acid oxalate. Communications in Soil Science and Plant Analysis, vol. 20, n°7‑8, p. 801‑816.

Parry, S. A., Hodson, M. E., Kemp, S. J. et Oelkers, E. H. (2015) The surface area and reactivity of granitic soils: I. Dissolution rates of primary minerals as a function of depth and age deduced from field observations. Geoderma, vol. 237‑238, p. 21‑35.

Paucard, A. (2007) La mine et les mineurs de l'uranium français. Antoine Paucard et ses amis (Vol. I). AREVA.

Payne, T., Davis, J. et Waite, T. (1996) Uranium adsorption on ferrihydrite-Effects of phosphate and humic acid. Radiochimca Acta, vol. 74, n°Supplement, p. 239‑244.

Phrommavanh, V., Leermakers, M., de Boissezon, H., Nos, J., Koko, M.-B. et Descostes, M. (2013) Characterizing the Transport of Natural Uranium and its Decay Product 226Ra, Downstream from Former Mines in France. Procedia Earth and Planetary Science, vol. 7, p. 693‑696.

Pinta, M. et Riandey, C. (1968) Les effets de matrice sur le dosage des traces par absorption atomique. Colloque National CNRS : Dosage des éléments à l'état de traces dans les roches et les autres substances minérales naturelles.

Price, J. R. et Velbel, M. A. (2003) Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. Chemical Geology, vol. 202, n°3‑4, p. 397‑416.

Priest, N. D. (2001) Toxicity of depleted uranium. The Lancet, vol. 357, n°9252, p. 244–246.

Read, D., Andreoli, M. A. G., Knoper, M., Williams, C. T. et Jarvis, N. (2002) The degradation of monazite: Implications for the mobility of rare-earth and actinide elements during low-temperature alteration. European Journal of Mineralogy, vol. 14, n°3, p. 487‑498.

Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche, M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P. et Bernier-Latmani, R. (2010) Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 74, n°7, p. 2082‑2098.

Reich, T., Moll, H., Arnold, T., Denecke, M. A., Hennig, C., Geipel, G., Bernhard, G., Nitsche, H., Allen, P. G. et Bucher, J. J. (1998) An EXAFS study of uranium (VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 96, n°1, p. 237–243.

Riffel, S. B., Vasconcelos, P. M., Carmo, I. O. et Farley, K. A. (2016) Goethite (U–Th)/He geochronology and precipitation mechanisms during weathering of basalts. Chemical Geology.

Rios, A., Wierzchos, J. et Ascaso, C. (2002) Microhabitats and Chemical Microenvironments under Saxicolous Lichens Growing on Granite. Microbial Ecology, vol. 43, n°1, p. 181‑188.

Rock, N. (1984) Nature and origin of calc-alkaline lamprophyres: minettes, vogesites, kersantites and spessartites. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, vol. 74, n°04, p. 193‑227.

Rollinson, H. R. (2014) Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Routledge.

Rowe, R. K., Quigley, R. M., Brachman, R. W., Booker, J. R. et Brachman, R. (2004) Barrier systems for waste disposal facilities. Spon Press.

Salama, W., González-Álvarez, I. et Anand, R. R. (2016) Significance of weathering and regolith/landscape evolution for mineral exploration in the NE Albany-Fraser Orogen, Western Australia. Ore Geology Reviews, vol. 73, p. 500‑521.

Sandino, A. et Bruno, J. (1992) The solubility of (UO2)3 (PO4)2 4H2O(s) and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 56, p. 4135‑4145.

Sandor, J., Burras, C. L. et Thompson, M. (2005) Factors of Soil Formation: Human Impacts. Encyclopedia of Soils in the Environment, vol. 1, p. 520‑532.

Sanematsu, K., Kon, Y. et Imai, A. (2015) Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. Journal of Asian Earth Sciences, vol. 111, p. 14‑30.

Scaillet, S, Cheilletz, A., Cuney, M., Farrar, E. et Archibald, D. (1996) Cooling pattern and mineralization history of the Saint Sylvestre and western Marche leucogranite pluton, French Massif Central: I. 40Ar39Ar isotopic constraints. Geochimica et cosmochimica acta, vol. 60, n°23, p. 4653‑4671.

Scaillet, S., Cheilletz, A., Cuney, M., Farrar, E. et Archibald, D. A. (1996) Cooling pattern and mineralization history of the Saint Sylvestre and western Marche leucogranite pluton, French Massif Central: I. 40Ar 39Ar isotopic constraints. Geochimica et cosmochimica acta, vol. 60, n°23, p. 4653–4671.

Scarciglia, F., Critelli, S., Borrelli, L., Coniglio, S., Muto, F. et Perri, F. (2016) Weathering profiles in granitoid rocks of the Sila Massif uplands, Calabria, southern Italy: New insights into their formation processes and rates. Sedimentary Geology, vol. 336, p. 46‑67.

Scherrer, N. C., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V. et Lietchi, A. (2000) Monazite analysis; from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification, vol. 80, p. 93‑105.

Schindler, M., Durocher, J. L., Kotzer, T. G. et Hawthorne, F. C. (2013) Uranium-bearing phases in a U-mill disposal site in Northern Canada: Products of the interaction between leachate/raffinate and tailings material. Applied Geochemistry, vol. 29, p. 151‑161.

Schindler, M., Legrand, C. A. et Hochella, M. F. (2015) Alteration, adsorption and nucleation processes on clay-water interfaces: mechanisms for the retention of uranium by altered clay surfaces on the nanometer scale. Geochimica et Cosmochimica Acta.

Schlegel, M. L. et Descostes, M. (2009) Uranium uptake by hectorite and montmorillonite: A solution chemistry and polarized EXAFS study. Environmental science & technology, vol. 43, n°22, p. 8593–8598.

Schumann, R. R., Zielinski, R. A., Otton, J. K., Pantea, M. P. et Orem, W. H. (2017) Uranium delivery and uptake in a montane wetland, north-central Colorado, USA. Applied Geochemistry, vol. 78, p. 363‑379.

Schwertmann, U., Friedl, J. et Stanjek, H. (1999) From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 209, n°1, p. 215‑223.

Schwertmann, U. et Murad, E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. Clays and Clay Minerals, vol. 31, n°4, p. 277–284.

Scott, K. M. et Pain, C. F. (2009) Regolith science. CSIRO PUBLISHING.

Singh, A., Catalano, J. G., Ulrich, K.-U. et Giammar, D. E. (2012) Molecular-Scale Structure of Uranium(VI) Immobilized with Goethite and Phosphate. Environmental Science & Technology, vol. 46, n°12, p. 6594‑6603.

Singh, A., Ulrich, K.-U. et Giammar, D. E. (2010) Impact of phosphate on U(VI) immobilization in the presence of goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 74, n°22, p. 6324‑6343.

Smith, L. J. D., Bailey, B. L., Blowes, D. W., Jambor, J. L., Smith, L. et Sego, D. C. (2013) The Diavik waste rock project: Initial geochemical response from a low sulfide waste rock pile. Applied Geochemistry, vol. 36, p. 210‑221.

Smith, L. J. D., Moncur, M. C., Neuner, M., Gupton, M., Blowes, D. W., Smith, L. et Sego, D. C. (2013) The Diavik Waste Rock Project: Design, construction, and instrumentation of field-scale experimental waste-rock piles. Applied Geochemistry, vol. 36, p. 187‑199.

Stockwell, J., Smith, L., Jambor, J. L. et Beckie, R. (2006) The relationship between fluid flow and mineral weathering in heterogeneous unsaturated porous media: A physical and geochemical characterization of a waste-rock pile. Applied Geochemistry, vol. 21, n°8, p. 1347‑1361.

Stussi, J. M. et Cuney, M. (1993) Modèles d'évolution géochimique de granitoïdes peralumineux. L'exemple du complexe plutonique varisque du Millevaches (Massif central francais). Bulletin de la Société Géologique de France, vol. 164, n°4, p. 585‑596.

Taboada, T., Martinezcortizas, A., Garcia, C. et Garciarodeja, E. (2006) Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. Science of The Total Environment, vol. 356, n°1‑3, p. 192‑206.

Takaya, Y. (2014) Which constituent mineral is dominant in granite weathering? A solution-sided approach through a laboratory experiment. Geoderma, vol. 230‑231, p. 204‑211.

Tardy, Y., Bocquier, G., Paquet, H. et Millot, G. (1973) Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. Geoderma, vol. 10, n°4, p. 271–284.

Taunton, A. E., Welch, S. A. et Banfield, J. F. (2000) Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation. Chemical Geology, vol. 169, n°3, p. 371–382.

Teitler, Y., Philippot, P., Gérard, M., Le Hir, G., Fluteau, F. et Ader, M. (2015) Ubiquitous occurrence of basaltic-derived paleosols in the Late Archean Fortescue Group, Western Australia. Precambrian Research, vol. 267, p. 1‑27.

Tomé, F. V., Rodríguez, P. B. et Lozano, J. C. (2002) Distribution and mobilization of U, Th and 226 Ra in the plant–soil compartments of a mineralized uranium area in south-west Spain. Journal of environmental radioactivity, vol. 59, n°1, p. 41–60.

Tran, A. B., Miller, S., Williams, D. J., Fines, P. et Wilson, G. W. (2003) Geochemical and mineralogical characterization of two contrasting waste rock dumps—The INAP waste rock dump characterization project. ICARD 2003—Proceedings from the 5 th international conference on acid rock drainage: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, p. 939–947.

Troyer, L. D., Maillot, F., Wang, Zheming, Wang, Zimeng, Mehta, V. S., Giammar, D. E. et Catalano, J. G. (2016) Effect of phosphate on U(VI) sorption to montmorillonite: Ternary complexation and precipitation barriers. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 175, p. 86‑99.

Tsunashima, A., Brindley, G. W. et Bastovanov, M. (1981) Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositions and properties of uranyl montmorillonites. Clays and Clay Minerals, vol. 29, n°1, p. 10–16.

Velde, B. et Meunier, A. (2008) The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Berlin : Springer.

Waite, T., Davis, J., Payne, T., Waychunas, G. et Xu, N. (1994) Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 58, n°24, p. 5465‑5478.

Walters, A. et Lusty, P. (2011) Rare Earth Elements (Commodity Profiles) (p. 1‑54). British Geological Survey - Natural Environment Research Council.

Wang, J., Liu, J., Li, H., Chen, Y., Xiao, T., Song, G., Chen, D. et Wang, C. (2016) Uranium and thorium leachability in contaminated stream sediments from a uranium minesite. Journal of Geochemical Exploration.

Wang, Y., Frutschi, M., Suvorova, E., Phrommavanh, V., Descostes, M., Osman, A. A. A., Geipel, G. et Bernier-Latmani, R. (2013) Mobile uranium(IV)-bearing colloids in a mining-impacted wetland. Nature Communications, vol. 4.

White, A. F., Blum, A. E., Schulz, M. S., Huntington, T. G., Peters, N. E. et Stonestrom, D. A. (2002) Chemical weathering of the Panola Granite: Solute and regolith elemental fluxes and the weathering rate of biotite. Water Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar, p. 37–59.

White, A. F. et Brantley, S. L. (1995) Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals (Vol. 31, p. 1‑22).

White, A. F. et Brantley, S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? Chemical Geology, vol. 202, n°3‑4, p. 479‑506.

Wilkins, M. J., Livens, F. R., Vaughan, D. J. et Lloyd, J. R. (2006) The Impact of Fe(III)-reducing Bacteria on Uranium Mobility. Biogeochemistry, vol. 78, n°2, p. 125‑150.

Wongfun, N., Götze, J., Furrer, G., Brandl, H. et Plötze, M. (2013) Effect of water regime and vegetation on initial granite weathering in a glacier forefield: Evidences from CL, SEM, and Nomarski DIC microscopy. Geoderma, vol. 211, p. 116‑127.

World Health Organization (2011) 9. Radiological Aspects. Guidelines for Drinking-Water Quality (4th éd., p. 203‑218).

World Health Organization (2012) Uranium in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.

World Nuclear Association (2016) In Situ Leach Mining of Uranium. http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/in-situ-leach-mining-of-uranium.aspx.

Yusoff, Z. M., Ngwenya, B. T. et Parsons, I. (2013) Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. Chemical Geology, vol. 349‑350, p. 71‑86.

Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X. et Matis, K. A. (2004) Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. Process Biochemistry, vol. 39, n°8, p. 909‑916.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale GRNE

IMPMC, Equipe PALM

Migration de l'uranium, en condition d'altération météorique, dans les verses à stériles granitiques

Annexes

Par Aisha KANZARI

Thèse de doctorat de Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Soutenue le 14 septembre 2017

Devant un jury composé de :

Catherine BEAUCAIRE	Rapporteur	Directrice de recherche, CEA
Luca TROMBINO	Rapporteur	Professeur, Università degli studi di Milano
Benoit VILLEMANT	Examinateur	Professeur, ISTEP, UPMC
Michael DESCOSTES	Examinateur	Chargé de recherche, AREVA Mines
Martine GERARD	Directrice de thèse	Chargée de recherche, IMPMC, UPMC
Laurence GALOISY	Directrice de thèse	Maitre de conférences HC, IMPMC, UPMC

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Table des matières

Annexe 1.1 Tableau extrait du Bilan Décennal Environnemental..... 9

Annexe 2.1 Tableau récapitulatif des limites de détection pour les éléments analysés 10

Annexe 2.2 Protocole de mise en solution de l'uranium échangeable..... 11

Annexe 2.3 Analyse sélective des phases ferriques amorphes par la méthode à l'oxalate acide ou réactif de Tamm..... 12

Annexe 3.1 : Extrait du PNGMDR..... 14

Annexe 3.2 Résultats Cérilly :..... 15

Annexe 3.3 : Extrait du PNGMDR..... 16

Annexe 3.4 : Extrait du PNGMDR..... 17

Annexe 3.5 : Extrait du PNGMDR..... 18

Annexe 3.6 : Extrait du PNGMDR..... 19

Annexe 3.7 : Extrait du PNGMDR..... 20

Annexe3.8 : Extrait du PNGMDR..... 21

Annexe 3.9 : Extrait du PNGMDR..... 22

Annexe 5.1..... 23

Annexe 5.2..... 24

Annexe 5.3..... 25

Annexe 5.4 26

Annexe 5.5 27

Annexe 5.6 28

Annexe 5.7 29

Annexe 5.8 30

Annexe 5.9 31

Annexe 5.10 32

Annexe 5.11 33

Annexe 5.12 34

Annexe 5.13 35

Annexe 5.14 36

Annexe 5.15 37

Annexe 5.16 38

Annexe 5.17 39

Annexe 5.18 40

Annexe 5.19 41

Annexe 5.20 42

Annexe 5.21 43

Annexe 5.22 44

Annexe 5.23 45

Annexe 5.24 46

Annexe 5.25 47

Annexe 5.26 48

Annexe 5.27 49

Annexes 5.28 50

Annexe 5.29 51

Annexe 5.30 52

Annexe 5.31 53

Annexe 5.32 54

Annexe 5.33 55

Annexe 5.34 56

Annexe 5.35 57

Annexe 5.37 58

Annexe 6.1 59

Annexe 6.2 60

Annexe 6.3 61

Annexe 6.4 62

Annexe 6.5 63

Annexe 6.6 64

Annexe 6.7 65

Annexe 6.8 66

Annexe 6.9 67

Annexe 6.10 68

Annexe 6.11 69

Annexe 6.12 70

Annexe 6.13 71

Annexe 6.14 72

Annexe 6.15 73

Annexe 6.16 74

Annexe 6.17 75

Annexe 6.18 76

Annexe 6.19..... 77

Annexe 1.1 Tableau extrait du Bilan Décennal Environnemental

PROVENANCE	Radiométrie sur GODET (chocs par seconde SSP2)	Radiométrie sur CAMION (chocs par seconde SPP2)	TENEUR (ppm)
BELLEZANE MCO 105	600	800	50
PUY TEIGNEUX	755	1030	80
BELLEZANE MCO 68	660	580	40
BELLEZANE MCO 201	360	510	35
LA TRAVERSE	275	465	40
PUY DE L'AGE MCO	480	820	90
PUY DE L'AGE TMS	810	1060	100
BELLEZANE TMS	450	760	65
CHATENET MAUS. MCO	490	550	34
MARGNAC TMS	600	700	53
PENY MCO	480	660	50
VENACHAT MCO	630	610	54
FANAY TMS	590	760	45
SAGNES SUD TMS	740	815	108
FRAISSE TMS	455	440	33
Moyenne	**560**	**700**	**58**

Tableau extrait du Bilan Décennal Environnemental (p. 62), figurant les résultats de la campagne d'échantillonnage par godets sur les quinze sites différents listés dans la première colonne.

Annexe 2.1 Tableau récapitulatif des limites de détection pour les éléments analysés

% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
% TiO2	% MnO	% P_2O_5	% BaO	% LOI	% C	% S
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
U (ppm) XRF	U (ppm) ME-MS	Ba (ppm)	Ce (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Dy (ppm)
4	0,05	0,5	0,5	10	0,01	0,05
Er (ppm)	Eu (ppm)	Ga (ppm)	Gd (ppm)	Hf (ppm)	Ho (ppm)	La (ppm)
0,03	0,03	0,1	0,05	0,2	0,01	0,5
Lu (ppm)	Nb (ppm)	Nd (ppm)	Pr (ppm)	Rb (ppm)	Sm (ppm)	Sn (ppm)
0,01	0,2	0,1	0,03	0,2	0,03	1
Sr (ppm)	Ta (ppm)	Tb (ppm)	Th (ppm)	Tm (ppm)	V (ppm)	W (ppm)
0,1	0,1	0,01	0,05	0,01	5	1
Y (ppm)	Yb (ppm)	Zr (ppm)	As (ppm)	Bi (ppm)	Hg (ppm)	Sb (ppm)
0,5	0,03	2	0,1	0,01	0,005	0,05
Se (ppm)	Te (ppm)	Tl (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)
0,2	0,01	0,02	0,5	0,5	1	1
Li (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sc (ppm)	Zn (ppm)	
10	1	1	2	1	2	

Annexe 2.2 Protocole de mise en solution de l'uranium échangeable

Matériel :

- **Flacons pour centrifugation de 250 mL (1 par échantillon)**
- **Flacons de 50 mL pour les analyses par ICP-MS (6 par échantillon et 11 pour l'échantillon de ferrihydrite)**
- **Plateforme de mélange des échantillons, pour mélanger pendant des heures**
- **Eau MilliQ**
- **Chlorure de césium (99 %) : 3,33 g**
- **Une fiole jaugée de 2 L pour préparer la solution de chlorure de césium**
- **Pipette en verre de 20, 40 et 100 mL et poire de prélèvement**

Préparation de la solution de chlorure de césium à 10^{-2} M

Diluer 3,33 g de poudre de chlorure de césium dans 2 L d'eau MilliQ.

Mise en solution de l'uranium échangeable des minéraux argileux par une solution de chlorure de césium

1) **Peser le flacon de centrifugation**
2) **Y introduire 5 g d'échantillon**
3) **Prélever 50 mL de la solution de chlorure de césium dans un flacon pour analyse d'un blanc**
4) ***Mesurer le pH de la solution***
5) **Verser 100 mL de solution dans le flacon de centrifugation**
6) **Traiter aux ultrasons pendant 10 minutes**
7) ***Mesurer le pH***
8) **Placer le flacon sur la plateforme de mélange pendant 2 h à 25°C**
9) **Centrifuger à 4000 tr/mn pendant 30 minutes**
10) **Récupérer le surnageant**
11) **Prélever 50 mL du surnageant**
12) **Filtrer à 0,2 µm dans le tube de 50 mL**
13) ***Mesurer le pH du surnageant***
14) **Acidifier les 50 mL de solution avec 3 gouttes de HNO_3**
15) **Revenir à l'étape 5) et répéter l'opération**
16) **Laisser le culot du flacon de centrifugation à sécher pendant 12 heures**
17) **Peser la quantité d'échantillon restante**

Annexe 2.3 Analyse sélective des phases amorphes

Cette analyse n'a été réalisée que sur deux échantillons, qui ont pu être extraits de la matrice en quantité suffisante. Ces échantillons, qui titrent respectivement plus de 10000 ppm d'uranium et 20% de fer, et 350 ppm d'uranium et 5 % de fer, ne sont pas représentatifs de l'ensemble de la verse. Après la mise en solution de l'uranium par le chlorure de césium (Annexe 1.1) le culot de ces deux échantillons est récupéré pour l'analyse sélective des phases ferriques.

Matériel :

- **Flacons pour centrifugation de 250 mL (1 par échantillon)**
- **Flacons de 50 mL pour les analyses ICP-MS (2 par échantillon)**
- **Agitateur rotatif et barreau aimanté gainé de Téflon**
- **Plateforme d'agitation magnétique**
- **pH-mètre**
- **Plateforme de mélange des échantillons, pour mélanger pendant des heures**
- **Eau MilliQ**
- **Oxalate d'ammonium**
- **Solution d'acide oxalique 0,5 M (pH 1,1)**
- **Une fiole jaugée de 2 L pour la solution d'oxalate d'ammonium**
- **Seringues de 50 mL (2 par échantillon)**
- **Filtres 0,2 µm (2 par échantillon)**
- **HNO_3 pour acidifier les solutions à analyser par ICP-MS**
- **Pipettes de 10, 50 et 100 mL**

Préparer la solution d'oxalate acide (ou réactif de Tamm) à 0,15 M et pH 3

L'oxalate acide est obtenu à partir du mélange de 0,15 M d'acide oxalique et 0,15 M d'oxalate d'ammonium (Higashi et Ikeda, 1974; Parfitt, 1989). La solution d'oxalate acide à 0,2 M était déjà disponible au laboratoire, il a suffi de la diluer :

- **150 mL de Tamm à 0,2 M dans 200 mL d'eau MilliQ**
- **375 mL de Tamm à 0,2 M dans 500 mL d'eau MilliQ**
- **123,2 mL de Tamm à 0,2 M dans 164,3 mL d'eau MilliQ**

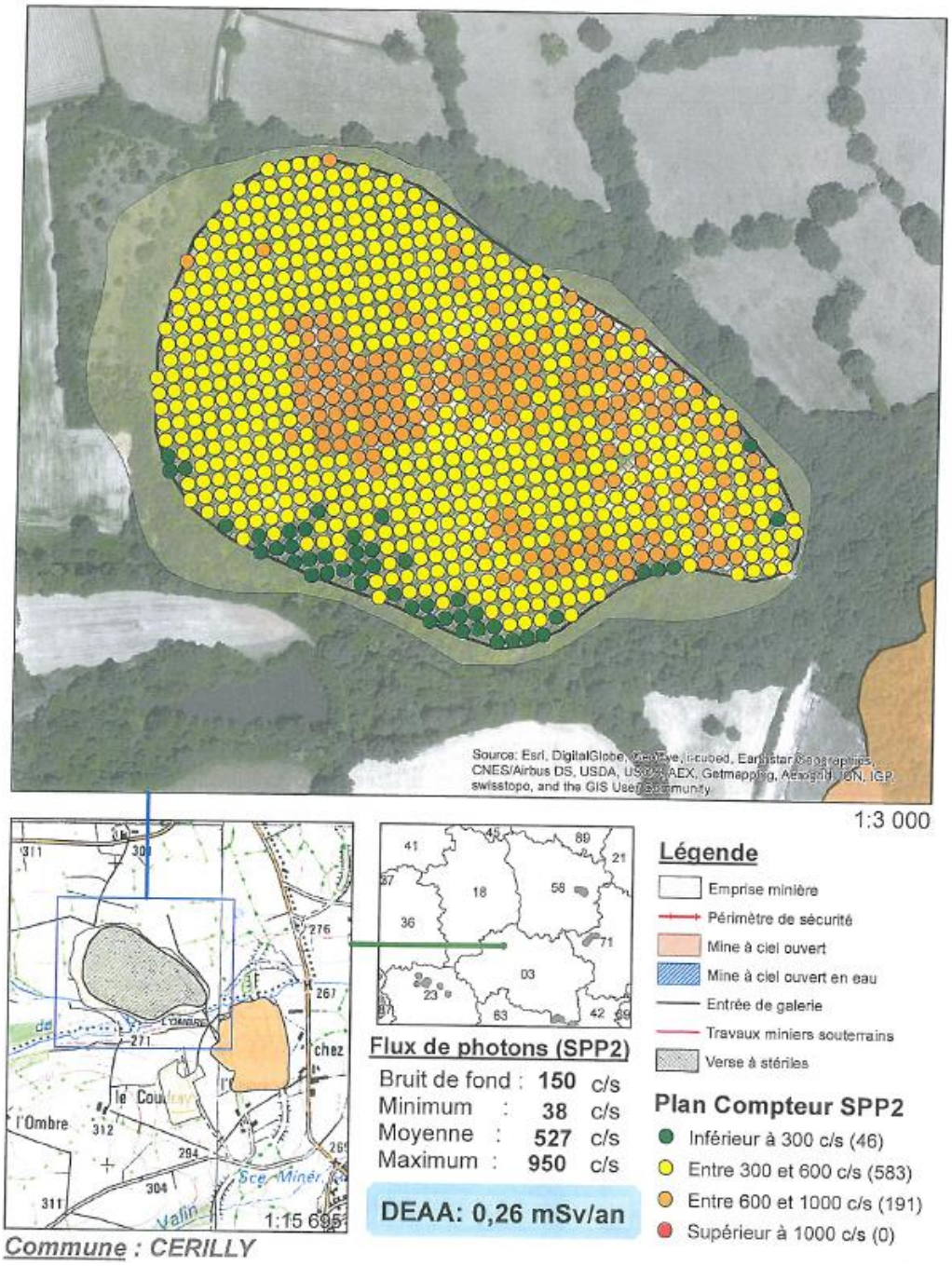
Diluer le culot de l'échantillon dans la solution d'oxalate acide pour obtenir un rapport pondéral de 1/100 et agiter dans le noir à 20°C pendant 4h (Parfitt, 1989). La centrifugation et séparation du surnageant est faite comme dans les étapes précédentes et les teneurs en U, Cs, Mg et Fe sont analysées dans le surnageant.

Attaque des phases ferriques amorphes

1) **Prélever 50 mL de la solution d'oxalate acide dans un flacon, pour analyse du blanc**
2) **Mesurer le pH de la solution d'oxalate acide**
3) **Peser 5 g d'échantillon dans un flacon de centrifugation de 250 mL**
4) **Emballer le flacon de centrifugation dans du papier aluminium car l'expérience doit se dérouler à l'abri de la lumière.**
5) **Verser 200 mL de solution d'oxalate acide dans le flacon de centrifugation**
6) **Agiter et mesurer le pH**
7) **Placer le flacon sur la plateforme de mélange pendant 4h à 25°C**
8) **Centrifuger à 12000 tr/min pendant 20 minutes**
9) **Récupérer le surnageant**
10) **Prélever 50 mL du surnageant**
11) **Filtrer à 0,2 µm dans le tube de 50 mL**
12) **Mesurer le pH du surnageant**
13) **Acidifier les 50 mL de solution avec 3 gouttes de HNO_3**
14) **Revenir à l'étape 4) pour un second lavage**
15) **Sécher le culot de centrifugation à sécher pendant 12h**
16) **Peser la quantité d'échantillon restante**

Annexe 3.1 : Extrait du PNGMDR

Recensement des verses à stériles. Plan compteur SPP2 et localisation de la verse à stérile de LOMBRE à Cérilly.



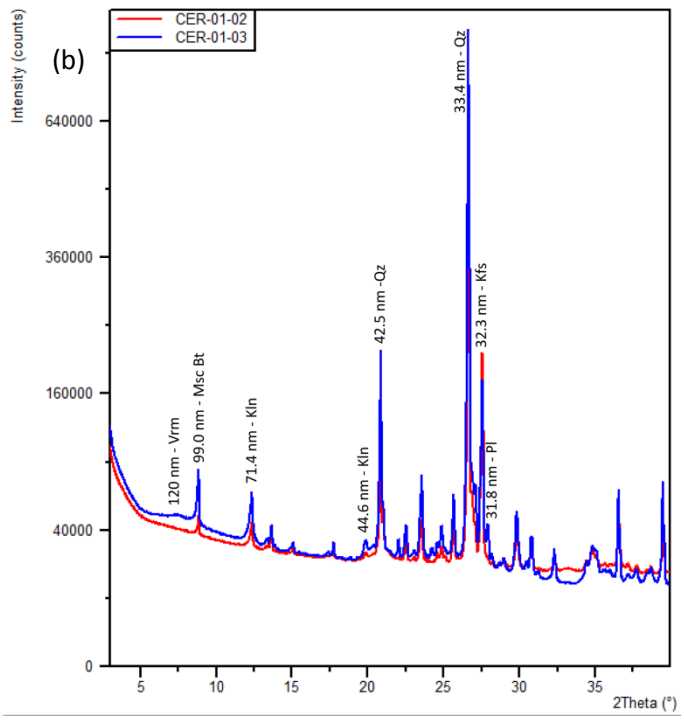
Annexe 3.2 Résultats Cérilly :

(a)

	Li (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	As (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
CER-01-01a	11	4	1	0	0	11	1	3	336	37	105	65	47	24	9
CER-01-01b	43	10	3	1	2	39	5	19	468	106	66	288	41	10	10
CER-01-02	32	33	17	1	3	71	28	518	269	100	166	622	110	89	121
CER-01-03	40	18	9	1	3	69	17	10	246	81	130	453	58	24	220
CER-01-04	32	19	6	22	5	125	5	11	272	103	117	557	35	51	80
CER-01-05a	15	29	15	6	18	177	114	17	35	11	28	47	25	8	2248
CER-01-06	24	28	12	47	21	95	12	64	62	32	54	130	9	8	41

Echantillon		Na (%)	Mg (%)	Al (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)
CER-01-01a	Roche	3,3	0,1	7,8	0,0	4,4	0,5	0,0	0,0	0,6
CER-01-01b	Roche	0,3	0,2	8,3	0,0	4,4	0,2	0,1	0,0	1,0
CER-01-02	Roche	0,3	0,1	6,9	0,2	4,7	0,2	0,2	0,0	7,8
CER-01-03	Croûte d'altération	0,5	0,1	5,9	0,0	3,9	0,2	0,2	0,0	0,9
CER-01-04	Roche	0,6	0,1	6,4	0,0	5,1	0,2	0,2	0,1	0,9
CER-01-05a	Mousse	0,0	0,1	8,3	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,7
CER-01-06	Ferrihydrite	-	0,1	2,3	0,4	0,6	0,6	0,1	0,2	35,6

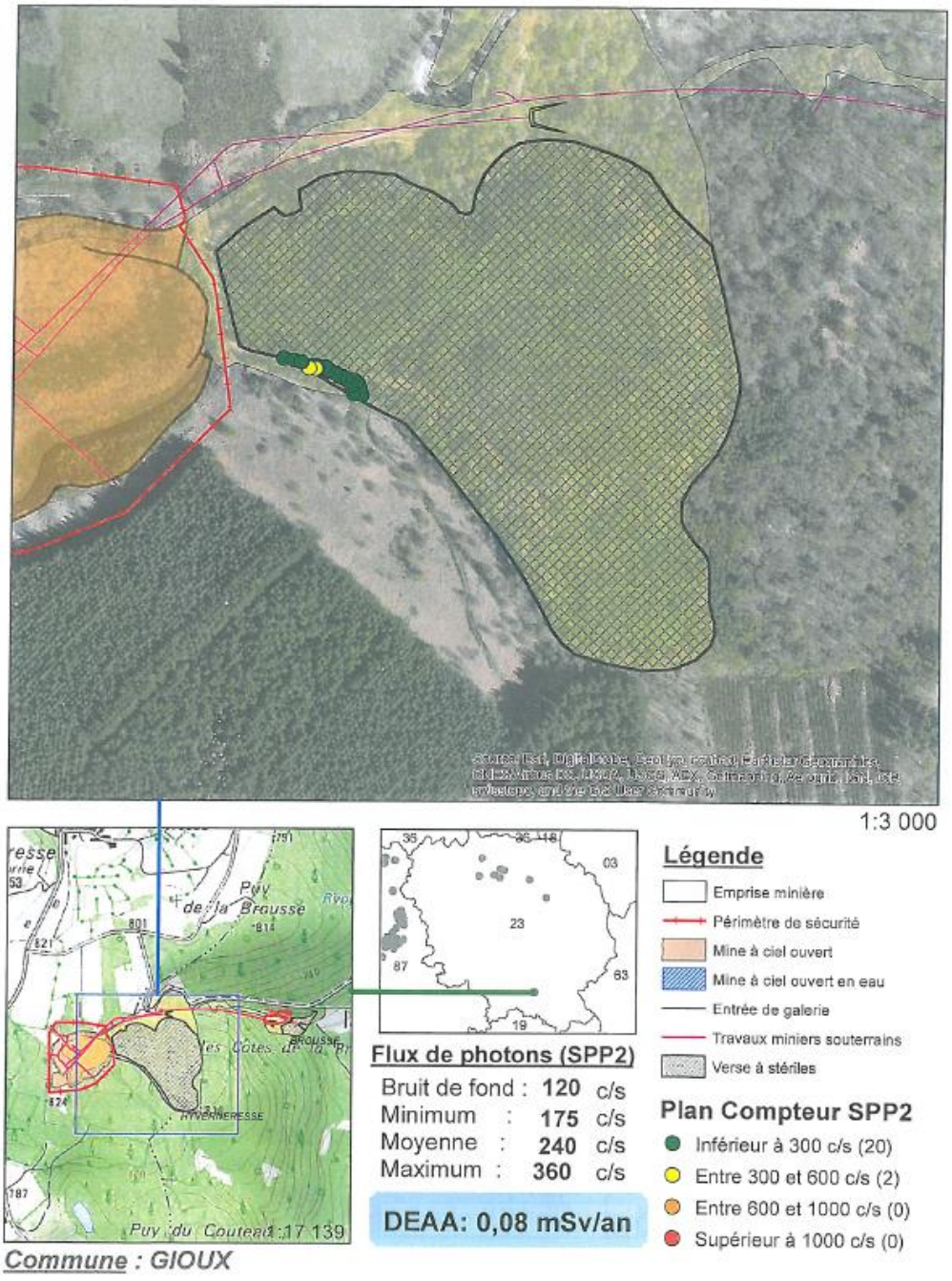
(b)



(a) Résultats des analyses chimiques sur les échantillons prélevés sur le site de Lombre. (b) comparaison des diffractogrammes d'un échantillon de roche altérée (CER-01-02) et de l'échantillon de matrice d'arénisation formant des « croûte de dessiccation » (CER-01-03).

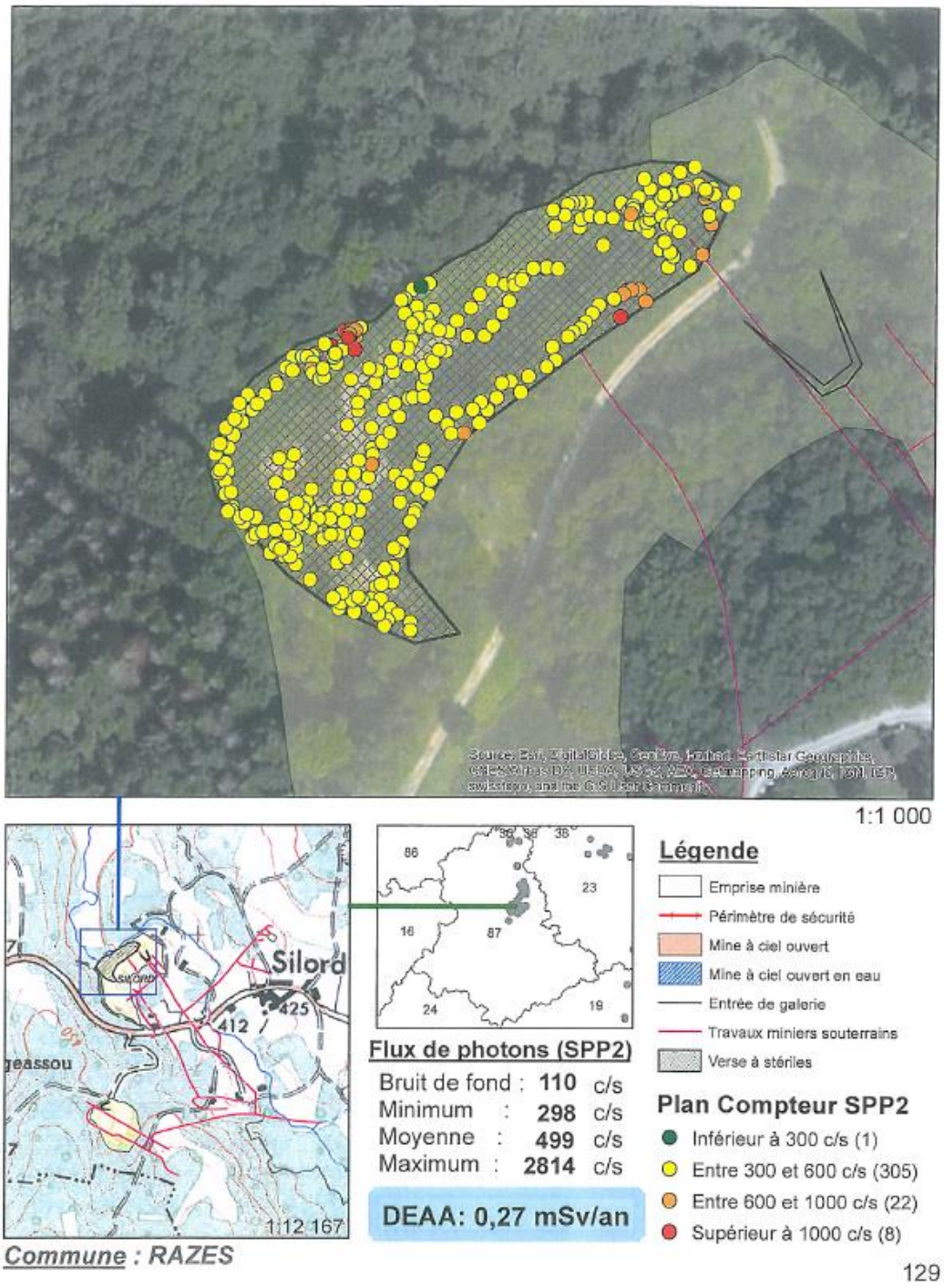
Annexe 3.3 : Extrait du PNGMDR

Recensement des verses à stériles. Points de mesures SPP2 et localisation de la verse à stérile d'HYVERNERESSE par rapport à la MCO.



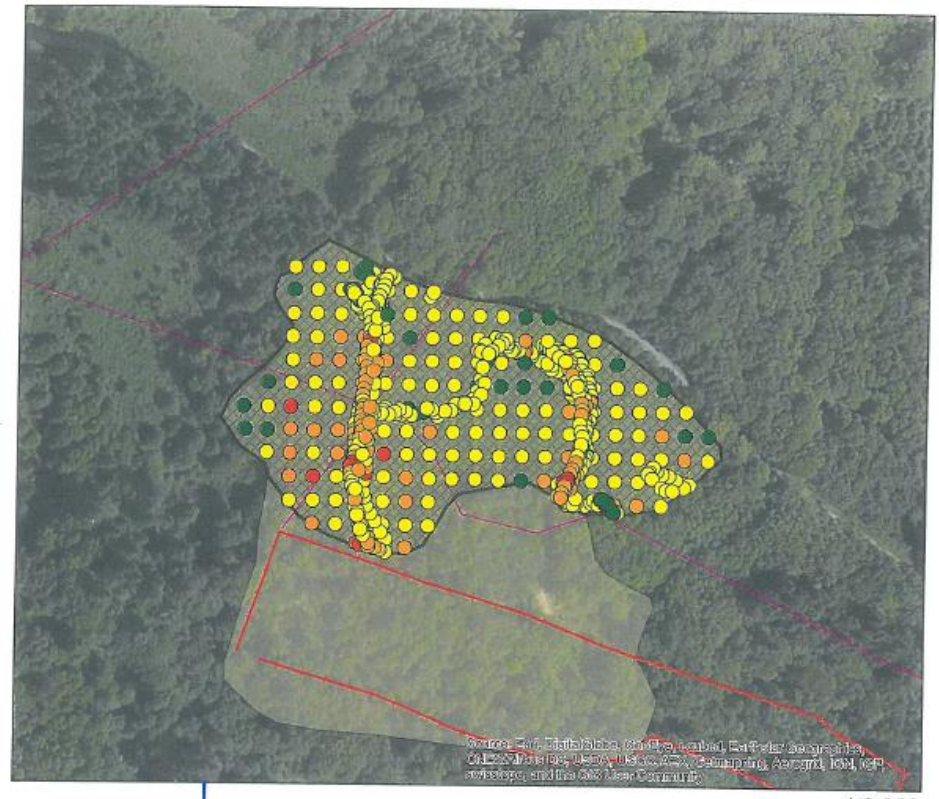
Annexe 3.4 : Extrait du PNGMDR

Recensement des verses à stériles. Plan compteur SPP2 et localisation de la verse à stérile de SILORD.

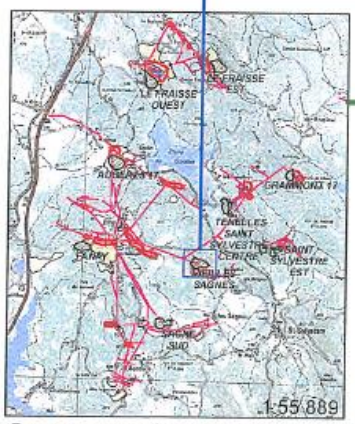


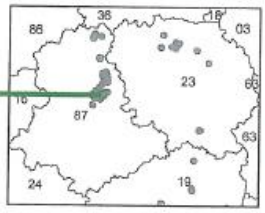
Annexe 3.5 : Extrait du PNGMDR

Recensement des verses à stériles. Points de mesures SPP2 et localisation de la verse à stérile de VIEILLES SAGNES.



1:2 000





Légende

- Emprise minière
- Périmètre de sécurité
- Mine à ciel ouvert
- Mine à ciel ouvert en eau
- Entrée de galerie
- Travaux miniers souterrains
- Verse à stériles

Flux de photons (SPP2)

Bruit de fond :	120	c/s
Minimum :	190	c/s
Moyenne :	560	c/s
Maximum :	2000	c/s

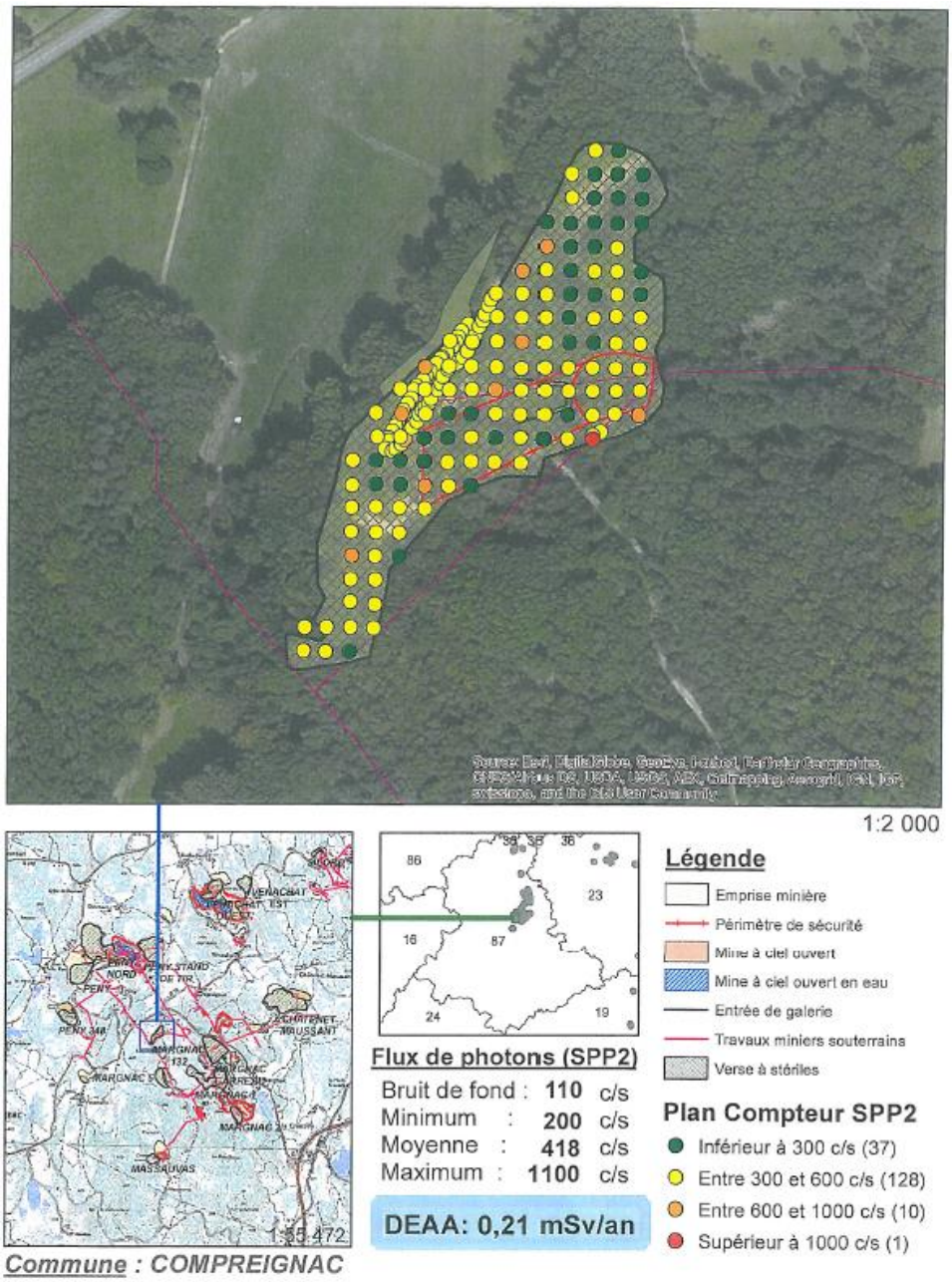
DEAA: 0,31 mSv/an

Plan Compteur SPP2

- Inférieur à 300 c/s (41)
- Entre 300 et 600 c/s (616)
- Entre 600 et 1000 c/s (246)
- Supérieur à 1000 c/s (34)

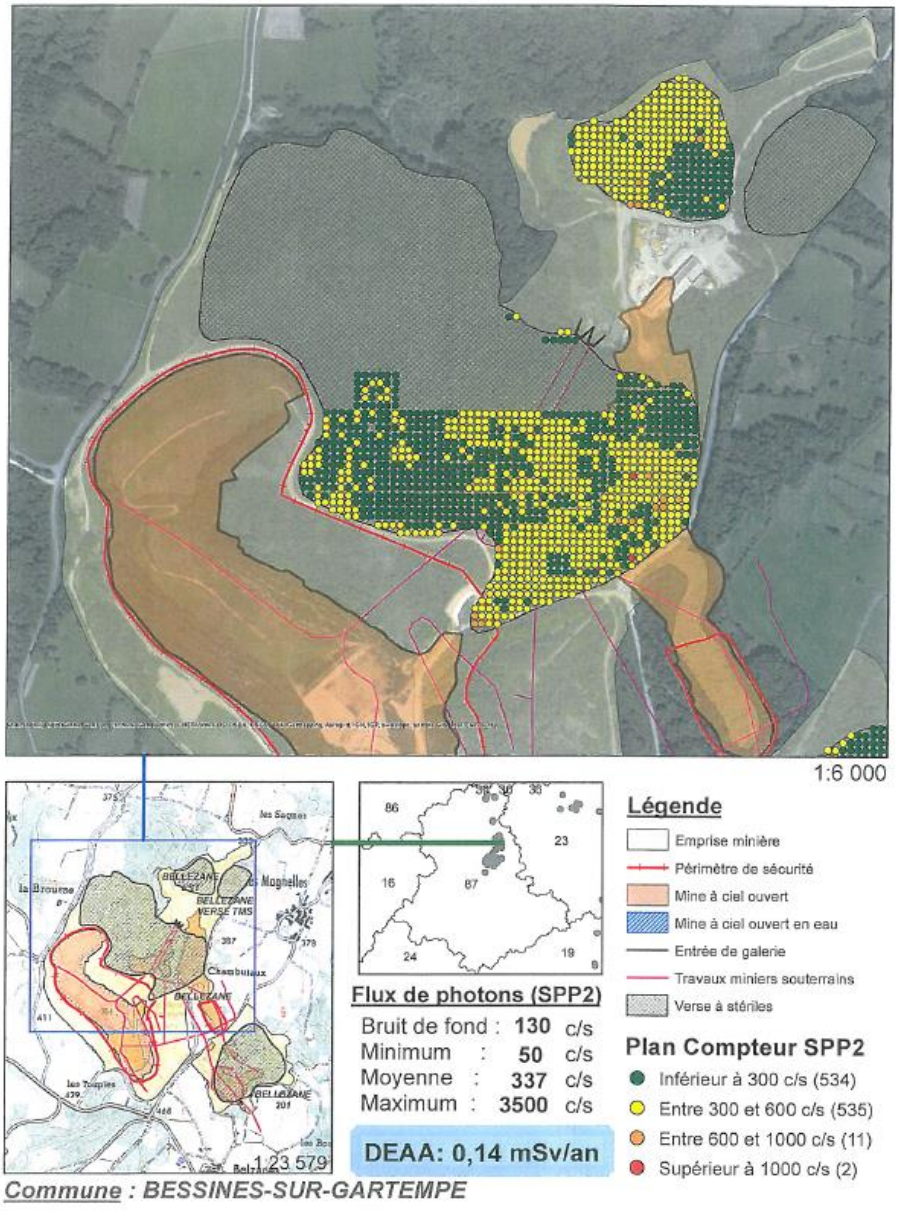
Commune : SAINT-SYLVESTRE

Annexe 3.6 : Extrait du PNGMDR



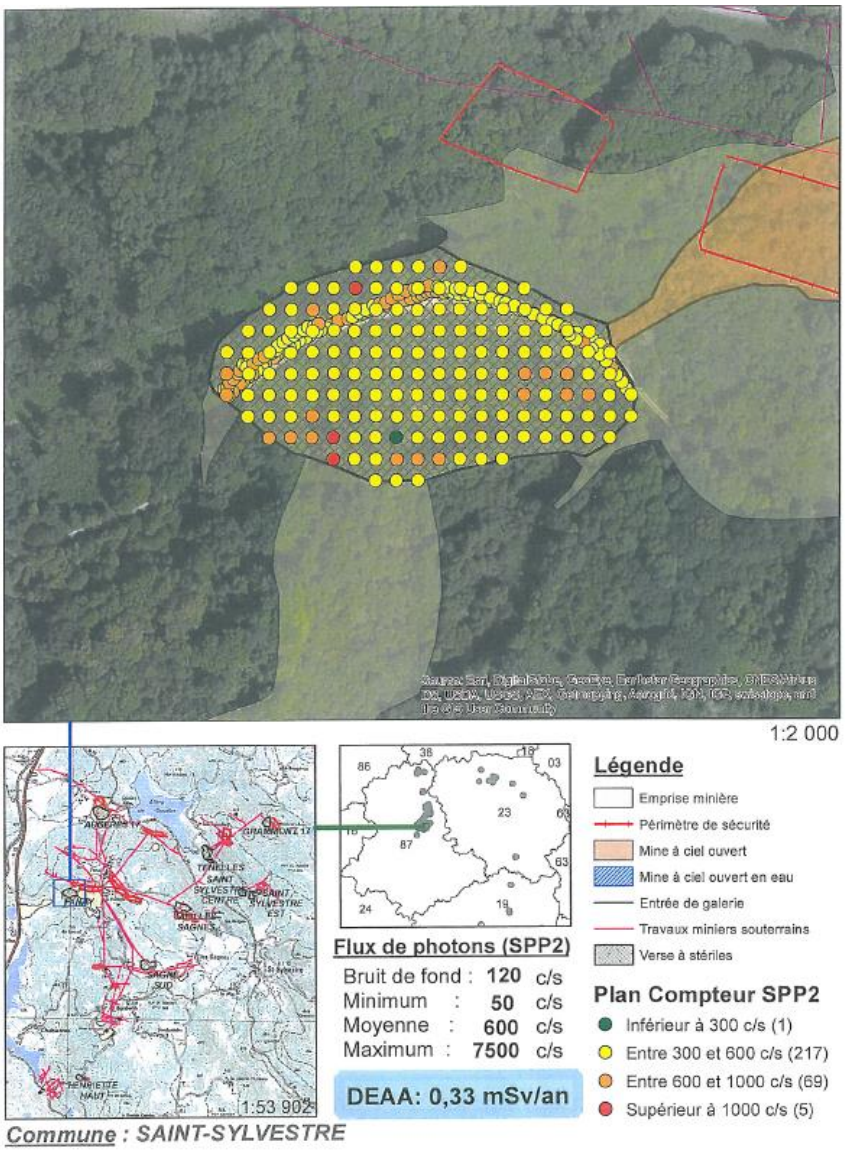
Recensement des verses à stériles. Points de mesures SPP2 et localisation de la verse à stérile de MARGNAC.

Annexe 3.7 : Extrait du PNGMDR



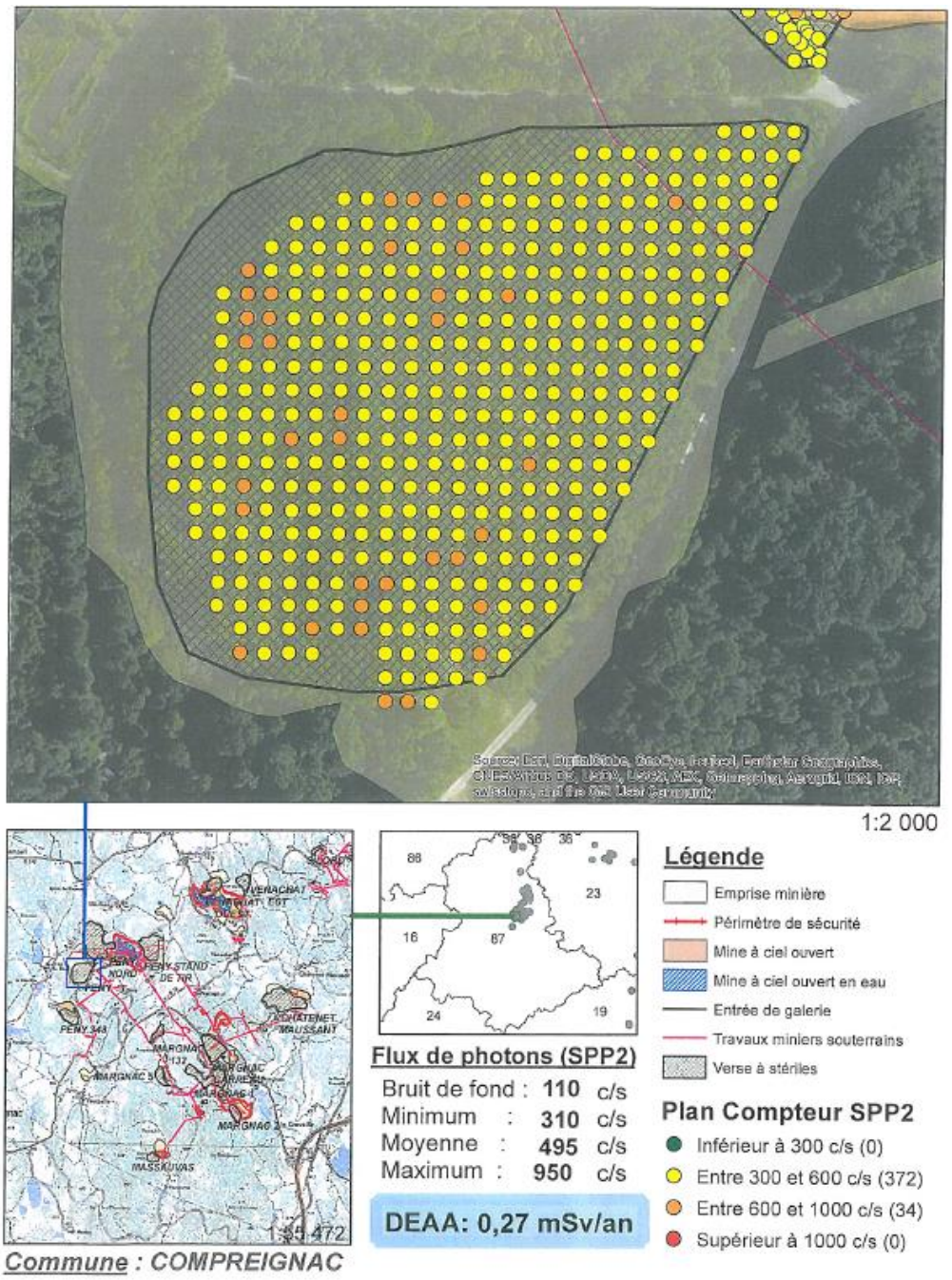
Recensement des verses à stériles. Points de mesures SPP2 et localisation de la verse à stérile de BELLEZANE par rapport à la MCO. On remarque la zone d'emprise minière étendue sur une surface beaucoup plus importante que les verses à stériles.

Annexe3.8 : Extrait du PNGMDR



Recensement des verses à stériles. Points de mesures SPP2 et localisation de la verse à stérile de FANAY par rapport à la MCO

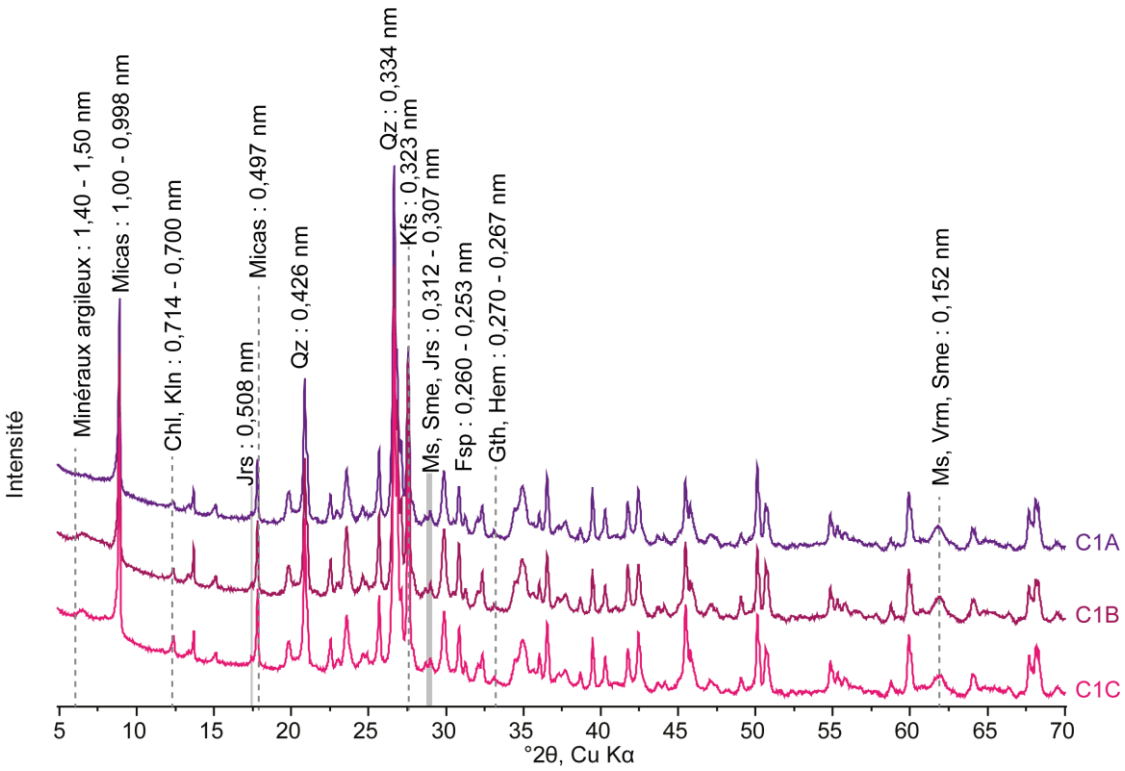
Annexe 3.9 : Extrait du PNGMDR



Recensement des verses à stériles. Points de mesures SPP2 et localisation de la verse à stérile de PENY. On distingue le début de la MCO dans la partie supérieure droite de l'image.

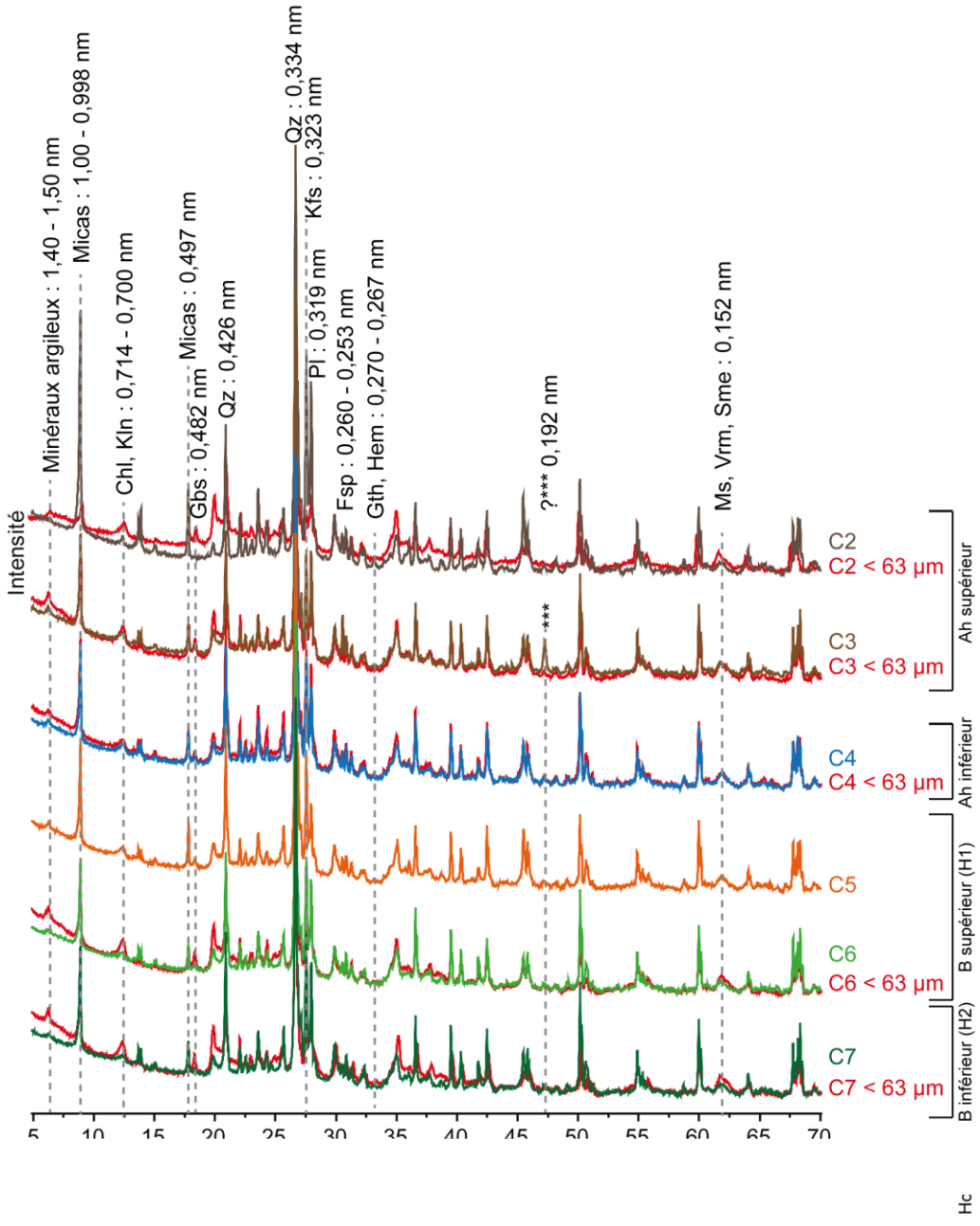
Annexe 5.1

Diffractogrammes des 3 sections de la roche avec un gradient jaune du profil de la tranchée #2, site A. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont indiqués à droite des diffractogrammes.



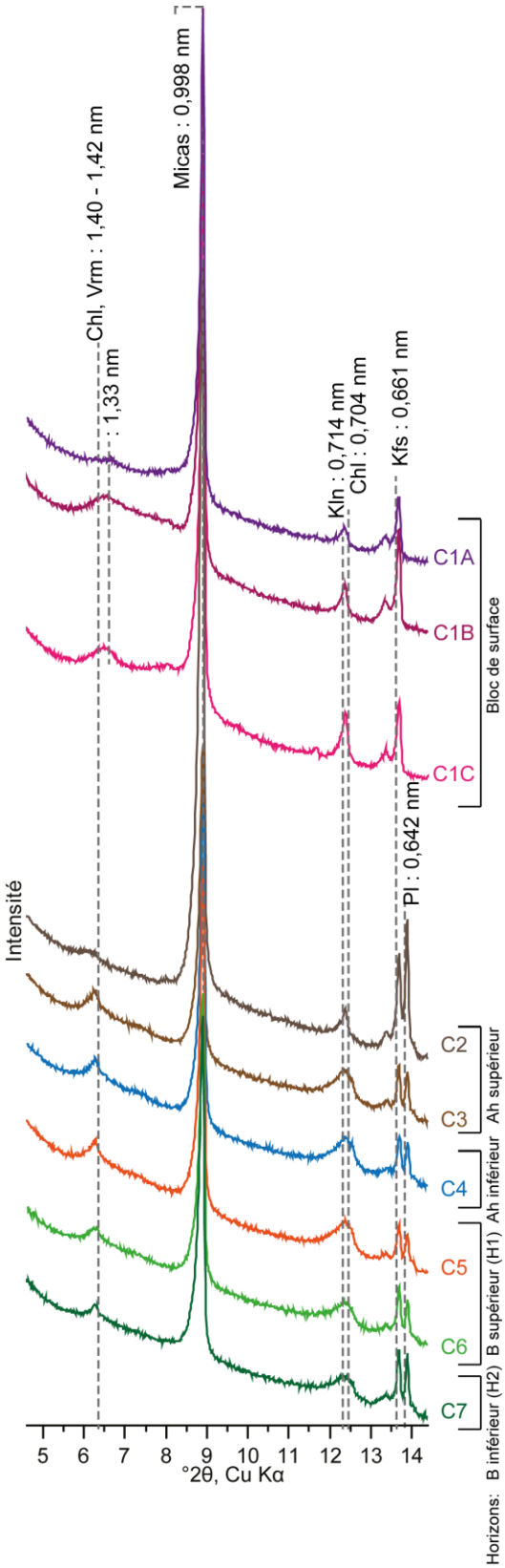
Annexe 5.2

Diffractogrammes des échantillons de technosol du profil tranchée #2, site A. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont indiqués à droite des diffractogrammes.

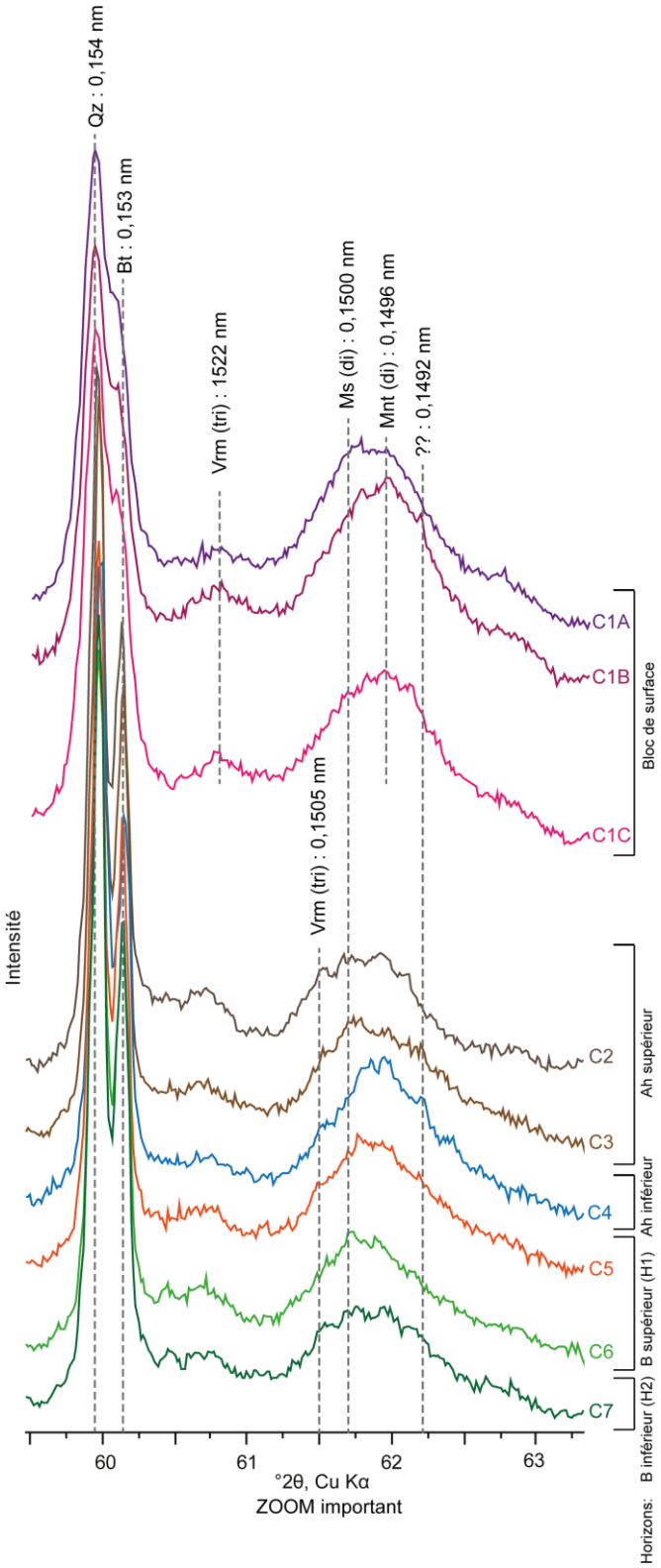


Annexe 5.3

Zoom sur les petits angles des diffractogrammes du profil de la tranchée #2, site A. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont à droite des diffractogrammes.



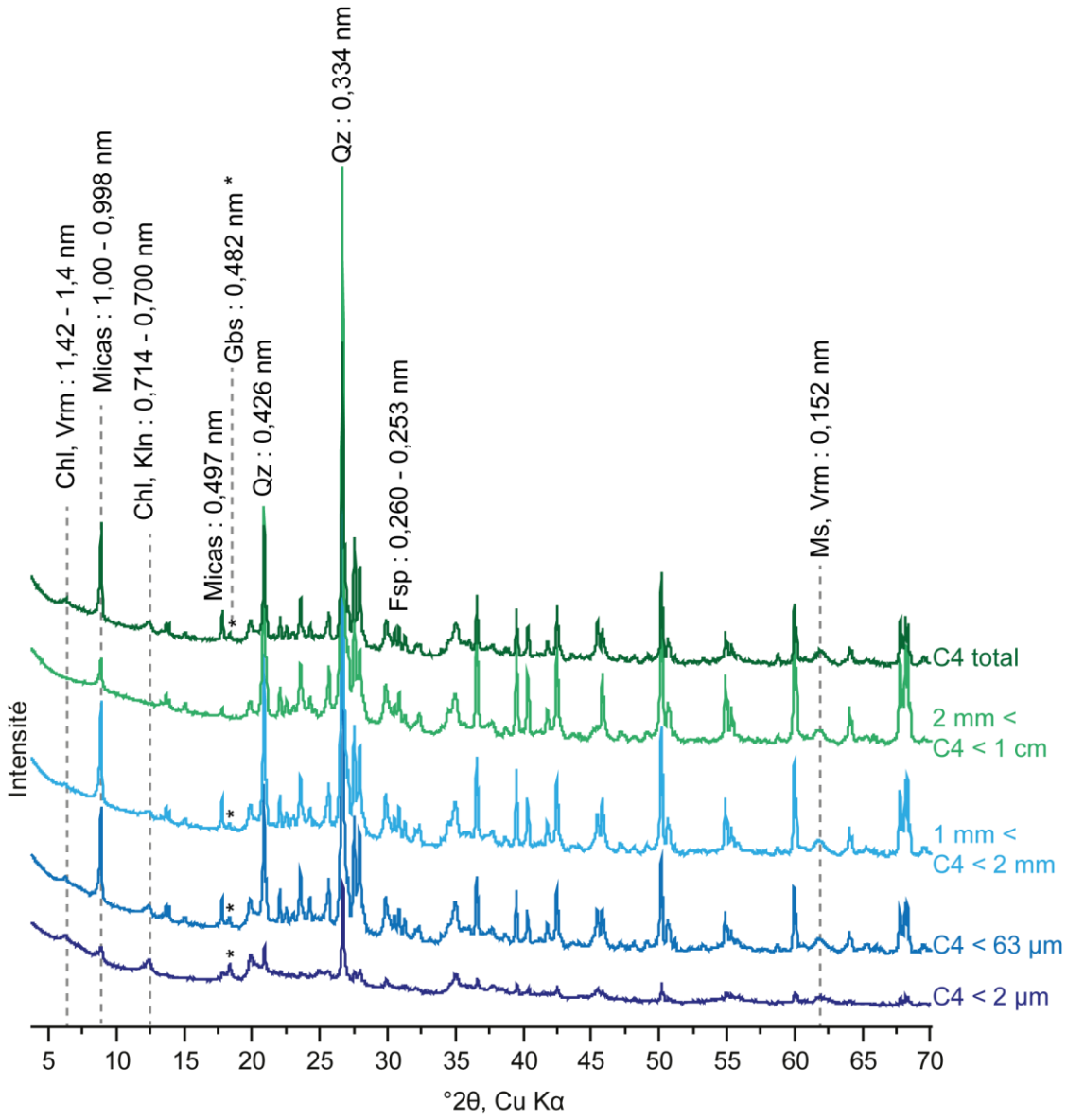
Annexe 5.4



Zoom sur les grands angles des diffractogrammes du profil de la tranchée #2, site A. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-02- sont indiqués à droite des diffractogrammes.

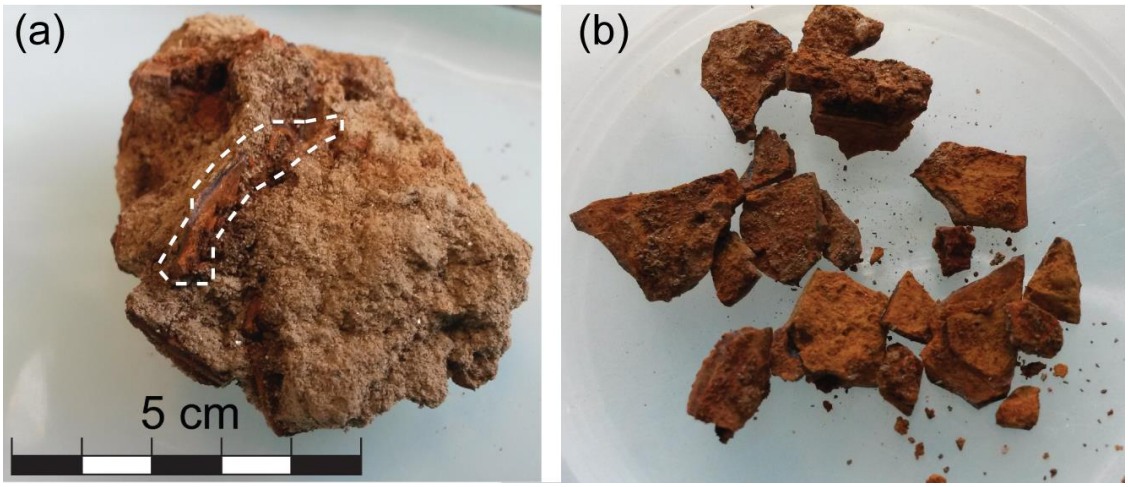
Annexe 5.5

Diffractogrammes des différentes fractions granulométriques séparées dans l'échantillon FAN-02-C4, horizon Ah inférieur (tranchée #2 du site A de Fanay).



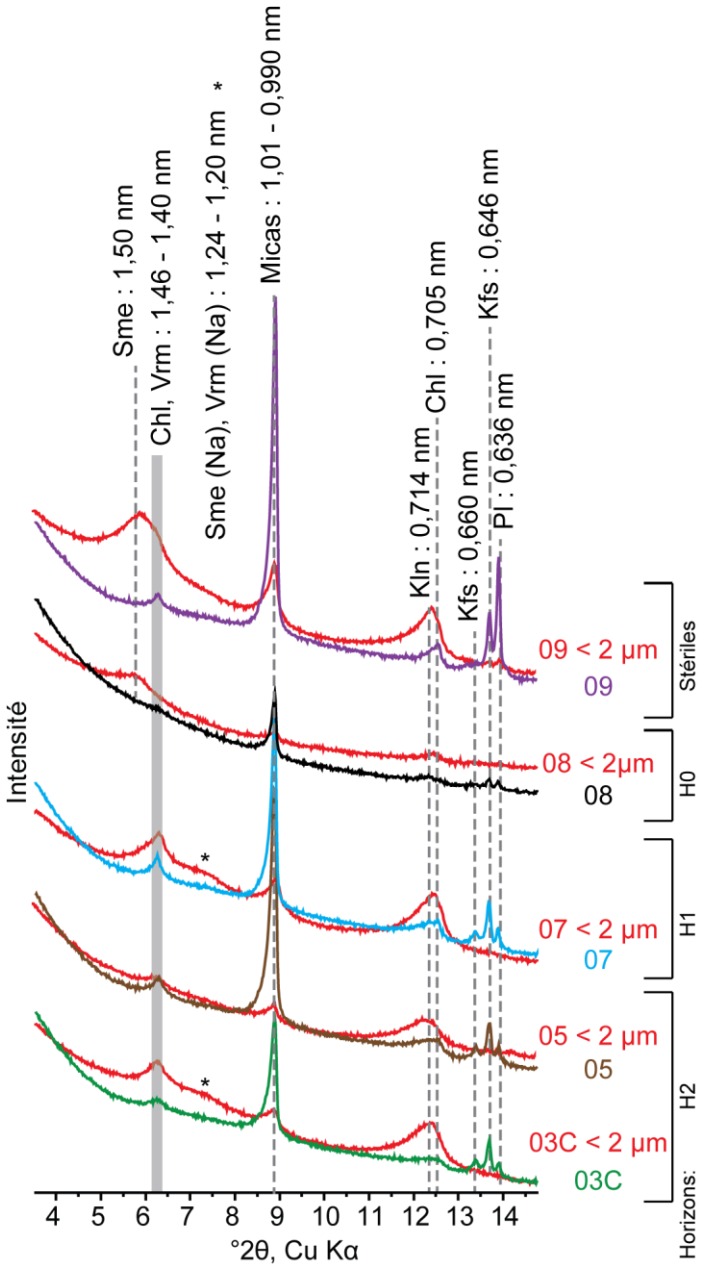
Annexe 5.6

(a) Echantillon FAN-05-02 contenant une plaquette noire indurée visible dans les pointillés blancs. (b) Plaquettes noires centimétriques composant l'échantillon FAN-05-02C. L'échelle est valable pour les deux prises de vues.

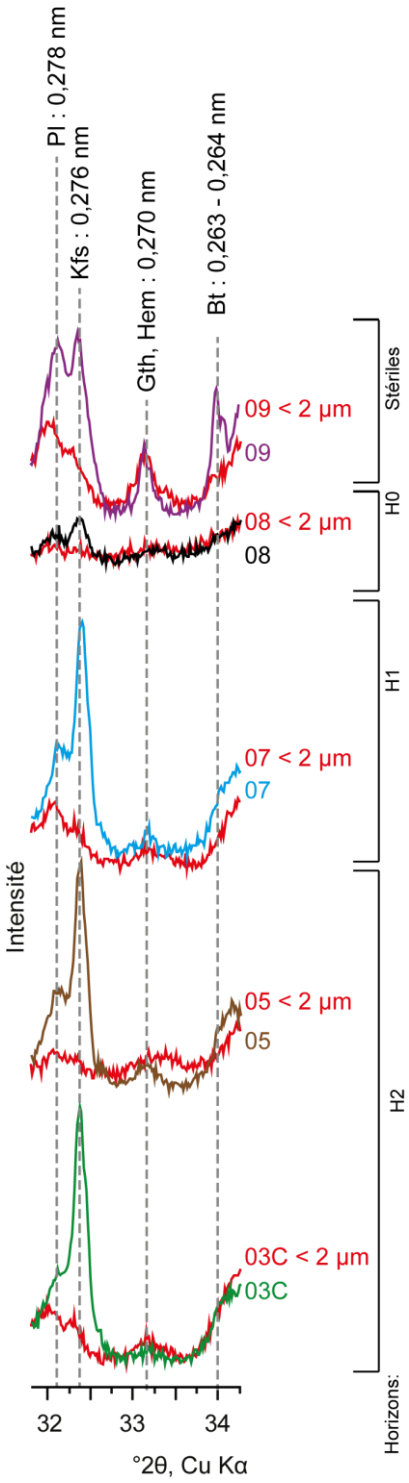


Annexe 5.7

Diffractogrammes de la fraction argileuse comparée à l'échantillon total aux petits angles. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-05- sont indiqués à droite des diffractogrammes. 03C est l'auréole d'altération du bloc (patch gris) dans l'horizon H2.

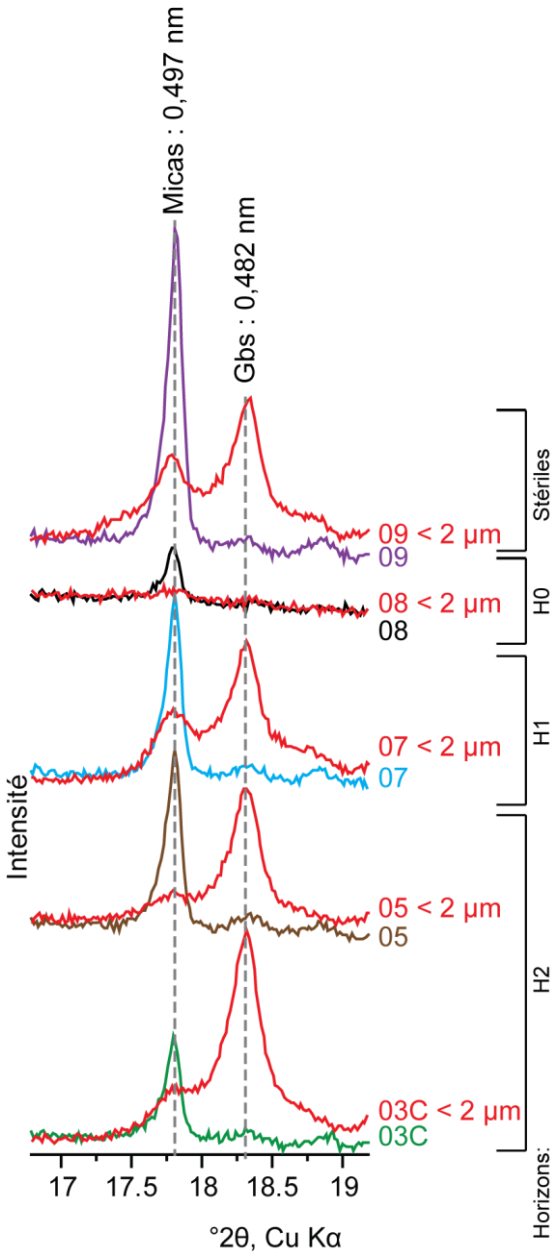


Annexe 5.8



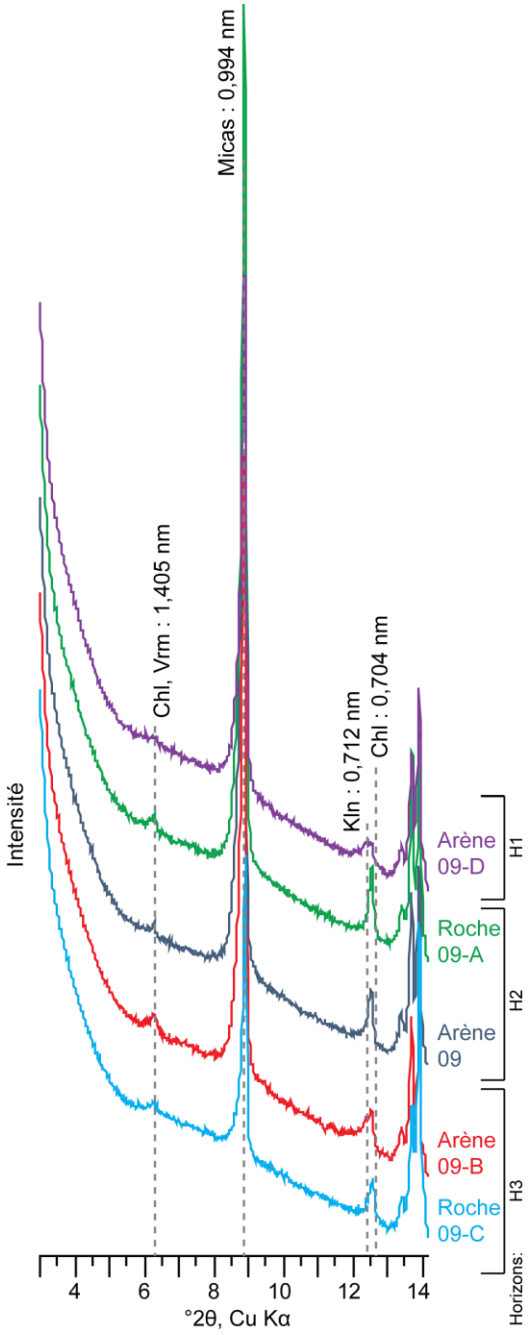
Diffractogrammes de la fraction argileuse comparée à l'échantillon total pour la région mettant en évidence les oxydes de fer. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-05- sont indiqués à droite des diffractogrammes. 03C est l'auréole d'altération du bloc (patch gris) dans l'horizon H2.

Annexe 5.9



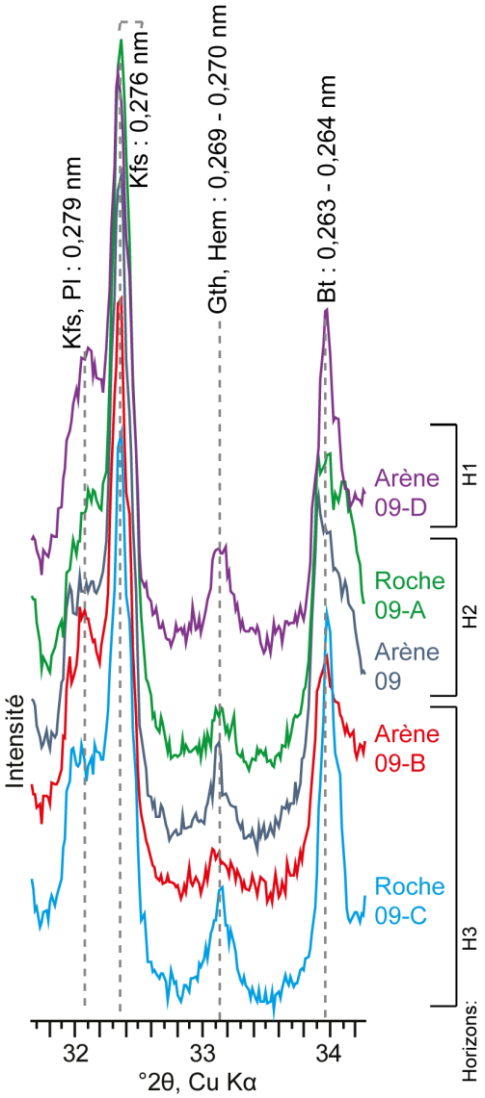
Diffractogrammes de la fraction argileuse comparée à l'échantillon total pour la région mettant en évidence le pic majeur de la gibbsite. Les derniers caractères des échantillons dont le nom commence par FAN-05- sont indiqués à droite des diffractogrammes. 03C est l'auréole d'altération du bloc (patch gris) dans l'horizon H2.

Annexe 5.10



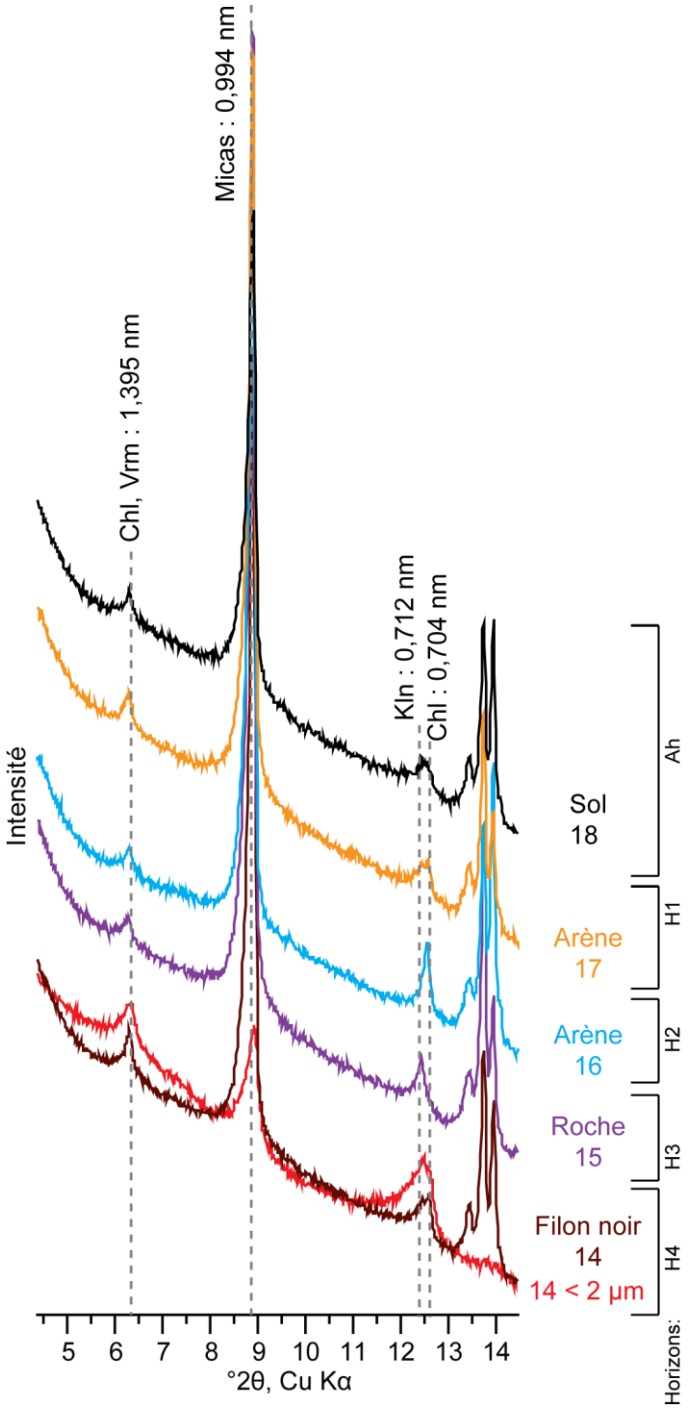
Diffractogrammes des échantillons totaux du profil W. Zoom aux petits angles. A droite sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

Annexe 5.11



Diffractogrammes des échantillons totaux du profil W. Zoom sur la zone mettant en évidence la présence des oxydes de Fe. A droite des diffractogrammes sont indiqués les derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

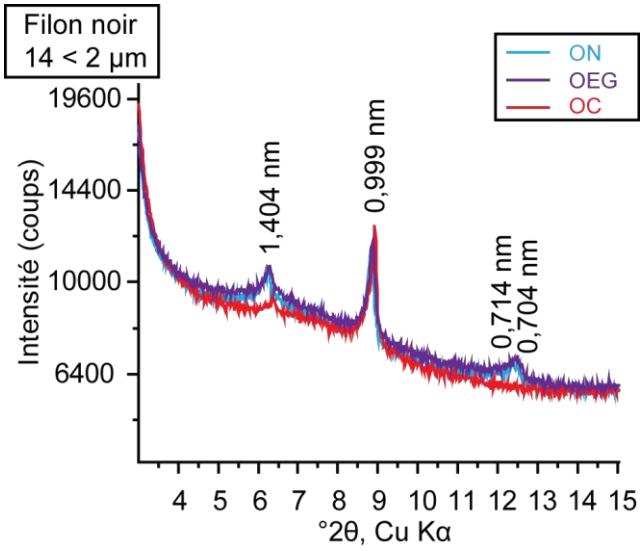
Annexe 5.12



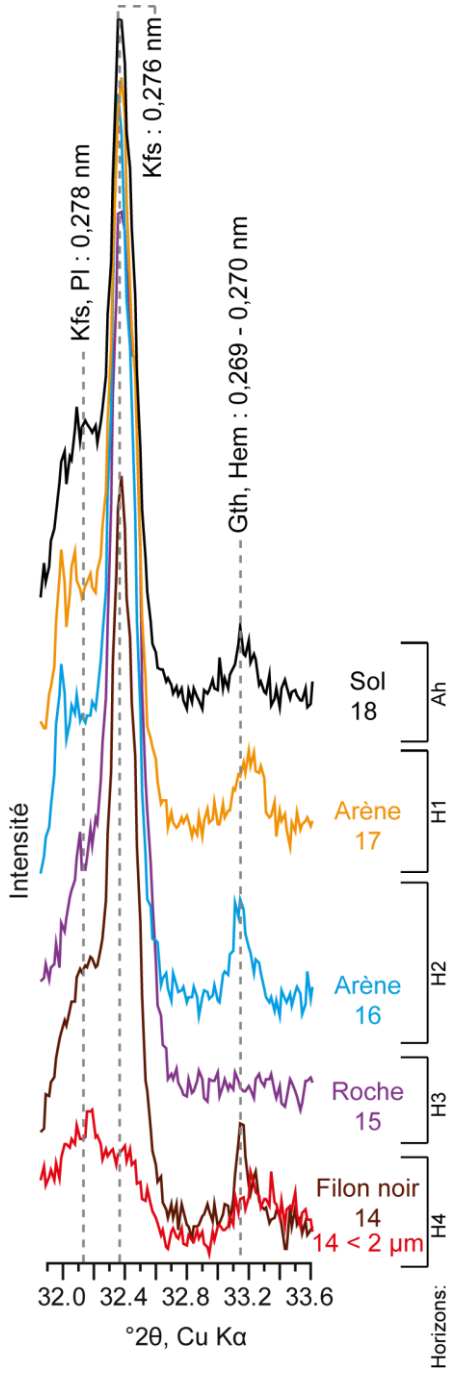
Zoom aux petits angles des diffractogrammes des échantillons totaux (et de la fraction argileuse de 14) du profil X. A droite sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

Annexe 5.13

Diffractogrammes de la fraction argileuse orientée, orientée et imprégnée dans l'éthylène glycol et orientée et chauffée à 550°C de l'échantillon PEN-04-A-14 < 2 µm.



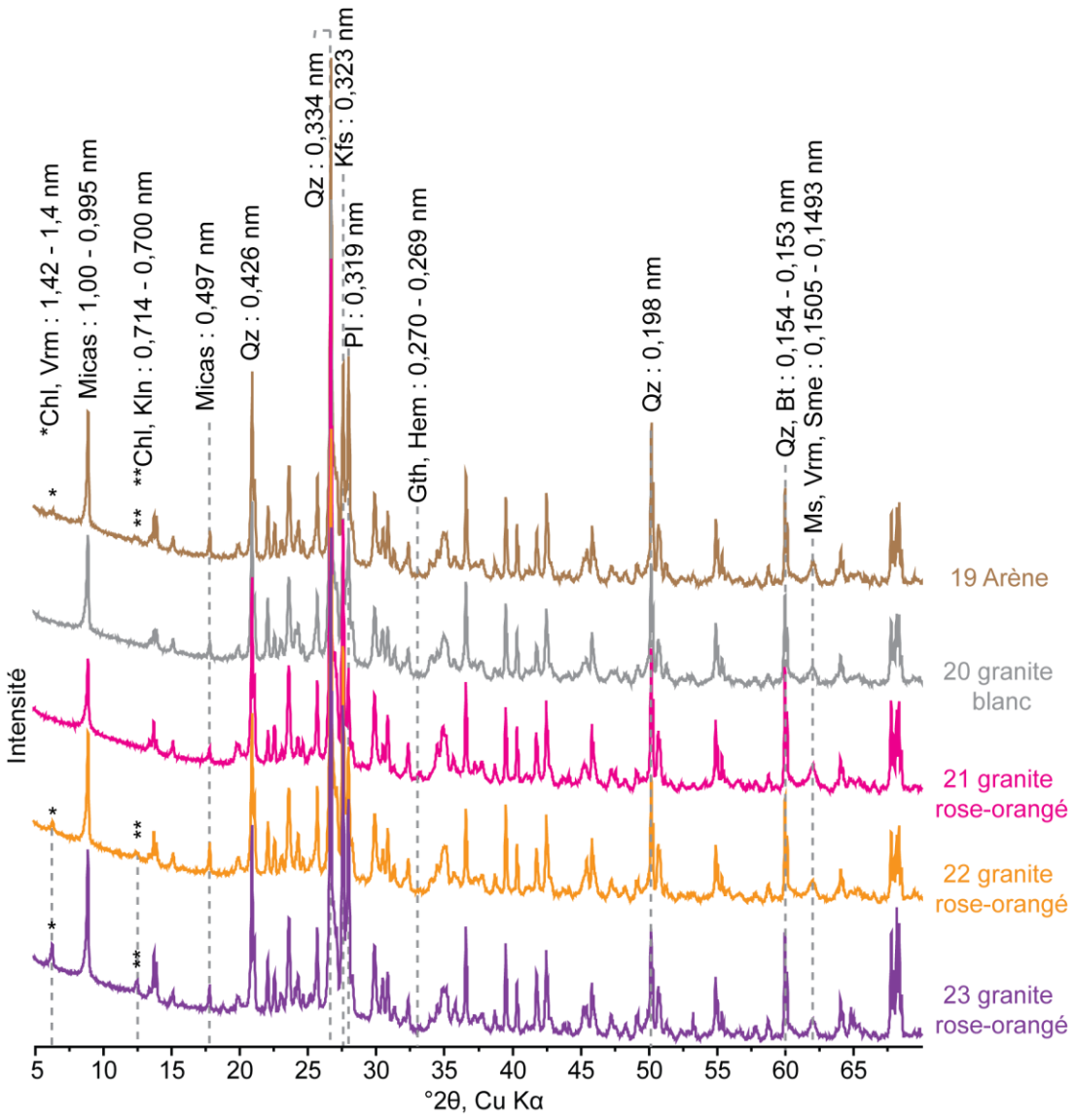
Annexe 5.14



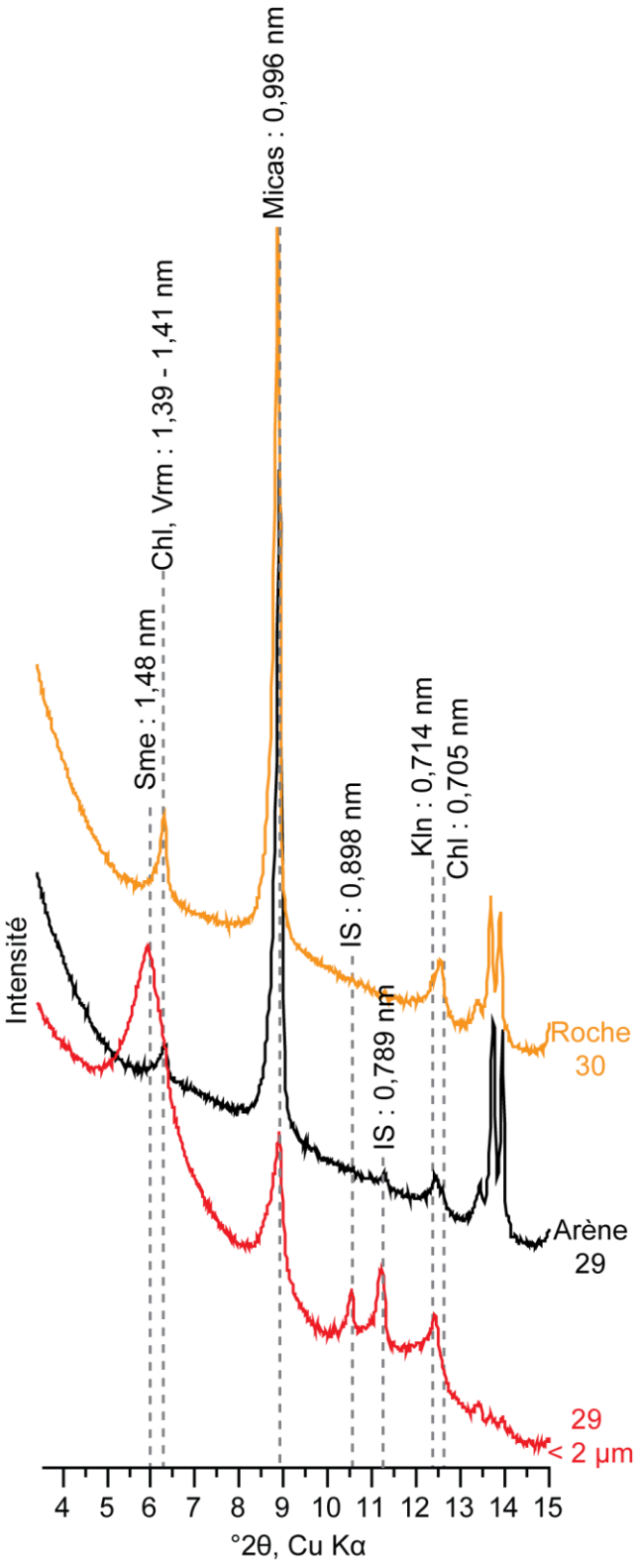
Diffractogrammes des échantillons totaux du profil X. L'échantillon PEN-04-A-14 est associé à sa fraction argileuse. Zoom sur la zone mettant en évidence la présence des oxydes de Fe. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

Annexe 5.15

Diffractogrammes des échantillons totaux du profil Y. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères identifiant les échantillons dans ce profil où la numérotation commence par PEN-04-A-.

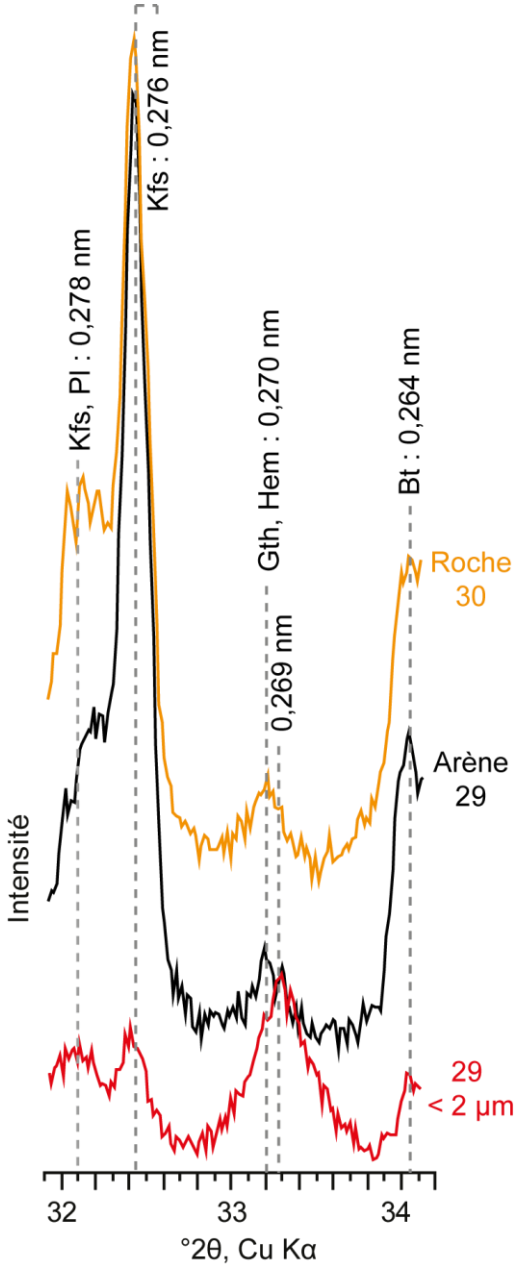


Annexe 5.16



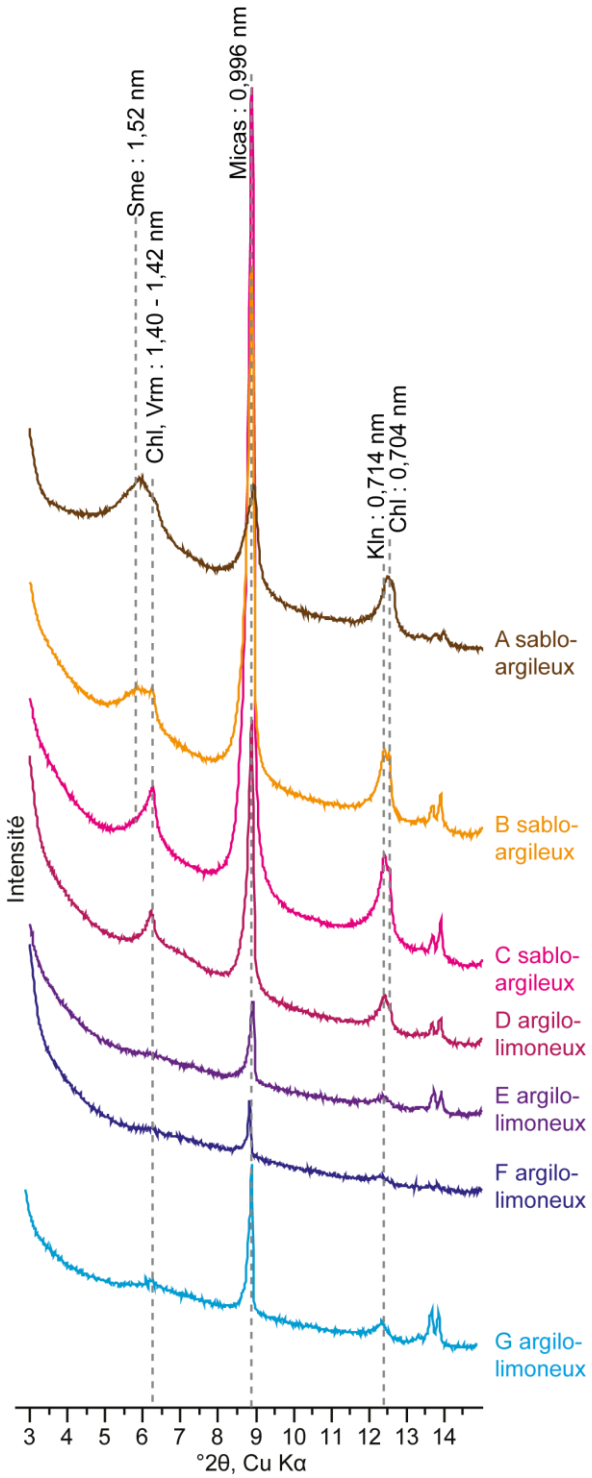
Zoom sur les petits angles. Les deux derniers caractères identifiant les échantillons dont la numérotation commence par PEN-04-A- sont à droite. L'échantillon d'arène 29 est associé à sa fraction argileuse. 30 est une roche granitique orangée.

Annexe 5.17



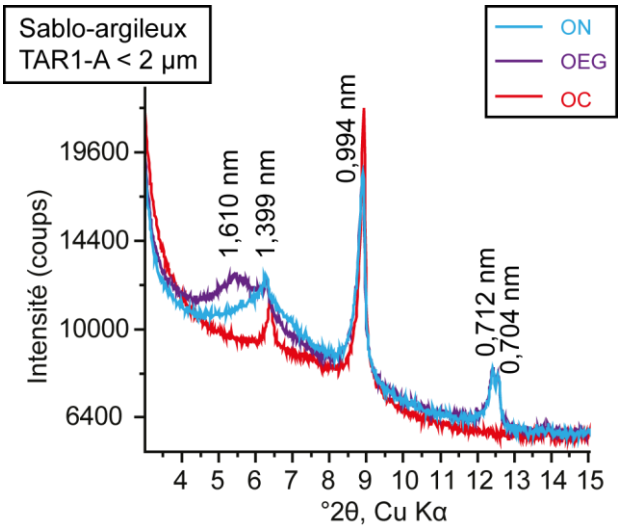
Zoom sur la zone du diffractogramme mettant en évidence la présence des oxydes de Fe. A droite des diffractogrammes sont indiqués les deux derniers caractères des échantillons dont la numérotation commence par PEN-04-A-. L'échantillon d'arène 29 est associé à sa fraction argileuse.

Annexe 5.18



Zoom sur les petits angles des diffractogrammes des échantillons totaux du profil de la tarière 1 dont le nom commence par PEN-TAR-1.

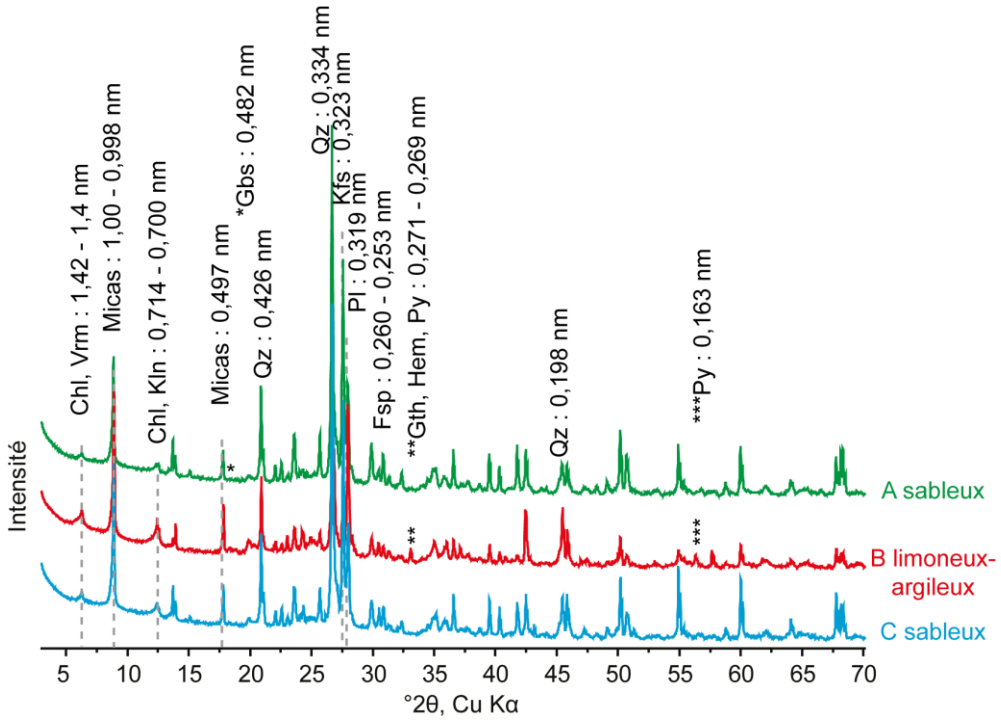
Annexe 5.19



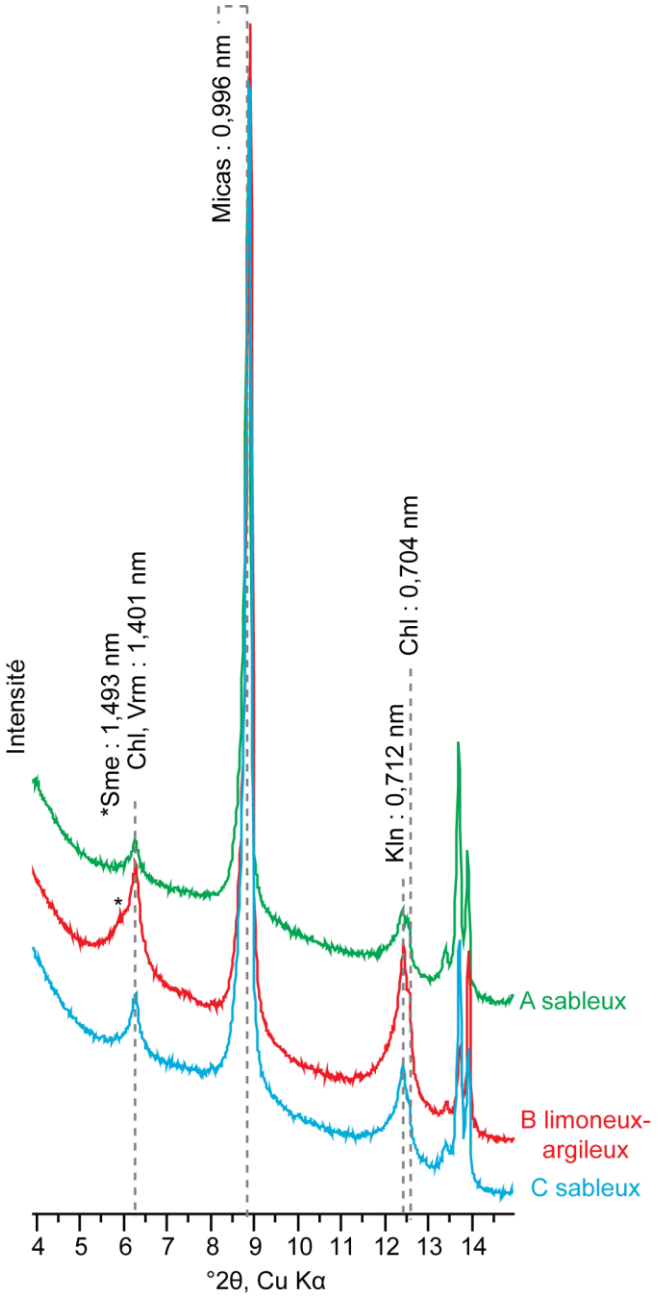
Diffractogrammes des fractions argileuses orientées, orientées et imprégnées dans l'éthylène glycol et orienté et chauffé à 550°C de l'échantillon PEN-TAR1-A < 2 µm, l'horizon superficiel argilo-silteux.

Annexe 5.20

Diffractogrammes des échantillons totaux du profil de la tarière 2 de la zone humide en bas de Pény. A droite des diffractogrammes se trouve le dernier caractère identifiant la série d'échantillon qui commence par PEN-TAR2-.

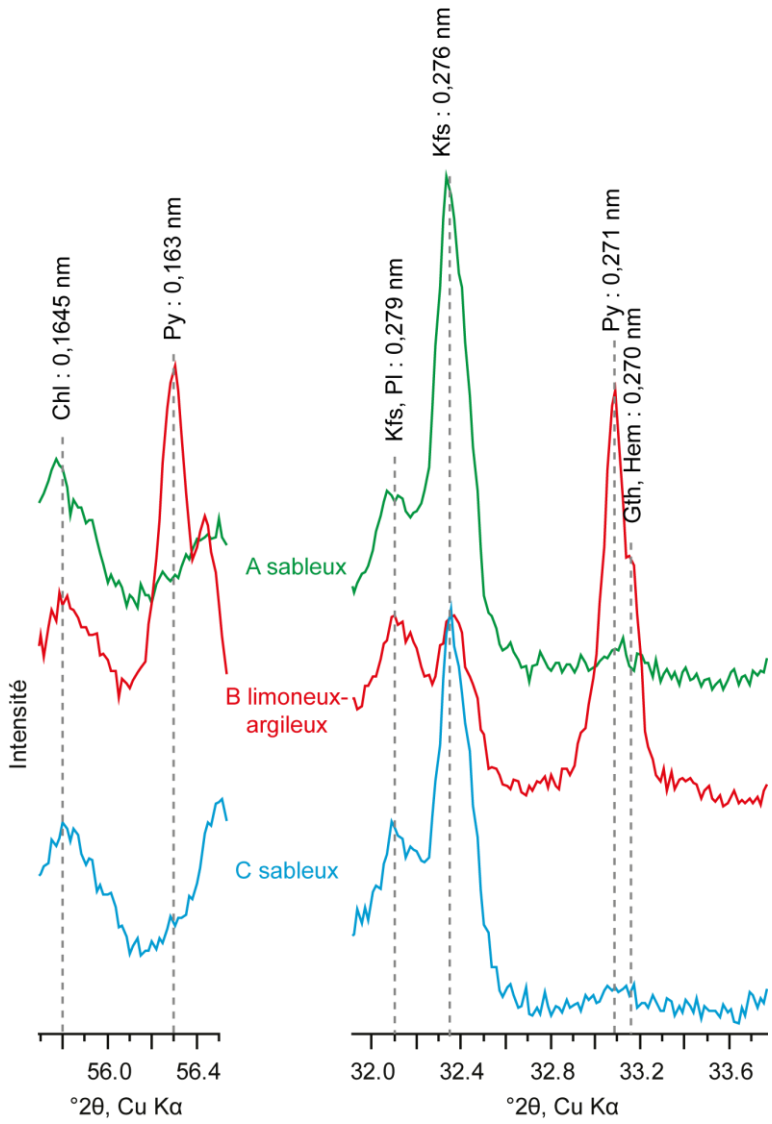


Annexe 5.21



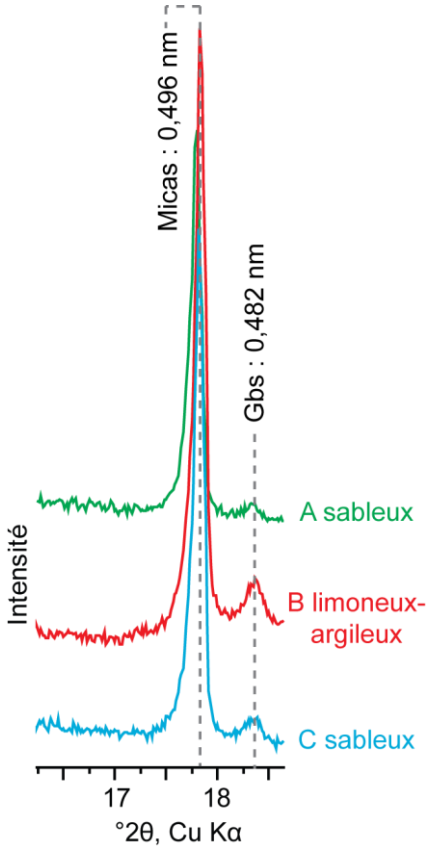
Zoom sur les petits angles. A droite des diffractogrammes se trouve le dernier caractère identifiant la série d'échantillon qui commence par PEN-TAR2-.

Annexe 5.22



Zoom sur les zones d'intérêt pour l'identification des oxydes de Fe et sulfures. Au centre des diffractogrammes se trouve le dernier caractère identifiant l'échantillon dont le nom commence par PEN-TAR2-.

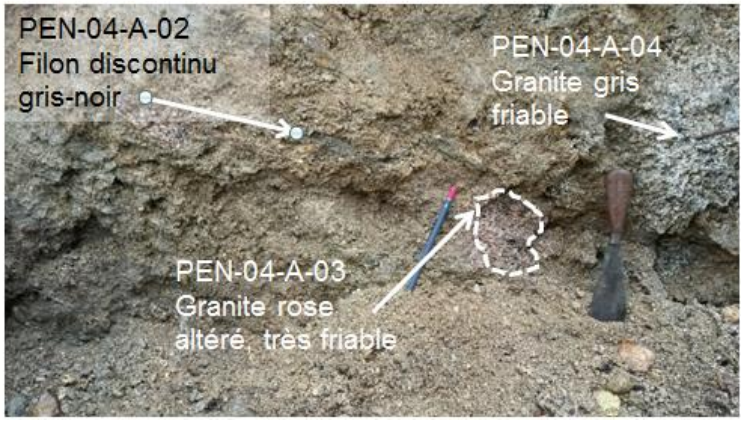
Annexe 5.23



Zoom sur la zone d'intérêt pour l'identification de la gibbsite. A droite des diffractogrammes se trouve le dernier caractère identifiant la série d'échantillon qui commence par PEN-TAR2-.

Annexe 5.24

Photos de terrain complémentaires des échantillons de la tranchée A de Pény



Annexe 5.25

Photos de terrain complémentaires des échantillons de la tranchée A de Pény.

PEN-04-A-07 Fines jaune orangées à 0,50m de profondeur 800 cps

PEN-04-A-08 Fines roses à grains fins à la base de la tranchée 1000 cps

Annexe 5.26

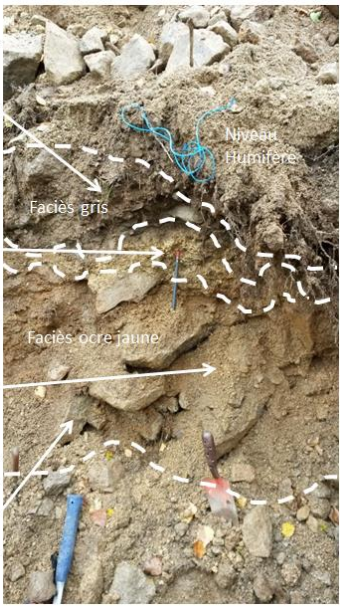
Photos de terrain complémentaires des échantillons de la tranchée A de Pény.

PEN-04-A-10 : Boue grise marron humide sous le niveau humifère, à 10cm de profondeur. Présence de petits blocs de 5 à 10 cm de granite à gros grains ainsi que de petites racines.

PEN-04-A-11 : Niveau de granite à gros grains jaune orangé. Prélèvement du bloc friable. De 30 à 40 cm de profondeur.

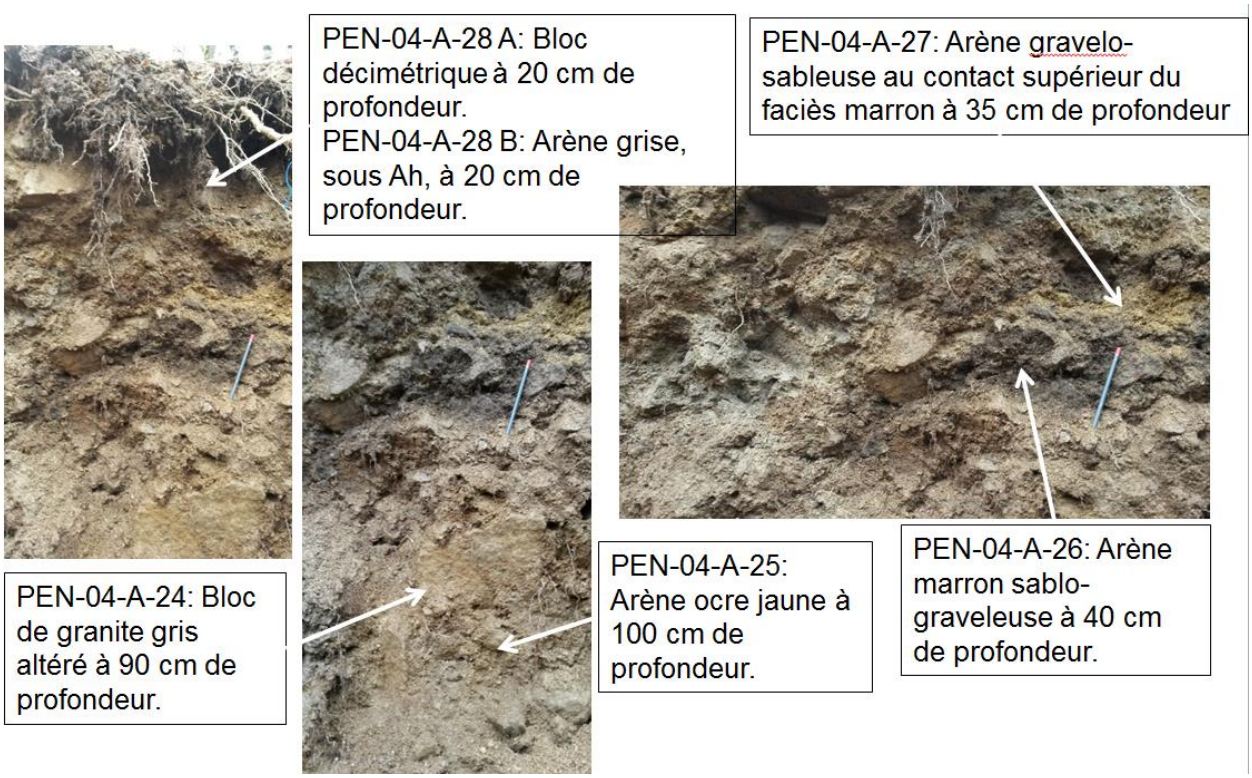
PEN-04-A-12 : Fines de la matrice, petits morceaux de granite. Présence de quelques racines très fines. Le prélèvement est fait à près de 50 cm sous le niveau humifère.

PEN-04-A-13 : Bloc de granite frais à gros grains, gris blanc. A 70 cm de profondeur.



Annexe 5.27

Photos de terrain complémentaires des échantillons de la tranchée A du sommet de Pény.



Annexes 5.28

Tableau des coefficients de variation (CV) des éléments majeurs et de l'uranium. Les valeurs de CV > 10 % sont en gras.

Nom de l'échantillon	Méthode de mesure	% SiO2	% Al2O3	% Fe2O3	% CaO	% MgO	% Na2O	% K2O	% TiO2	% MnO	% P2O5	U
FAN-02-C1A	ICP-MS Bondy		15.64	2.30	0.58	0.78	0.24	8.20	0.42	0.02	0.41	239.07
FAN-02-C1A	ALS	70.30	14.20	1.98	0.50	0.69	0.27	7.03	0.40	0.02	0.37	255.00
Ecart type			1.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	11.3
moyenne			14.9	2.1	0.5	0.7	0.3	7.6	0.4	0.0	0.4	247.0
CV			6.8	**10.7**	**10.4**	8.4	8.7	**10.9**	3.7	**13.5**	7.8	4.6
FAN-02-C1B	ICP-MS Bondy		15.5	2.2	0.4	0.7	0.3	8.8	0.4	0.0	0.4	144.3
FAN-02-C1B	ALS	69.3	15.7	2.1	0.4	0.7	0.3	8.2	0.4	0.0	0.4	144.0
Ecart type			0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.2
moyenne			15.6	2.2	0.4	0.7	0.3	8.5	0.4	0.0	0.4	144.1
CV			0.6	3.3	9.7	1.5	**15.0**	5.5	1.5	5.5	4.5	0.1
FAN-02-C1C	ICP-MS Bondy		15.3	2.3	0.4	0.7	0.2	8.3	0.4	0.0	0.4	1280.3
FAN-02-C1C	ALS	65.6	15.4	2.4	0.5	0.8	0.3	7.6	0.4	0.0	0.4	997.0
Ecart type			0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	200.3
moyenne			15.4	2.4	0.4	0.7	0.3	7.9	0.4	0.0	0.4	1138.6
CV			0.3	3.9	7.8	9.7	2.8	6.9	2.7	8.8	4.1	**17.6**
FAN-03-C1A	ICP-MS Bondy		15.0	2.1	0.7	0.5	2.2	6.0	0.5	0.0	0.4	24.2
FAN-03-C1A	ALS	71.4	14.6	2.0	0.7	0.5	2.1	5.6	0.5	0.0	0.4	27.5
Ecart type			0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	2.4
moyenne			14.8	2.1	0.7	0.5	2.2	5.8	0.5	0.0	0.4	25.8
CV			2.0	3.6	1.6	2.2	2.0	4.3	1.1	**16.0**	0.3	9.1
FAN-03-C1B	ICP-MS Bondy		15.4	1.0	0.6	0.2	3.4	6.6	0.1	0.0	0.4	31.2
FAN-03-C1B	ALS	72.8	13.7	0.8	0.6	0.2	3.1	5.8	0.1	0.0	0.3	32.6
Ecart type			1.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.6	0.0	0.0	0.0	1.0
moyenne			14.5	0.9	0.6	0.2	3.2	6.2	0.1	0.0	0.4	31.9
CV			8.3	**12.9**	5.7	11.1	7.3	9.9	**11.9**	**24.2**	8.6	3.0
FAN-03-C2A	ICP-MS Bondy		15.5	2.6	0.7	0.7	2.1	6.4	0.7	0.0	0.5	20.6
FAN-03-C2A	ALS	69.0	15.0	2.5	0.7	0.7	2.1	6.0	0.6	0.0	0.5	24.0
Ecart type			0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	2.4
moyenne			15.2	2.5	0.7	0.7	2.1	6.2	0.6	0.0	0.5	22.3
CV			2.4	3.7	1.0	3.4	0.3	4.5	1.1	2.4	1.0	**10.8**
FAN-03-C2B	ICP-MS Bondy		15.1	2.3	0.5	0.5	2.1	6.0	0.4	0.0	0.4	12.8
FAN-03-C2B	ALS	70.1	15.0	2.2	0.5	0.5	2.1	5.6	0.5	0.0	0.4	13.5
Ecart type			0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.5
moyenne			15.0	2.2	0.5	0.5	2.1	5.8	0.4	0.0	0.4	13.1
CV			0.7	3.4	3.2	0.3	0.3	5.8	0.4	8.5	1.9	3.7

Nom de l'échantillon	Méthode de mesure	% SiO2	% Al2O3	% Fe2O3	% CaO	% MgO	% Na2O	% K2O	% TiO2	% MnO	% P2O5	% BaO	% LOI	% C	% S	U
FAN-03-C3	ICP-MS Bondy		15.2	1.4	0.5	0.4	2.7	5.4	0.3	0.0	0.4					8.1
FAN-03-C3	ALS	69.5	15.0	1.3	0.5	0.4	2.6	5.2	0.4	0.0	0.4	0.0	2.1	0.1	0.0	7.6
Ecart type			0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0					0.4
moyenne			15.1	1.4	0.5	0.4	2.6	5.3	0.3	0.0	0.4					7.9
CV			1.1	4.4	3.6	1.2	2.7	3.6	5.3	2.7	3.4					4.5
FAN-03-C4A	ICP-MS Bondy		20.2	3.9	0.2	0.9	0.4	5.8	0.5	0.0	0.4					33.2
FAN-03-C4A	ALS	59.8	19.2	3.6	0.3	0.9	0.4	5.3	0.6	0.0	0.3	0.0	8.7	0.2	<0.01	34.5
Ecart type			0.7	0.2	0.0	0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	0.0					0.9
moyenne			19.7	3.8	0.2	0.9	0.4	5.5	0.5	0.0	0.4					33.9
CV			3.7	5.6	9.4	5.6	0.7	5.9	**13.0**	12.6	5.3					2.6
FAN-03-C4B	ICP-MS Bondy		18.9	2.6	0.3	0.8	0.5	5.9	0.4	0.0	0.4					23.9
FAN-03-C4B	ALS	61.7	20.0	3.3	0.3	0.9	0.4	6.1	0.5	0.0	0.4	0.0	8.2	0.1	0.0	28.9
Ecart type			0.7	0.5	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0					3.6
moyenne			19.4	2.9	0.3	0.9	0.4	6.0	0.4	0.0	0.4					26.4
CV			3.8	**16.5**	4.3	6.6	**14.5**	2.7	**22.0**	**10.9**	2.4					**13.5**
FAN-03-C4B1	ICP-MS Bondy		18.4	11.3	0.2	0.8	0.3	5.6	0.4	0.0	0.4					38.0
FAN-03-C4B1	ALS	56.2	18.5	10.4	0.2	0.8	0.3	5.5	0.5	0.0	0.4	0.0	8.0	0.1	0.0	41.4
Ecart type			0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0					2.4
moyenne			18.4	10.8	0.2	0.8	0.3	5.5	0.4	0.0	0.4					39.7
CV			0.1	6.1	**10.8**	0.6	1.9	1.4	**10.0**	**12.7**	1.4					6.1
FAN-02-C3	ALS	63.0	16.1	2.9	0.1	0.5	1.5	4.2	0.5	0.1	0.4	0.0	11.9	3.0	0.0	30.7
FAN-02-C3	ALS	60.8	16.5	3.0	0.1	0.5	1.3	4.5	0.5	0.1	0.3	0.0	12.1	3.3	0.0	33.1
Ecart type		1.6	0.3	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	1.7
moyenne		61.9	16.3	2.9	0.1	0.5	1.4	4.3	0.5	0.1	0.3	0.0	12.0	3.1	0.0	31.9
CV		2.5	2.0	3.4	5.7	7.1	**12.5**	4.9	0.0	0.0	2.0	**20.2**	0.9	7.9	**28.3**	5.3
FAN-02-D7C	ALS	71.6	14.4	1.0	0.5	0.3	3.2	5.9	0.2	0.0	0.3	0.0	1.1			22.8
FAN-02-D7C-1	ALS	71.6	15.1	1.3	0.6	0.4	3.4	5.6	0.2	0.0	0.3	0.1	1.4	0.0		29.0
Ecart type		0.0	0.5	0.2	0.1	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2			4.4
moyenne		71.6	14.7	1.1	0.5	0.4	3.3	5.7	0.2	0.0	0.3	0.0	1.3			25.9
CV		0.0	3.6	**17.4**	**11.1**	**13.9**	5.8	3.8	**19.1**	0.0	7.2	**15.7**	**15.1**			**16.9**
CV moyen		*1.3*	*2.7*	*7.3*	*6.5*	*5.5*	*5.7*	*5.4*	*7.1*	*9.1*	*3.8*	***18.0***	*8.0*	*7.9*	***28.3***	*7.5*

Tableau des coefficients de variation (CV) des éléments majeurs et de l'uranium. Les valeurs de CV > 10 % sont en gras.

Annexe 5.30

Nom de l'échantillon	Méthode de mesure	Ba	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Pr	Rb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	V	W	Y	Yb	Zr
FAN-02-C1A	ICP-MS Bondy	375.3	246.7	1.7		2.3	0.9	0.6		7.1	5.9	0.3	108.4	0.1		96.1	27.5	637.2	12.1		51.3		0.6	73.3	0.1	32.3	13.6	9.9	0.6	213.1
FAN-02-C1A	ALS	387.0	219.0	10.0	43.3	2.0	0.7	0.5	33.7	5.3	7.5	0.3	93.8	0.1	15.5	85.7	24.0	595.0	11.8	17.0	51.1	2.1	0.5	77.3	0.1	31.0	12.0	9.8	0.6	272.0
Ecart type		8.3	19.6	5.9		0.2	0.1	0.1		1.3	1.1	0.0	10.3	0.0		7.3	2.5	29.8	0.2		0.2		0.1	2.8	0.0	0.9	1.1	0.1	0.1	41.7
moyenne		381.2	232.8	5.8		2.2	0.8	0.6		6.2	6.7	0.3	101.1	0.1		90.9	25.8	616.1	11.9		51.2		0.6	75.3	0.1	31.6	12.8	9.8	0.6	242.5
CV		2.2	8.4	101.1		8.0	12.1	16.3		21.4	16.8	2.6	10.2	9.4		8.1	9.6	4.8	2.0		0.3		10.2	3.7	5.9	2.9	8.6	0.6	8.4	17.2
FAN-02-C1B	ICP-MS Bondy	321.6	117.9	1.4		1.8	0.7	0.5		4.6	5.3	0.3	45.4	0.1		51.9	14.1	588.7	7.7		47.8		0.4	48.8	0.1	32.7	17.3	7.5	0.5	185.4
FAN-02-C1B	ALS	417.0	119.0	10.0	44.1	2.1	0.6	0.5	32.5	4.0	6.2	0.3	46.6	0.1	13.4	52.2	13.8	611.0	8.0	17.0	53.5	1.9	0.5	54.2	0.1	33.0	36.0	9.2	0.6	232.0
Ecart type		67.4	0.7	6.1		0.2	0.0	0.0		0.4	0.6	0.0	0.9	0.0		0.2	0.3	15.7	0.2		4.1		0.1	3.8	0.0	0.2	13.2	1.2	0.1	32.9
moyenne		369.3	118.5	5.7		1.9	0.7	0.5		4.3	5.8	0.3	46.0	0.1		52.1	13.9	599.9	7.9		50.6		0.5	51.5	0.1	32.9	26.7	8.4	0.5	208.7
CV		18.3	0.6	105.8		12.5	4.0	9.6		9.4	10.9	8.7	1.9	31.1		0.4	2.0	2.6	2.6		8.0		13.2	7.4	12.8	0.6	49.5	14.0	23.5	15.8
FAN-02-C1C	ICP-MS Bondy	407.1	150.4	2.2		2.0	0.7	0.6		5.6	6.4	0.3	59.9	0.1		63.1	17.3	637.6	9.3		51.7		0.5	68.1	0.1	31.9	18.3	9.0	0.5	228.3
FAN-02-C1C	ALS	405.0	147.0	10.0	41.3	1.8	0.7	0.6	34.7	4.5	6.8	0.3	54.7	0.1	14.7	61.8	16.7	634.0	8.8	18.0	45.7	1.1	0.4	68.2	0.1	42.0	15.0	9.2	0.6	256.0
Ecart type		1.5	2.4	5.5		0.2	0.0	0.0		0.8	0.3	0.0	3.7	0.0		0.9	0.5	2.5	0.4		4.2		0.1	0.1	0.0	7.1	2.3	0.2	0.0	19.6
moyenne		406.1	148.7	6.1		1.9	0.7	0.6		5.1	6.6	0.3	57.3	0.1		62.5	17.0	635.8	9.1		48.7		0.5	68.1	0.1	37.0	16.6	9.1	0.5	242.2
CV		0.4	1.6	89.8		8.2	4.0	3.3		15.7	4.6	13.0	6.5	23.0		1.5	2.8	0.4	4.0		8.7		13.7	0.1	18.2	19.3	13.9	1.7	8.1	8.1
FAN-03-C1A	ICP-MS Bondy	284.4	203.4	2.1		3.5	1.3	0.6		9.2	6.8	0.5	81.2	0.1		100.8	26.0	498.5	16.5		48.2		0.9	89.8	0.2	13.4	11.5	14.4	1.0	229.7
FAN-03-C1A	ALS	307.0	212.0	<10	22.9	3.4	1.3	0.5	37.0	8.1	9.7	0.5	83.8	0.1	24.7	103.0	27.4	489.0	17.2	23.0	48.2	3.0	0.8	102.5	0.2	17.0	11.0	14.7	0.8	329.0
Ecart type		16.0	6.1			0.0	0.0	0.0		0.8	2.1	0.0	1.8	0.0		1.5	1.0	6.7	0.5		0.0		0.1	9.0	0.0	2.5	0.3	0.2	0.1	70.2
moyenne		295.7	207.7	2.1		3.4	1.3	0.5		8.6	8.2	0.5	82.5	0.1		101.9	26.7	493.8	16.8		48.2		0.8	96.1	0.2	15.2	11.2	14.6	0.9	279.4
CV		5.4	2.9	0.0		1.1	2.7	8.9		9.0	24.9	0.9	2.2	6.8		1.5	3.7	1.4	2.9		0.1		6.7	9.4	4.7	16.8	3.0	1.4	15.1	25.1
FAN-03-C1B	ICP-MS Bondy	239.9	42.1	1.2		2.3	1.0	0.5		3.2	3.3	0.4	18.1	0.1		20.1	5.2	460.7	4.3		58.8		0.4	12.7	0.1	5.0	6.4	11.0	0.8	99.4
FAN-03-C1B	ALS	242.0	33.3	<10	19.1	1.9	0.9	0.4	23.3	2.5	2.6	0.4	13.8	0.1	8.6	16.2	4.2	406.0	3.8	14.0	54.9	1.6	0.4	11.8	0.1	5.0	5.0	9.7	0.8	78.0
Ecart type		1.5	6.2			0.3	0.1	0.1		0.5	0.5	0.0	3.0	0.0		2.7	0.7	38.7	0.4		2.7		0.0	0.7	0.0	0.0	1.0	0.9	0.0	15.2
moyenne		241.0	37.7	1.2		2.1	0.9	0.5		2.8	3.0	0.4	15.9	0.1		18.1	4.7	433.4	4.0		56.8		0.4	12.3	0.1	5.0	5.7	10.3	0.8	88.7
CV		0.6	16.6	0.0		12.5	8.3	13.4		16.7	17.5	5.9	19.0	1.6		15.1	16.0	8.9	9.0		4.8		6.6	5.4	8.3	0.7	17.2	8.7	3.5	17.1
FAN-03-C2A	ICP-MS Bondy	709.0	257.9	9.4		3.6	1.2	1.3		10.0	5.8	0.5	112.8	0.1		117.3	31.6	433.7	17.3		124.7		0.9	77.0	0.1	27.6	2.8	13.3	0.8	211.2
FAN-03-C2A	ALS	765.0	279.0	20.0	13.1	3.6	1.2	1.0	30.1	8.3	11.8	0.5	120.0	0.2	14.0	126.0	33.7	418.0	17.3	10.0	126.0	1.3	0.8	93.2	0.2	28.0	3.0	14.0	1.0	408.0
Ecart type		39.6	14.9	7.5		0.0	0.0	0.2		1.2	4.3	0.0	5.1	0.0		6.2	1.5	11.1	0.1		0.9		0.1	11.4	0.0	0.3	0.2	0.5	0.2	139.2
moyenne		737.0	268.5	14.7		3.6	1.2	1.1		9.2	8.8	0.5	116.4	0.1		121.6	32.6	425.9	17.3		125.4		0.9	85.1	0.1	27.8	2.9	13.7	0.9	309.6
CV		5.4	5.6	51.3		0.5	3.2	17.8		13.5	48.3	2.8	4.3	32.9		5.1	4.6	2.6	0.4		0.7		8.5	13.4	3.6	1.1	5.3	3.4	17.5	44.9
FAN-03-C2B	ICP-MS Bondy	303.5	174.1	3.5		2.6	0.9	0.6		7.7	6.5	0.4	67.7	0.1		89.0	22.7	484.7	14.4		48.9		0.7	82.9	0.1	17.2	16.9	8.6	0.5	220.5
FAN-03-C2B	ALS	346.0	169.5	10.0	41.1	2.6	0.7	0.5	33.4	6.2	7.7	0.4	68.1	0.1	21.3	84.7	21.9	526.0	13.9	34.0	54.4	4.4	0.6	84.6	0.1	17.0	13.0	9.8	0.9	258.0
Ecart type		30.0	3.2	4.6		0.0	0.1	0.1		1.1	0.9	0.0	0.3	0.0		3.0	0.6	29.2	0.3		3.9		0.1	1.2	0.0	0.1	2.8	0.9	0.2	26.5
moyenne		324.8	171.8	6.8		2.6	0.8	0.5		6.9	7.1	0.4	67.9	0.1		86.8	22.3	505.4	14.1		51.7		0.7	83.7	0.1	17.1	15.0	9.2	0.7	239.2
CV		9.2	1.9	68.0		1.5	9.8	16.1		15.6	12.1	2.3	0.4	16.2		3.5	2.6	5.8	2.4		7.5		8.7	1.5	8.7	0.6	18.5	9.3	31.5	11.1

Tableau des coefficients de variation (CV) des éléments traces. Les valeurs de CV > 10 % sont en gras.

Annexe 5.31

Nom de l'échantillon	Méthode de mesure	Ba	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Pr	Rb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	V	W	Y	Yb	Zr
FAN-03-C3	ICP-MS Bondy	257.3	139.8	1.3		2.4	0.9	0.5		6.4	4.9	0.4	55.1	0.1		69.4	17.9	496.2	11.6		41.7		0.6	65.4	0.1	9.9	10.0	9.8	0.6	168.7
FAN-03-C3	ALS	276.0	132.0	10.0	28.1	2.2	0.8	0.3	37.1	5.6	6.4	0.3	50.2	0.1	17.8	66.1	17.0	516.0	9.8	32.0	38.2	1.4	0.5	63.0	0.1	20.0	9.0	9.3	0.6	223.0
Ecart type		13.2	5.5	6.1		0.2	0.1	0.1		0.6	1.1	0.0	3.5	0.0		2.3	0.6	14.0	1.2		2.5		0.1	1.7	0.0	7.2	0.7	0.3	0.0	38.4
moyenne		266.7	135.9	5.7		2.3	0.8	0.4		6.0	5.6	0.3	52.6	0.1		67.7	17.4	506.1	10.7		40.0		0.6	64.2	0.1	14.9	9.5	9.5	0.6	195.9
CV		5.0	4.0	108.2		8.0	9.9	28.9		9.4	19.2	12.1	6.6	3.9		3.4	3.7	2.8	11.6		6.2		9.6	2.7	6.6	47.8	7.3	3.4	7.9	19.6
FAN-03-C4A	ICP-MS Bondy	296.9	101.6	3.2		2.3	0.9	0.5		3.9	7.9	0.3	30.4	0.1		33.7	8.3	528.1	7.0		77.9		0.5	81.0	0.1	13.1	15.5	9.8	0.7	280.4
FAN-03-C4A	ALS	326.0	178.0	10.0	26.0	2.1	0.8	0.5	34.1	3.1	9.1	0.3	65.0	0.1	41.0	64.0	17.2	546.0	9.7	60.0	131.5	5.2	0.4	81.7	0.1	16.0	15.0	9.7	0.7	328.0
Ecart type		20.6	54.0	4.8		0.2	0.0	0.0		0.6	0.9	0.0	24.5	0.0		21.4	6.3	12.6	1.9		37.9		0.0	0.5	0.0	2.1	0.3	0.1	0.0	33.7
moyenne		311.5	139.8	6.6		2.2	0.8	0.5		3.5	8.5	0.3	47.7	0.1		48.8	12.8	537.1	8.4		104.7		0.5	81.4	0.1	14.5	15.2	9.8	0.7	304.2
CV		6.6	38.7	73.3		8.4	2.5	3.5		16.2	10.2	6.2	51.3	4.5		43.9	49.3	2.4	22.7		36.2		5.5	0.6	5.4	14.3	2.2	1.1	2.2	11.1
FAN-03-C4B	ICP-MS Bondy	295.3	71.9	2.7		1.6	0.6	0.4		2.7	6.8	0.3	20.0	0.1		24.1	5.9	505.3	4.9		73.9		0.3	67.2	0.1	7.9	9.2	6.9	0.6	242.5
FAN-03-C4B	ALS	319.0	192.0	10.0	27.3	1.7	0.7	0.4	33.8	2.7	8.1	0.3	75.1	0.1	31.5	70.3	19.9	553.0	9.5	50.0	149.5	4.5	0.4	72.9	0.1	15.0	13.0	8.0	0.7	292.0
Ecart type		16.8	84.9	5.2		0.0	0.0	0.0		0.0	0.9	0.0	39.0	0.0		32.7	9.8	33.7	3.2		53.5		0.0	4.0	0.0	5.0	2.7	0.8	0.1	35.0
moyenne		307.1	132.0	6.3		1.6	0.7	0.4		2.7	7.4	0.3	47.6	0.1		47.2	12.9	529.1	7.2		111.7		0.4	70.1	0.1	11.5	11.1	7.5	0.6	267.2
CV		5.5	64.4	81.8		2.9	1.9	0.0		0.6	12.6	9.7	81.9	2.2		69.2	76.2	6.4	45.1		47.9		10.5	5.7	2.6	43.5	24.1	10.3	14.3	13.1
FAN-03-C4B1	ICP-MS Bondy	243.2	86.9	2.6		1.9	0.7	0.4		3.5	6.1	0.3	30.0	0.1		34.9	8.9	516.1	6.5		72.0		0.4	70.0	0.1	18.0	13.3	7.3	0.5	221.2
FAN-03-C4B1	ALS	247.0	158.0	10.0	28.8	1.9	0.7	0.4	35.3	2.8	7.9	0.3	76.1	0.1	31.3	73.6	21.4	524.0	9.0	48.0	124.5	4.1	0.4	70.8	0.1	17.0	11.0	7.2	0.6	275.0
Ecart type		2.7	50.3	5.3		0.1	0.0	0.0		0.5	1.3	0.0	32.6	0.0		27.4	8.8	5.6	1.8		37.1		0.0	0.6	0.0	0.7	1.6	0.1	0.0	38.0
moyenne		245.1	122.5	6.3		1.9	0.7	0.4		3.2	7.0	0.3	53.1	0.1		54.2	15.2	520.0	7.7		98.2		0.4	70.4	0.1	17.5	12.2	7.3	0.6	248.1
CV		1.1	41.1	83.8		2.8	4.0	2.5		15.5	18.1	7.1	61.4	3.5		50.5	58.3	1.1	23.0		37.8		3.4	0.8	4.2	4.0	13.5	1.1	2.2	15.3
FAN-02-C3	ALS	285.0	117.0	180.0	27.2	2.4	1.0	0.7	28.9	5.2	6.2	0.4	53.4	0.1	19.2	55.4	14.5	446.0	9.0	23.0	62.9	3.5	0.6	52.4	0.1	30.0	7.0	10.3	0.9	223.0
FAN-02-C3	ALS	307.0	121.0	20.0	29.2	2.2	1.0	0.5	29.2	4.6	6.9	0.4	53.4	0.1	20.6	54.7	15.1	430.0	9.4	25.0	63.5	3.1	0.5	52.4	0.1	30.0	6.0	9.7	0.7	242.0
Ecart type		15.6	2.8	113.1	1.4	0.1	0.0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	1.0	0.5	0.4	11.3	0.3	1.4	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.4	0.1	13.4
moyenne		296.0	119.0	100.0	28.2	2.3	1.0	0.6	29.1	4.9	6.6	0.4	53.4	0.1	19.9	55.1	14.8	438.0	9.2	24.0	63.2	3.3	0.6	52.4	0.1	30.0	6.5	10.0	0.8	232.5
CV		5.3	2.4	113.1	5.0	5.0	1.5	16.2	0.7	8.4	7.6	3.8	0.0	23.6	5.0	0.9	2.9	2.6	3.0	5.9	0.7	8.6	5.1	0.0	11.8	0.0	10.9	4.2	14.6	5.8
FAN-02-D7C	ALS	419.0	30.8	10.0	28.8	1.8	0.6	0.6	22.5	2.8	2.6	0.3	13.4	0.1	12.4	14.9	3.7	366.0	3.6	19.0	106.5	2.5	0.4	13.4	0.1	6.0	6.0	7.7	0.5	87.0
FAN-02-D7C-1	ALS	393.0	39.1	10.0	24.9	2.1	0.8	0.6	26.0	3.6	3.2	0.4	19.2	0.0	16.4	19.1	5.0	431.0	4.3	24.0	105.5	3.5	0.5	18.3	0.1	12.0	124.0	11.0	0.7	103.0
Ecart type		18.4	5.9	0.0	2.8	0.3	0.2	0.0	2.5	0.6	0.4	0.1	4.1	0.0	2.8	3.0	0.9	46.0	0.5	3.5	0.7	0.7	0.0	3.5	0.0	4.2	83.4	2.3	0.2	11.3
moyenne		406.0	35.0	10.0	26.9	2.0	0.7	0.6	24.3	3.2	2.9	0.3	16.3	0.1	14.4	17.0	4.3	398.5	3.9	21.5	106.0	3.0	0.4	15.8	0.1	9.0	65.0	9.4	0.6	95.0
CV		4.5	16.8	0.0	10.3	13.1	25.9	6.0	10.2	17.5	14.6	19.6	25.2	60.6	19.6	17.5	21.3	11.5	13.7	16.4	0.7	23.6	11.4	21.9	15.7	47.1	128.4	25.0	27.8	11.9
CV moyen		*5.3*	*15.8*	*67.4*	*7.6*	*6.5*	*6.9*	*11.0*	*5.5*	*13.0*	*16.7*	*7.3*	*20.8*	*16.9*	*12.3*	*17.0*	*19.5*	*4.1*	*11.0*	*11.2*	*12.3*	*16.1*	*8.7*	*5.6*	*8.3*	*15.3*	*23.3*	*6.5*	*13.6*	*16.6*

Tableau des coefficients de variation (CV) des éléments traces. Les valeurs de CV > 10 % sont en gras.

Annexe 5.32

Comparaison des granites sains référencés dans la littérature avec une sélection de trois granites échantillonnés dans les verses à stériles. Les coefficients de variation (CV) sont calculés par groupe : le groupe des références en blanc et le groupe des échantillons en rose. Les CV sont en gras lorsqu'ils sont > 10%. Les valeurs en italique et en rouge sont celles qui expliquent un CV important.

Nom de l'échantillon	Référence	Site de prélèvement	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O	% TiO_2
Granite référence	Nos 2014	Massif granitique de Saint Sylvestre	71.6	14.4	1.8	0.9	0.4	3.0	5.6	0.3
Granite sain (à 28m de l'épisyénite)	Nos 2014	Massif granitique de Saint Sylvestre	72.2	14.3	1.9	0.7	0.4	2.8	5.8	0.3
Granite sain n°9	Nos 2014	Massif granitique de Saint Sylvestre	72.6	14.3	1.6	0.9	0.4	3.0	5.6	0.3
Granite à plus de 50 m. de l'épysiénite (1)	Leroy 1984	Carrière du Bernardan, granite à deux micas de La Marche	73.2	14.5	1.3	0.3	0.2	3.2	5.0	0.2
Granite in contact with the mineralization 1 (2 m from vein)	Leroy 1978	Augères	71.1	14.4	1.8	0.5	0.5	3.1	5.5	0.4
Ecart type			0.8	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1
Moyenne			72.1	14.4	1.7	0.6	0.4	3.0	5.5	0.3
Coefficient de variation (%)			1.2	0.6	**14.8**	**42.1**	**24.3**	5.3	5.9	**25.2**
FAN-02-D7Ag		FANAY	73.4	14.5	1.0	0.6	0.3	3.3	5.8	0.2
FAN-05-09 A		FANAY	72.7	14.5	1.2	0.5	*0.1*	*4.0*	*3.9*	*0.1*
PEN-04-A-09A		PENY	70.0	14.6	1.6	0.8	0.4	3.0	5.9	0.2
Ecart type			1.8	0.1	0.3	0.2	0.1	0.5	1.1	0.1
Moyenne			72.0	14.5	1.3	0.6	0.3	3.5	5.2	0.2
Coefficient de variation (%)			2.5	0.4	**23.2**	**26.1**	**49.0**	**14.2**	**21.8**	**48.1**
Nom de l'échantillon	**% MnO**	**% P2O5**	**% LOI**	**% C**	**U**	**CIA**	**Ba**	**Rb**	**Sr**	**Th**
Granite référence	0.02	0.3	0.7		25.3	60.5	279.0		81.0	
Granite sain (à 28m de l'épisyénite)		0.3	0.8		15.9	60.5	311.0		83.0	
Granite sain n°9		0.4	0.9		12.3	60.4	358.0		97.0	
Granite à plus de 50 m. de l'épysiénite (1)	0.03	0.4	1.2	0.01	13.0	63.3	292.0	438.0	81.0	14.0
Granite in contact with the mineralization 1 (2 m from vein)	0.02		1.2	0.02	21.0	61.2				
Ecart type	0.01	0.03	0.2	0.01	5.5	1.2	34.6		7.7	
Moyenne	0.02	0.4	1.0	0.02	17.5	61.2	310.0		85.5	
Coefficient de variation (%)	**24.74**	9.4	**23.8**	**47.1**	**31.7**	2.0	**11.2**		9.0	
FAN-02-D7Ag	0.02	0.3	1.1	0.02	21.8	59.7	408.0	406.0	102.5	16.2
FAN-05-09 A	*0.04*	0.4	1.1	0.03	13.6	63.4	*37.5*	509.0	*17.4*	*2.7*
PEN-04-A-09A	0.02	0.3	0.8		33.0	60.0	334.0	369.0	86.7	32.8
Ecart type	0.01	0.05	0.2	0.01	9.7	2.1	196.1	72.5	45.3	15.1
Moyenne	0.03	0.3	1.0	0.03	22.8	61.0	259.8	428.0	68.9	17.2
Coefficient de variation (%)	**43.3**	**15.9**	**20.6**	**28.3**	**42.7**	3.4	**75.5**	**17.0**	**65.7**	**87.8**

Sites	Catégories	Nom de l'échantillon	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3* *(Fe total assimilé à Fe_2O_3)	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O	% TiO_2	% MnO	% P_2O_5	% BaO	% LOI	% C	% S	Total	U	CIA
Fanay Site A Tranchée #2	Roches	FAN-02-C1A	70.3	14.2	2.0	0.5	0.7	0.3	7.0	0.4	0.0	0.4	0.0	4.2	0.1	0.3	100.0	255	65
		FAN-02-C1B	69.3	15.7	2.1	0.4	0.7	0.3	8.2	0.4	0.0	0.4	0.1	4.4	0.0	0.1	101.9	144	64
		FAN-02-C1C	65.6	15.4	2.4	0.5	0.8	0.3	7.6	0.4	0.0	0.4	0.0	4.4	0.0	0.4	97.8	997	65
		FAN-02-C8	72.1	13.9	1.6	0.3	0.4	1.5	6.4	0.4	0.0	0.3	0.0	2.4	0.1	0.0	99.2	17	63
	Technosols	FAN-02-C2	59.1	13.9	2.2	0.1	0.4	1.2	4.4	0.4	0.0	0.3	0.0	16.0	5.6	0.1	98.0	237	71
		FAN-02-C3	60.8	16.5	3.0	0.1	0.5	1.3	4.5	0.5	0.1	0.3	0.0	12.1	3.3	0.0	99.7	33	74
		FAN-02-C4	59.4	14.6	2.9	0.2	0.5	1.6	4.0	0.5	0.0	0.4	0.0	17.0	5.5	0.1	101.0	2800	71
		FAN-02-C5	64.1	15.6	2.8	0.1	0.5	1.1	3.9	0.5	0.1	0.4	0.0	11.3	2.6	0.0	100.3	193	75
		FAN-02-C6	66.5	15.0	3.0	0.1	0.4	1.1	4.1	0.5	0.0	0.4	0.0	10.2	2.4	0.0	101.3	73	74
		FAN-02-C7	70.3	14.9	2.8	0.1	0.4	1.8	4.7	0.5	0.0	0.3	0.0	5.8	0.9	0.0	101.6	19	69
	Fractions argileuses des technosols	FAN-02-C2 < 2 µm		21.6	6.4	0.0	0.8		2.0	0.6	0.1	0.9				0.0		712	92
		FAN-02-C4 < 2 µm		19.5	5.9	0.1	0.8		2.0	0.5	0.1	0.8				0.0		4175	90
Fanay Site A Tranchée #1	Roches	FAN-02-D3A	71.9	15.1	1.1	0.4	0.3	2.5	5.3	0.1	0.0	0.3	0.0	1.9	0.1	0.0	98.9	41	65
		FAN-02-D3B	71.4	14.6	1.2	0.5	0.3	3.0	5.7	0.2	0.0	0.4	0.0	1.4	0.0	0.0	98.8	84	61
		FAN-02-D5	71.4	14.8	1.5	0.5	0.4	3.2	5.6	0.3	0.0	0.3	0.0	1.4	0.1		99.4	34	61
		FAN-02-D7Af	72.6	14.3	1.6	0.6	0.4	3.3	5.1	0.4	0.0	0.4	0.0	1.3	0.1		99.9	41	61
		FAN-02-D7Ag	73.4	14.5	1.0	0.6	0.3	3.3	5.8	0.2	0.0	0.3	0.0	1.1	0.0		100.6	22	60
		FAN-02-D7B	71.3	14.4	1.5	0.7	0.4	3.3	5.2	0.3	0.0	0.3	0.0	1.2	0.0		98.6	21	61
	Arènes	FAN-02-D2	73.1	14.0	1.9	0.4	0.3	3.1	4.9	0.2	0.0	0.4	0.0	2.1	0.1	0.0	100.3	36	62
		FAN-02-D4	71.3	14.7	2.0	0.7	0.4	3.2	5.1	0.2	0.0	0.4	0.0	1.5	0.0	0.0	99.6	49	62
		FAN-02-D6	75.0	13.9	2.0	0.7	0.4	2.7	4.9	0.3	0.0	0.4	0.0	1.4	0.0	0.0	101.7	65	63
	Fractions argileuses des arènes	FAN-02-D6 < 2 µm		18.1	6.8	1.3	2.1	0.8	3.3	0.3	0.1	0.5				0.1		547	77
Fanay Site B	Roches	FAN-05-09 A	72.7	14.5	1.2	0.5	0.1	4.0	3.9	0.1	0.0	0.4		1.1	0.0	0.0	98.4	14	63
		FAN-05-04	72.0	14.0	3.3	0.3	0.6	1.6	5.6	0.6	0.0	0.3	0.1	3.1	0.1		101.4	78	65
		FAN-05-02 A	69.9	15.1	3.1	0.1	0.6	1.7	6.1	0.8	0.0	0.2	0.1	3.2	0.1		100.7	93	66
	Technosols	FAN-05-03 B	66.7	15.2	4.6	0.5	0.7	2.2	5.5	0.8	0.0	0.4	0.1	3.9	0.4	0.0	100.4	299	65
		FAN-05-03 C	68.7	15.8	3.1	0.2	0.6	1.0	5.6	0.7	0.0	0.3	0.1	5.2	0.6	0.0	101.4	412	70
		FAN-05-09	70.5	15.2	2.4	0.4	0.4	2.6	4.9	0.3	0.0	0.4	0.0	3.9	0.7	0.0	101.1	184	66
		FAN-05-05	64.3	15.4	5.0	0.3	0.7	1.1	5.4	0.7	0.0	0.3	0.1	5.0	0.5	0.0	98.1	350	69
		FAN-05-06 A	66.5	15.7	3.4	0.3	0.7	1.1	5.5	0.7	0.0	0.3	0.1	4.4	0.4		98.6	348	70
		FAN-05-07	68.6	15.3	3.4	0.3	0.7	1.1	5.4	0.7	0.0	0.2	0.1	5.7	1.0	0.0	101.4	431	69
		FAN-05-08	38.0	11.1	19.9	0.3	0.5	0.7	2.8	0.3	0.1	1.8	0.0	23.2	5.9	0.2	98.6	**>10000**	74
		FAN-05-02	66.9	15.7	4.0	0.2	0.6	1.4	5.3	0.7	0.1	0.3	0.1	5.5	0.7	0.0	100.9	439	69
		FAN-05-02 C	8.2	3.9	61.3	0.1	0.1	0.6	0.7	0.1	0.1	0.2	0.0	24.1	3.6	0.1	99.4	**>1000**	74
	Fractions argileuses des technosols	FAN-05-03C < 2 µm		28.8	5.0	0.0	1.1		2.3	0.6	0.0	0.9				0.0		1551	93
		FAN-05-09 < 2 µm		24.4	5.6	0.3	1.0	0.5	2.8	0.4	0.1	0.7				0.0		1089	87
		FAN-05-05 < 2 µm		25.6	15.4	0.0	0.8		1.9	0.4	0.1	0.7				0.0		2075	93
		FAN-05-07 < 2 µm		23.3	6.7	0.2	1.0		2.3	0.5	0.0	0.5				0.0		1662	90
		FAN-05-08 < 2 µm		10.5	27.7	0.2	0.5		1.4	0.2	0.1	2.5				0.1		14121	87

Récapitulatif des données acquises sur les échantillons du site de Fanay 1/2

Sites	Catégories	Nom de l'échantillon	Ba	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Pr	Rb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	V	W	Y	Yb	Zr
Fanay Site A Tranchée #2	Roches	FAN-02-C1A	387	219	*10*	43	2	1	1	34	5	8	0	94	0	16	86	24	595	12	17	51	2	1	77	0	31	12	10	1	272
		FAN-02-C1B	417	119	*10*	44	2	1	0	33	4	6	0	47	0	13	52	14	611	8	17	54	2	1	54	0	33	36	9	1	232
		FAN-02-C1C	405	147	*10*	41	2	1	1	35	5	7	0	55	0	15	62	17	634	9	18	46	1	0	68	0	42	15	9	1	256
		FAN-02-C8	311	160	*0*	39	2	1	0	32	5	6	0	62	0	22	75	20	551	11	26	48	2	0	71	0	18	11	10	1	223
	Technosols	FAN-02-C2	280	112	20	28	2	1	1	27	4	6	0	49	0	19	51	14	399	8	23	60	3	0	45	0	27	7	9	1	212
		FAN-02-C3	307	121	20	29	2	1	1	29	5	7	0	53	0	21	55	15	430	9	25	64	3	1	52	0	30	6	10	1	242
		FAN-02-C4	283	125	150	30	2	1	1	27	5	6	0	53	0	18	63	16	378	12	27	66	3	1	53	0	31	8	11	1	222
		FAN-02-C5	288	129	190	28	3	1	1	32	6	7	0	59	0	21	62	17	443	10	24	64	4	1	56	0	34	7	12	1	240
		FAN-02-C6	286	120	30	28	2	1	1	28	5	7	0	54	0	19	56	15	450	10	23	63	3	1	54	0	31	8	10	1	216
		FAN-02-C7	297	132	30	24	2	1	1	28	5	7	0	59	0	18	63	17	449	11	20	61	3	1	62	0	26	7	9	1	230
	Fractions argileuses des technosols	FAN-02-C2 < 2 µm	240	78	35		3	1	1		5		0	31	0		35	9	272	8				1	32	0	49	45	10	1	72
		FAN-02-C4 < 2 µm	230	85	29		3	1	1		7		0	30	0		45	11	268	10				1	37	0	38	41	10	1	63
Fanay Site A Tranchée #1	Roches	FAN-02-D3A	93	20	*10*	43	1	1	0	38	1	1	0	9	0	32	8	2	620	2	57	29	5	0	7	0	5	22	7	1	32
		FAN-02-D3B	335	87	*10*	31	2	1	0	27	5	4	0	37	0	15	42	11	488	8	32	61	3	1	39	0	9	7	11	1	147
		FAN-02-D5	260	99	*10*	47	2	1	0	30	4	6	0	41	0	20	47	12	501	8	25	58	4	1	47	0	12	8	9	1	181
		FAN-02-D7Af	298	132	*10*	35	2	1	0	29	5	6	0	53	0	16	66	17	457	11	22	56	3	1	62	0	13	7	9	1	229
		FAN-02-D7Ag	408	47	*10*	31	2	1	1	24	3	3	0	21	0	14	21	6	406	5	23	103	3	0	16	0	7	8	9	1	93
		FAN-02-D7B	271	117	*10*	20	2	1	0	32	5	6	0	47	0	22	57	15	439	10	24	59	4	0	62	0	12	8	8	1	192
	Arènes	FAN-02-D2	240	44	*10*	33	2	1	0	27	3	3	0	22	0	19	21	6	521	4	34	53	4	0	20	0	11	13	9	1	86
		FAN-02-D4	312	59	*10*	35	2	1	1	28	4	4	0	28	0	19	27	7	461	6	29	84	4	0	22	0	10	8	12	1	114
		FAN-02-D6	306	72	20	32	2	1	1	26	5	4	0	35	0	17	35	9	462	7	25	79	4	1	31	0	14	19	12	1	129
	Fractions argileuses des arènes	FAN-02-D6 < 2 µm	255	170	*9*		2	1	1		7		0	92	0		65	18	255	10		76		1	58	0	11	58	10	1	199
Fanay Site B	Roches	FAN-05-09 A	38	8	20	31	1	0	0	29	1	1	0	4	0	22	4	1	509	1	42	17	4	0	3	0		11	5	1	38
		FAN-05-04	656	168	20	12	3	1	1	26	5	10	0	75	0	14	77	21	499	11	17	118	1	1	78	0	27	6	17	1	379
		FAN-05-02 A	810	226	20	10	2	1	1	30	6	12	0	105	0	13	99	28	519	14	12	136	1	1	94	0	31	7	8	1	430
	Technosols	FAN-05-03 B	831	254	*10*	8	4	1	1	26	9	12	1	113	0	12	123	31	376	17	9	162	1	1	86	0	34	3	18	1	434
		FAN-05-03 C	791	234	30	13	3	1	1	28	8	11	0	107	0	13	111	28	384	15	13	149	1	1	83	0	31	4	13	1	428
		FAN-05-09	288	90	20	37	2	1	1	26	4	5	0	42	0	20	44	11	504	7	32	68	4	0	34	0	13	7	9	1	175
		FAN-05-05	765	237	*10*	11	3	1	1	27	7	11	0	107	0	11	112	29	368	17	10	134	1	1	85	0	30	3	13	1	399
		FAN-05-06 A	836	253	20	13	3	1	1	28	8	12	0	117	0	13	121	31	388	17	13	147	2	1	92	0	31	4	12	1	443
		FAN-05-07	758	219	20	14	3	1	1	27	7	11	0	101	0	14	106	27	377	17	14	136	2	1	81	0	31	5	12	1	382
		FAN-05-08	309	170	30	23	12	4	2	20	20	4	2	66	0	11	107	25	233	28	16	51	2	2	153	1	35	19	68	3	169
		FAN-05-02	779	233	30	12	3	1	1	28	7	11	0	106	0	11	108	28	370	16	12	139	1	1	82	0	32	4	13	1	388
		FAN-05-02 C	96	70	*10*	2	2	1	1	4	4	2	0	24	0	1	28	7	46	5	3	16	0	0	17	0	19	5	11	1	61
	Fractions argileuses des technosols	FAN-05-03C < 2 µm	573	131	31		5	2	2		10		1	57	0		68	17	320	14		121		1	39	0	39	15	17	1	46
		FAN-05-09 < 2 µm	346	103	31		5	2	1		8		1	42	0		49	12	311	11		78		1	55	0	30	58	21	1	120
		FAN-05-05 < 2 µm	553	171	25		8	3	2		15		1	66	0		88	21	248	19				2	47	0	34	84	25	2	46
		FAN-05-07 < 2 µm	535	117	32		6	2	2		12		1	54	0		76	18	280	19				1	46	0	42	34	17	1	57
		FAN-05-08 < 2 µm	202	141	16		12	5	3		21		2	48	0		93	21	130	26		33		3	148	1	26	320	68	3	85

Récapitulatif des données acquises sur les échantillons du site de Fanay 2/2

Annexe 5.35

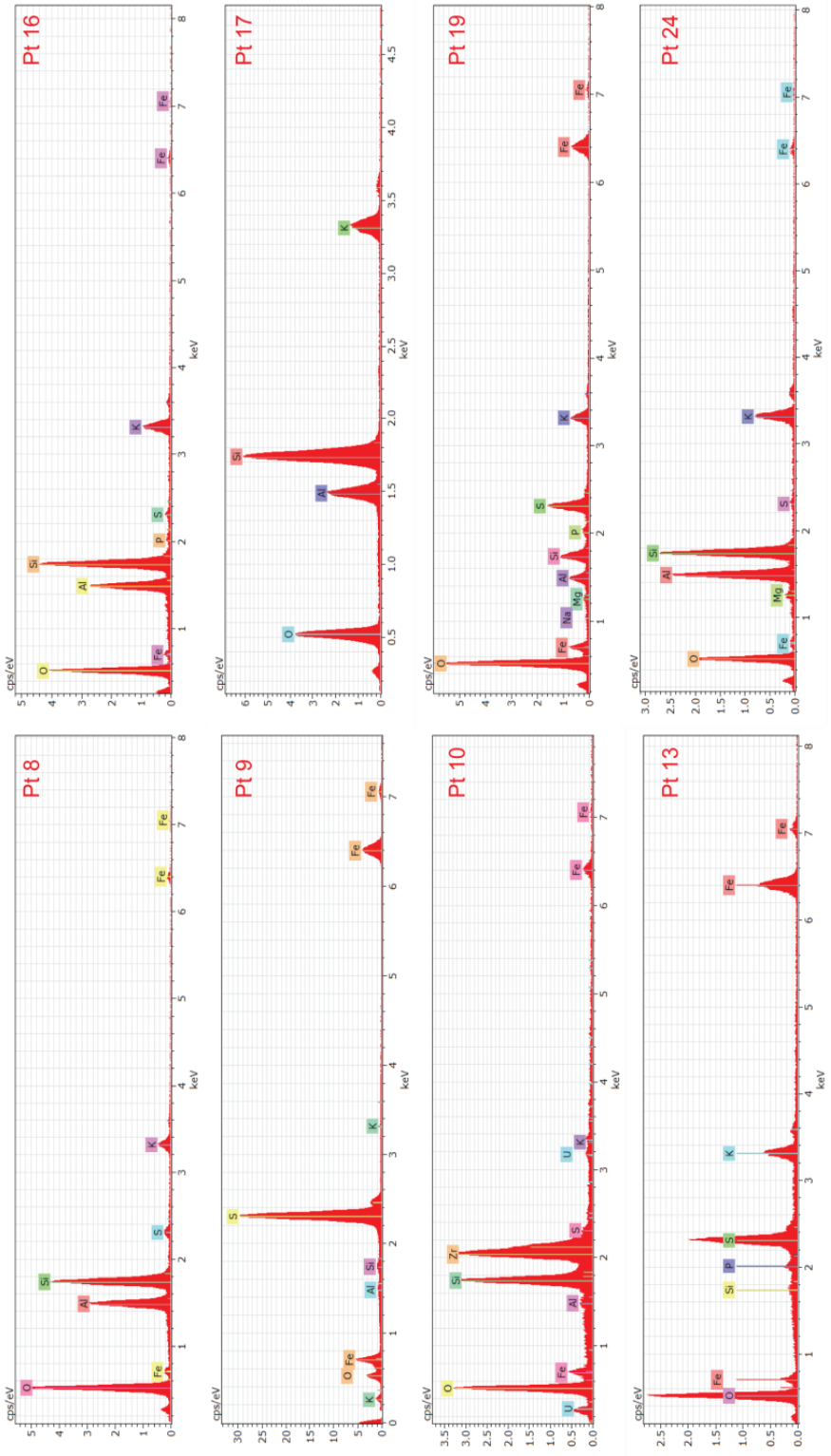
Récapitulatif des données acquises sur les échantillons du site de Pény 1/2

Sites	Catégorie	Nom de l'échantillon	% SiO2	% Al2O3	% Fe2O3* *(Fe total assimilé à Fe2O3)	% CaO	% MgO	% Na2O	% K2O	% TiO2	% MnO	% P2O5	% LOI	% S	Total	U	CIA
Sommet de Pény Tranchée A	Roches	PEN-04-A-03	71.3	16.2	1.7	0.2	0.3	1.5	6.1	0.2	0.0	0.2	3.4	0.0	101.0	486	68
		PEN-04-A-04	70.7	14.8	1.6	0.4	0.3	2.1	6.1	0.2	0.0	0.2	1.8	0.0	98.1	152	63
		PEN-04-A-06	91.7	5.2	1.4	0.1	0.1	0.5	1.3	0.0	0.0	0.1	1.2	0.0	101.6	353	73
		PEN-04-A-09A	70.0	14.6	1.6	0.8	0.4	3.0	5.9	0.2	0.0	0.3	0.8	0.0	97.5	33	60
		PEN-04-A-09C	72.0	14.9	1.5	0.4	0.2	4.4	4.6	0.1	0.0	0.3	1.3	0.0	99.7	123	61
		PEN-04-A-13	72.8	14.0	1.8	0.8	0.4	3.1	5.3	0.3	0.0	0.3	0.9	0.0	99.6	34	60
		PEN-04-A-20	72.2	14.3	2.8	0.7	0.5	2.5	5.4	0.3	0.0	0.3	1.5		100.5	26	62
		PEN-04-A-21	73.1	14.7	2.1	0.1	0.5	1.3	6.8	0.3	0.0	0.2	2.9		101.9	55	64
		PEN-04-A-22	67.2	15.5	2.2	0.3	0.5	2.1	6.1	0.4	0.0	0.3	2.5		97.0	58	64
		PEN-04-A-23	70.9	14.5	2.0	0.6	0.5	2.0	5.7	0.3	0.0	0.3	2.1		98.9	190	64
		PEN-04-A-24	71.4	16.2	1.9	0.7	0.4	2.8	6.6	0.3	0.0	0.3	1.1		101.7	29	62
		PEN-04-A-28-A	74.8	15.3	1.3	0.7	0.2	4.1	3.9	0.2	0.0	0.3	1.1		101.7	27	64
		PEN-04-A-30	71.4	14.2	2.2	0.6	0.5	2.2	5.4	0.4	0.0	0.3	1.6		98.7	83	63
	Arènes	PEN-04-A-01	68.6	14.8	1.9	0.4	0.4	2.3	5.9	0.3	0.0	0.3	2.4		97.4	472	63
		PEN-04-A-02	71.3	18.1	3.4	0.2	1.1	1.0	4.8	0.6	0.0	0.2	4.1		105.0	1145	75
		PEN-04-A-05	70.6	14.8	2.3	0.4	0.5	2.1	5.7	0.4	0.0	0.2	2.3	0.0	99.3	579	64
		PEN-04-A-07	72.9	14.9	1.9	0.2	0.4	2.2	4.7	0.2	0.0	0.2	3.2	0.0	100.7	701	68
		PEN-04-A-08	74.9	14.5	1.3	0.3	0.1	3.9	4.2	0.1	0.0	0.2	1.6		101.1	210	63
		PEN-04-A-09	69.5	14.7	1.9	0.8	0.4	2.9	5.8	0.3	0.0	0.3	1.1	0.0	97.8	256	61
		PEN-04-A-09B	73.4	14.9	1.9	0.4	0.4	2.4	5.4	0.3	0.0	0.3	2.1	0.0	101.4	417	64
		PEN-04-A-09D	70.0	15.3	1.8	0.5	0.4	2.9	5.5	0.2	0.0	0.3	2.2	0.0	99.1	346	63
		PEN-04-A-10	70.7	15.4	2.1	0.6	0.5	2.4	6.1	0.3	0.0	0.3	2.4	0.0	100.7	1155	63
		PEN-04-A-11	71.4	15.7	1.8	0.4	0.4	1.9	6.3	0.4	0.0	0.3	2.3		100.8	344	65
		PEN-04-A-12	72.7	14.8	1.9	0.4	0.3	2.5	5.2	0.2	0.0	0.3	2.0	0.0	100.2	385	65
		PEN-04-A-14	71.2	14.6	2.1	0.5	0.5	2.0	5.8	0.3	0.0	0.2	3.2	0.0	100.3	606	64
		PEN-04-A-15	70.1	14.8	1.8	0.3	0.5	1.7	6.8	0.3	0.0	0.2	2.2		98.7	48	63
		PEN-04-A-16	71.4	15.0	2.1	0.8	0.4	3.2	5.9	0.3	0.0	0.3	1.1	0.0	100.4	29	60
		PEN-04-A-17	71.6	14.5	2.0	0.3	0.5	1.8	6.1	0.3	0.0	0.2	2.7		100.0	102	64
		PEN-04-A-18	71.0	14.6	2.2	0.5	0.5	2.3	5.8	0.3	0.0	0.3	3.7	0.0	101.0	198	63
		PEN-04-A-19	71.2	14.1	2.0	0.4	0.4	2.3	5.7	0.3	0.1	0.2	2.5		99.1	131	63
		PEN-04-A-25	71.5	14.9	2.0	0.5	0.5	2.3	5.6	0.3	0.0	0.3	1.9		99.8	40	64
		PEN-04-A-26	71.8	14.6	2.1	0.7	0.5	2.7	5.7	0.3	0.0	0.3	1.8		100.5	80	62
		PEN-04-A-27	69.5	14.3	1.8	0.6	0.4	2.4	5.9	0.3	0.0	0.3	1.6		97.0	45	62
		PEN-04-A-28-B	71.4	14.4	1.9	0.8	0.4	3.0	5.4	0.3	0.0	0.3	0.8		98.7	32	61
		PEN-04-A-29	69.7	15.1	1.8	0.4	0.4	2.0	6.1	0.3	0.0	0.3	2.3		98.5	1315	64
	Fractions argileuses des arènes	PEN-04-A-07 < 2 µm		26.2	7.8	0.1	0.8	0.5	2.4	0.2	0.1	1.1		0.0		8960	90
		PEN-04-A-10 < 2 µm		24.1	7.0	0.4	1.5	0.8	4.0	0.6	0.1	0.5		0.0		11202	82
		PEN-04-A-11 < 2 µm		25.8	4.6	0.4	0.8	1.8	4.1	0.4	0.1	0.8				2480	80
		PEN-04-A-12 < 2 µm		23.2	11.2	0.6	1.4	0.5	3.3	0.3	0.1	1.0		0.0		5242	84
		PEN-04-A-14 < 2 µm		25.1	6.3	0.1	1.0	0.1	2.3	0.6	0.1	0.7		0.0		6091	91
		PEN-04-A-29 < 2 µm		25.7	7.3	0.4	1.5	0.5	3.4	0.4	0.1	0.6				9932	86
Point 1	Tarières	PEN-TAR1-A	43.6	18.3	4.1	0.6	1.3	1.4	4.2	0.5	0.1	0.3	24.6		99.1	3720	75
		PEN-TAR1-B	49.6	20.3	4.8	0.6	1.3	1.6	4.9	0.6	0.1	0.5	17.7	0.5	101.9	2590	74
		PEN-TAR1-C	49.5	23.1	5.5	0.7	1.4	1.6	5.0	0.7	0.1	0.5	11.7	0.4	99.7	981	76
		PEN-TAR1-D	29.1	8.1	4.3	0.9	0.4	0.8	1.9	0.2	0.0	0.4	54.1		100.1	2050	70
		PEN-TAR1-E	26.7	5.6	3.0	1.0	0.3	0.6	1.4	0.2	0.1	0.3	60.5		99.6	759	65
		PEN-TAR1-F	18.1	3.5	8.6	0.9	0.3	0.2	0.6	0.1	0.1	0.3	66.7		99.5	8590	67
		PEN-TAR1-G	31.8	6.6	1.6	0.7	0.3	0.7	1.9	0.2	0.0	0.3	57.0		101.2	66	66
Point 2		PEN-TAR2-A	68.7	13.6	2.0	0.4	0.4	1.6	5.7	0.3	0.0	0.2	4.7	0.0	97.7	356	64
		PEN-TAR2-B	53.3	17.8	3.7	0.7	0.8	1.7	4.2	0.6	0.0	0.4	17.4		100.5	2300	73
		PEN-TAR2-C	69.1	16.0	2.7	0.4	0.6	1.7	6.1	0.4	0.0	0.2	4.2	0.0	101.5	260	66
Point 1	Fractions argileuses	PEN-TAR-1-A < 2 µm		21.6	4.9	0.3	1.5	0.6	3.7	0.5	0.1	0.4		0.1		2742	82
Point 2		PEN-TAR-2-C < 2 µm		22.7	5.0	0.2	0.9	0.9	5.2	0.5	0.0	0.5		0.0		720	78

Sites	Catégorie	Nom de l'échantillon	Ba	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Pr	Rb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	V	W	Y	Yb	Zr
Sommet de Pény Tranchée A	Roches	PEN-04-A-03	340	61	10	19	2	1	0	26	4	3	0	26	0	20	28	8	396	6	16	65	4	0	24	0	9	5	6	1	95
		PEN-04-A-04	345	69	10	9	2	1	1	29	4	4	0	29	0	22	30	8	404	6	14	75	3	0	30	0	9	5	8	1	120
		PEN-04-A-06	27	8	20	9	0	0	0	20	1	0	0	4	0	24	4	1	204	1	23	5	3	0	3		5	5	1	0	15
		PEN-04-A-09A	334	71	10	10	2	1	1	26	4	4	0	30	0	20	31	9	369	6	11	87	2	1	33	0	10	5	9	1	136
		PEN-04-A-09C	163	23	10	27	1	0	0	23	2	2	0	11	0	15	10	3	384	2	16	59	3	0	9	0	6	4	4	0	51
		PEN-04-A-13	283	82	10	13	2	1	0	26	4	5	0	35	0	20	36	10	360	7	11	80	3	1	38	0	11	4	10	1	139
		PEN-04-A-20	311	96	10	9	3	1	1	32	6	5	1	41	0	31	41	12	395	8	12	81	3	1	40	0	16	5	15	1	174
		PEN-04-A-21	355	76	10	12	2	0	0	27	4	5	0	32	0	21	32	9	517	6	7	71	2	0	40	0	13	3	7	1	167
		PEN-04-A-22	342	121	20	8	3	1	1	35	7	7	1	51	0	30	54	15	425	10	12	74	3	1	58	0	21	5	14	1	246
		PEN-04-A-23	315	100	10	9	3	1	1	29	6	6	1	43	0	23	46	12	377	9	8	76	2	1	47	0	13	1	15	1	187
		PEN-04-A-24	327	76	20	12	3	1	1	28	5	4	0	31	0	20	34	9	407	7	12	89	2	1	35	0	12	4	12	1	147
		PEN-04-A-28-A	84	30	10	11	1	0	0	30	2	2	0	14	0	19	12	3	313	3	17	46	2	0	9	0	5	4	3		57
		PEN-04-A-30	292	132	10	14	4	1	0	26	7	6	1	59	0	28	57	15	353	11	15	74	3	1	51	0	14	4	14	1	214
	Arènes	PEN-04-A-01	342	93	10	13	3	1	1	28	5	5	0	36	0	24	41	11	384	8	16	73	3	1	39	0	13	10	11	1	151
		PEN-04-A-02	666	154	20	13	3	1	1	29	5	7	0	70	0	19	66	18	337	11	10	112	2	1	45	0	32	147	12	1	237
		PEN-04-A-05	305	107	10	12	3	1	1	28	6	6	0	45	0	28	47	13	385	9	12	72	4	1	46	0	13	4	11	1	177
		PEN-04-A-07	181	49	10	20	2	0	0	33	3	3	0	21	0	23	21	6	396	4	18	45	3	0	17	0	10	5	5	1	87
		PEN-04-A-08	96	36	20	16	1	1	0	29	2	2	0	18	0	15	17	5	318	3	16	41	2	0	13	0	5	146	6	1	82
		PEN-04-A-09	311	86	10	11	3	1	0	27	4	5	0	36	0	22	38	10	375	8	11	82	2	1	37	0	11	4	12	1	162
		PEN-04-A-09B	257	67	10	15	2	1	0	29	4	4	0	29	0	25	29	8	381	6	15	62	3	1	29	0	10	5	9	1	119
		PEN-04-A-09D	241	58	10	20	2	1	1	31	4	3	0	25	0	20	25	7	415	5	19	62	4	0	21	0	10	5	9	1	103
		PEN-04-A-10	415	91	10	11	3	1	1	26	6	5	0	38	0	22	43	11	379	8	12	85	2	1	37	0	12	12	12	1	150
		PEN-04-A-11	321	107	10	15	4	1	1	31	6	6	1	45	0	21	48	13	411	10	11	65	2	1	48	0	14	3	13	1	186
		PEN-04-A-12	222	53	10	20	2	1	0	29	3	3	0	23	0	20	23	6	388	4	15	57	3	0	22	0	11	4	7	1	99
		PEN-04-A-14	335	100	10	11	3	1	1	27	6	6	0	41	0	21	42	12	349	8	9	78	2	1	42	0	16	2	12	1	174
		PEN-04-A-15	361	87	10	11	2	1	0	24	4	5	0	37	0	20	37	10	403	7	8	82	2	0	39	0	14	2	7	0	147
		PEN-04-A-16	307	84	10	14	3	1	1	27	5	4	0	36	0	22	38	10	393	8	14	88	3	1	36	0	12	3	12	1	146
		PEN-04-A-17	343	106	10	10	3	1	0	28	6	6	0	43	0	24	46	13	414	8	10	68	2	1	53	0	14	3	11	1	188
		PEN-04-A-18	333	83	20	11	2	1	1	28	5	5	0	33	0	20	36	10	382	7	11	77	2	1	39	0	13	4	10	1	159
		PEN-04-A-19	390	84	20	12	3	1	0	27	5	4	0	35	0	23	35	10	387	7	19	73	3	1	35	0	17	6	12	1	156
		PEN-04-A-25	313	91	10	9	3	1	0	29	6	5	0	38	0	24	40	11	390	8	11	76	2	1	42	0	15	3	14	1	172
		PEN-04-A-26	325	101	10	9	3	1	1	25	6	5	1	46	0	21	48	13	388	9	8	89	3	1	44	0	16	1	15	1	189
		PEN-04-A-27	388	93		12	3	1	1	25	5	5	0	41	0	19	39	10	368	8	10	106	3	1	35	0	11	2	10	0	152
		PEN-04-A-28-B	252	82	10	12	3	1	0	23	5	4	0	37	0	20	36	9	342	6	12	70	2	1	32	0	10	2	10	0	133
		PEN-04-A-29	361	94	10	14	3	1	1	24	5	5	0	41	0	20	41	11	371	8	10	83	2	1	37	0	12	4	12	0	159
	Fractions argileuses des arènes	PEN-04-A-07 < 2 µm	259	166	21		7	2	2		14		1	66	0		84	22	199	20				2	43	0	4	101	19	2	276
		PEN-04-A-10 < 2 µm	324	110	19		5	2	1		9		1	39	0		53	14	370	13		55		1	36	0	23	42	20	1	204
		PEN-04-A-11 < 2 µm	213	115	49		6	2	1		10		1	45	0		59	15	293	14		78		1	36	0	15	18	21	2	283
		PEN-04-A-12 < 2 µm	299	100	12		4	2	1		8		1	45	0		45	12	298	10		78		1	48	0	11	60	17	1	323
		PEN-04-A-14 < 2 µm	199	99	33		8	3	1		10		1	38	0		43	11	213	11		52		2	21	0	39	23	30	2	123
		PEN-04-A-29 < 2 µm	254	103	16		6	3	1		9		1	41	0		50	13	259	11		72		1	45	0	16	74	30	2	338
Point 1	Tarières	PEN-TAR1-A	338	133	20	33	9	4	1	39	12	6	1	57	0	31	65	17	402	14	20	62	3	2	44	0	40	19	56	2	201
		PEN-TAR1-B	405	140	30	43	7	3	1	43	11	6	1	64	0	43	67	17	485	13	31	69	5	1	46	0	36	25	44	2	230
		PEN-TAR1-C	282	129	30	37	5	2	1	50	8	8	1	54	0	54	55	14	523	11	28	71	5	1	50	0	42	11	20	1	287
		PEN-TAR1-D	200	116	20	11	6	2	2	18	11	4	1	43	0	15	63	16	174	14	6	51	2	1	26	0	26	5	29	1	114
		PEN-TAR1-E	128	49	0	4	2	1	0	10	3	2	0	20	0	8	21	6	105	5	3	38	2	0	30	0	14	3	10	1	77
		PEN-TAR1-F	87	87	10	4	4	1	1	9	7	2	1	32	0	7	51	12	54	13	2	29	1	1	74	0	17	6	20	1	54
		PEN-TAR1-G	136	43	10	4	2	1	0	12	3	3	0	19	0	8	19	5	110	4	4	38	2	0	18	0	22	2	9	1	89
Point 2		PEN-TAR2-A	441	133	20	10	3	1	1	23	6	6	0	58	0	14	58	15	347	9	9	87	1	1	52	0	16	50	11	0	200
		PEN-TAR2-B	459	170	10	17	6	2	1	31	9	8	1	76	0	23	85	22	343	17	10	75	2	1	70	0	30	3	31	2	277
		PEN-TAR2-C	407	201	10	9	4	1	1	21	8	9	1	88	0	12	85	23	290	14	5	79	1	1	79	0	15	6	15	1	302
Point 1	Fractions argileuses	PEN-TAR-1-A < 2 µm	356	81	22		7	3	1		9		1	38	0		41	10	325	10		53		1	31	0	24	97	43	2	143
Point 2		PEN-TAR-2-C < 2 µm	469	80	93		4	2	1		6		1	35	0		37	10	311	8		91		1	20	0	23	266	20	1	91

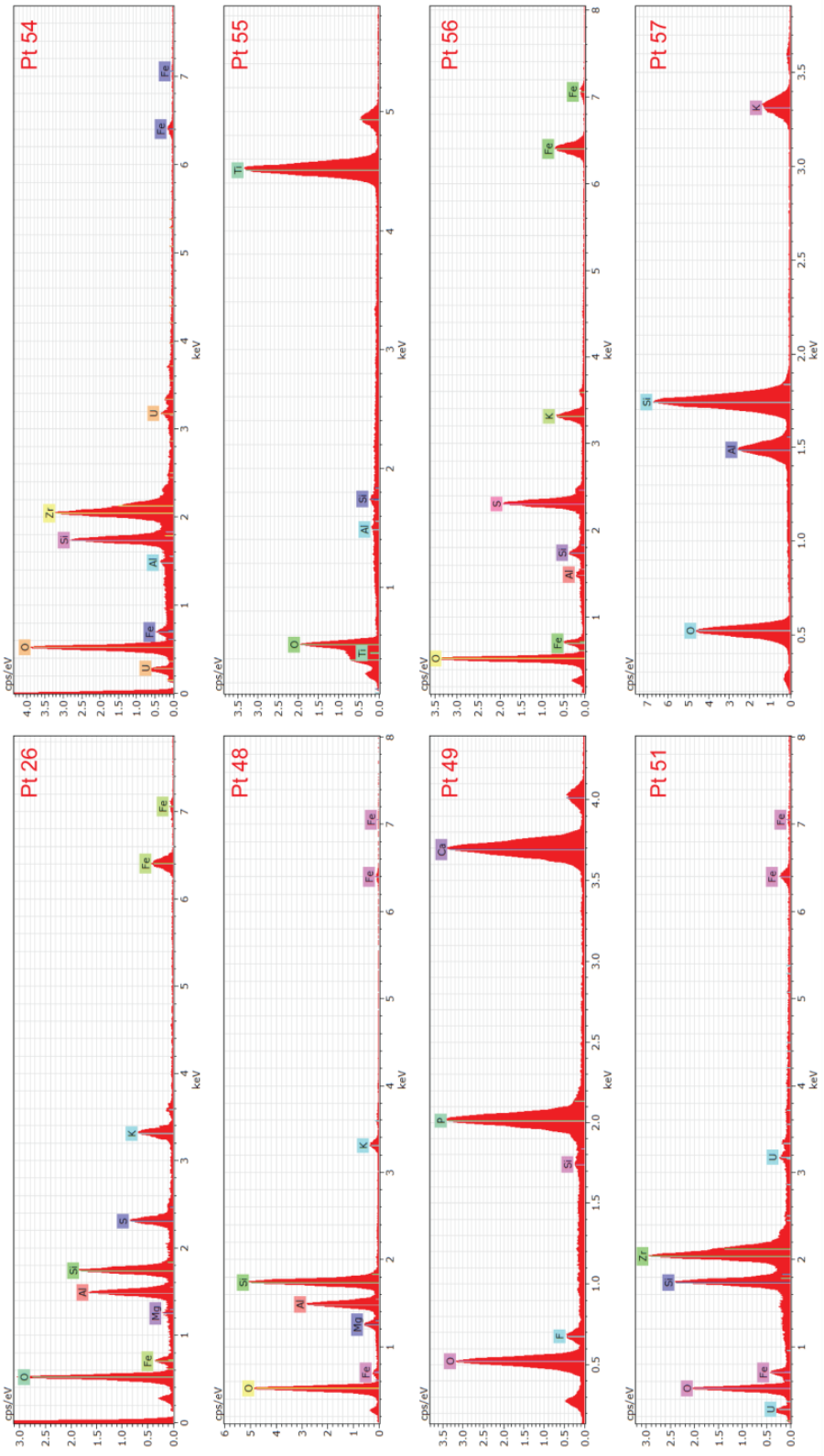
Récapitulatif des données acquises sur les échantillons du site de Pény 2/2

Annexe 6.1



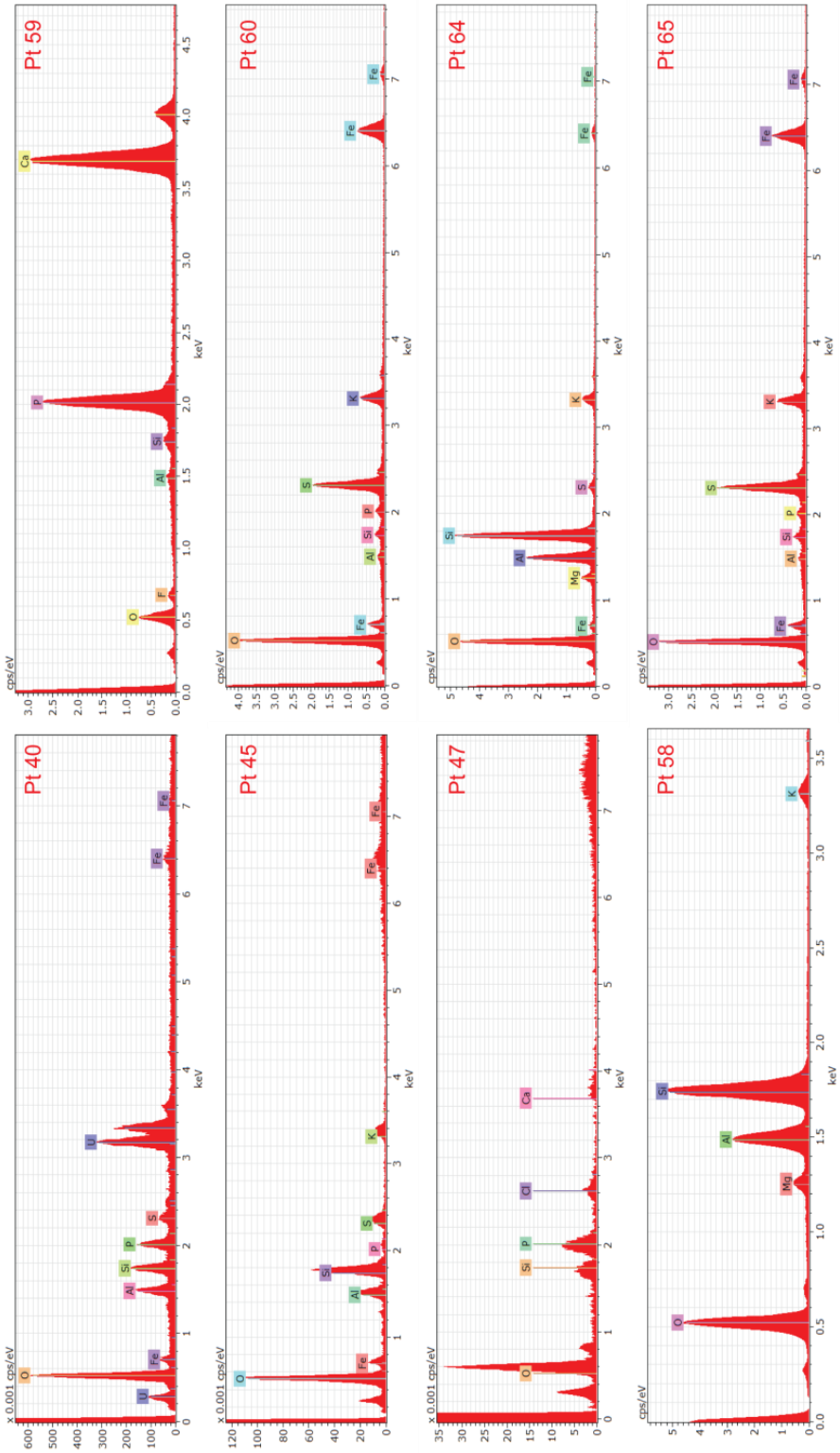
Spectres EDS acquis sur l'échantillon FAN-02-C1C.

Annexe 6.2



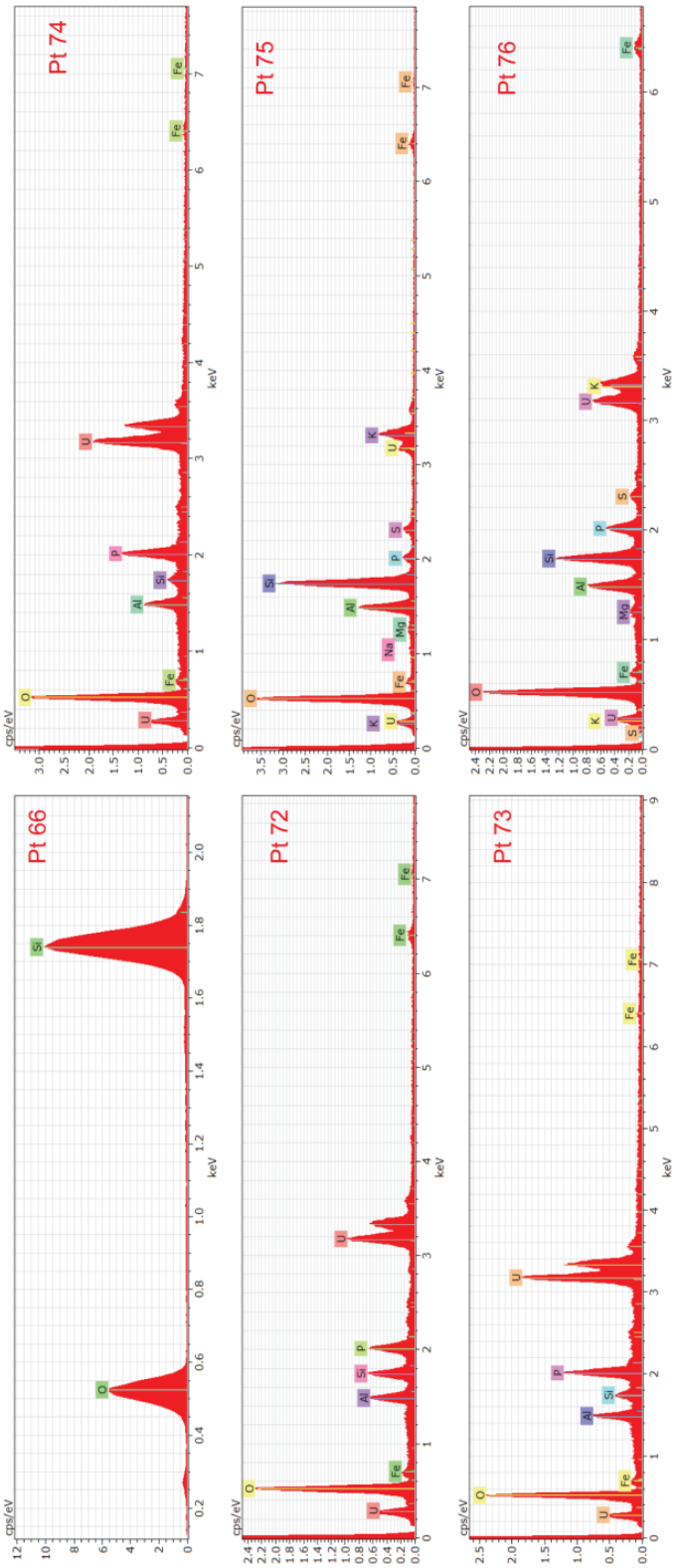
Spectres EDS acquis sur l'échantillon FAN-02-C1C.

Annexe 6.3



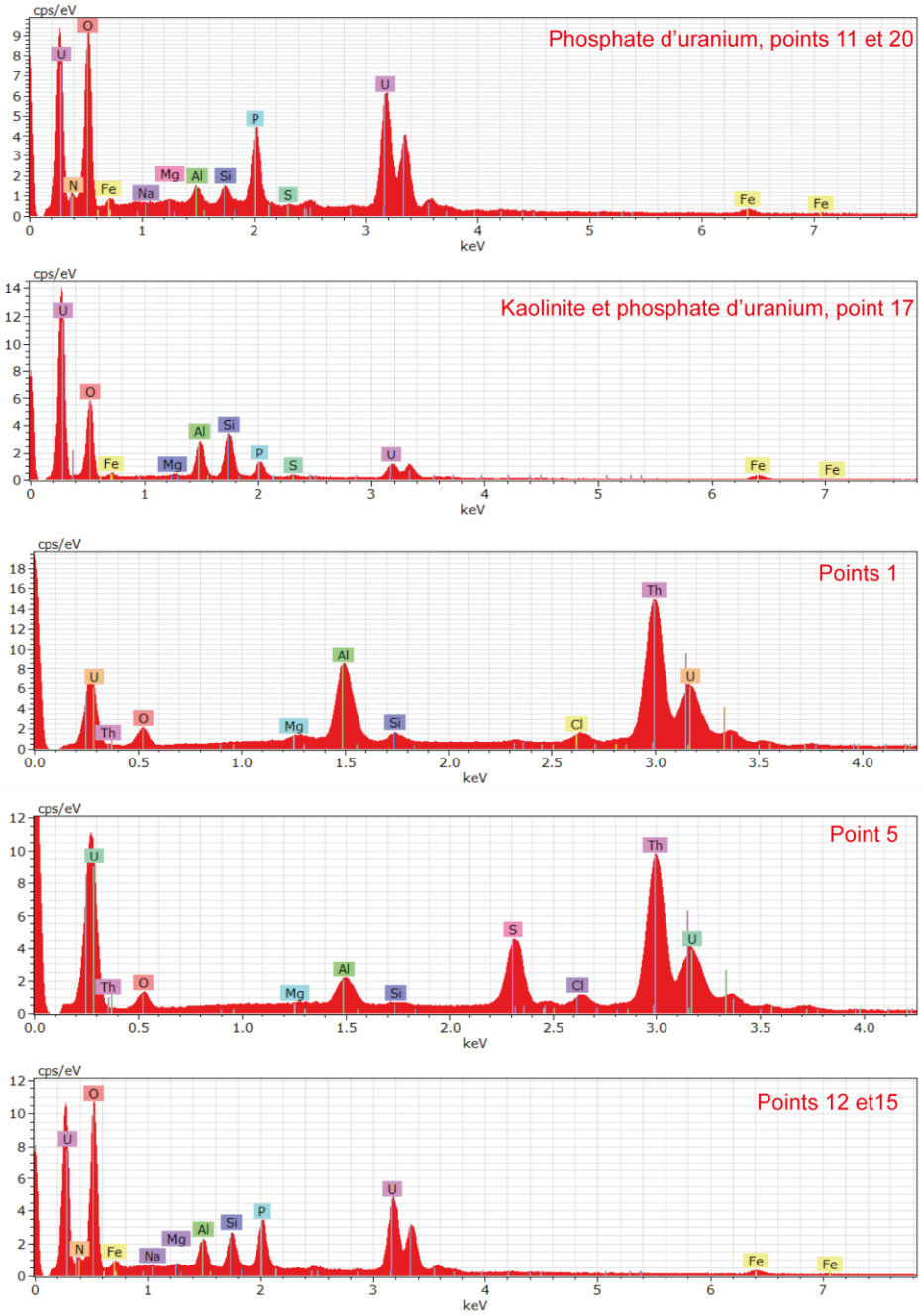
Spectres EDS acquis sur l'échantillon FAN-02-C1C.

Annexe 6.4



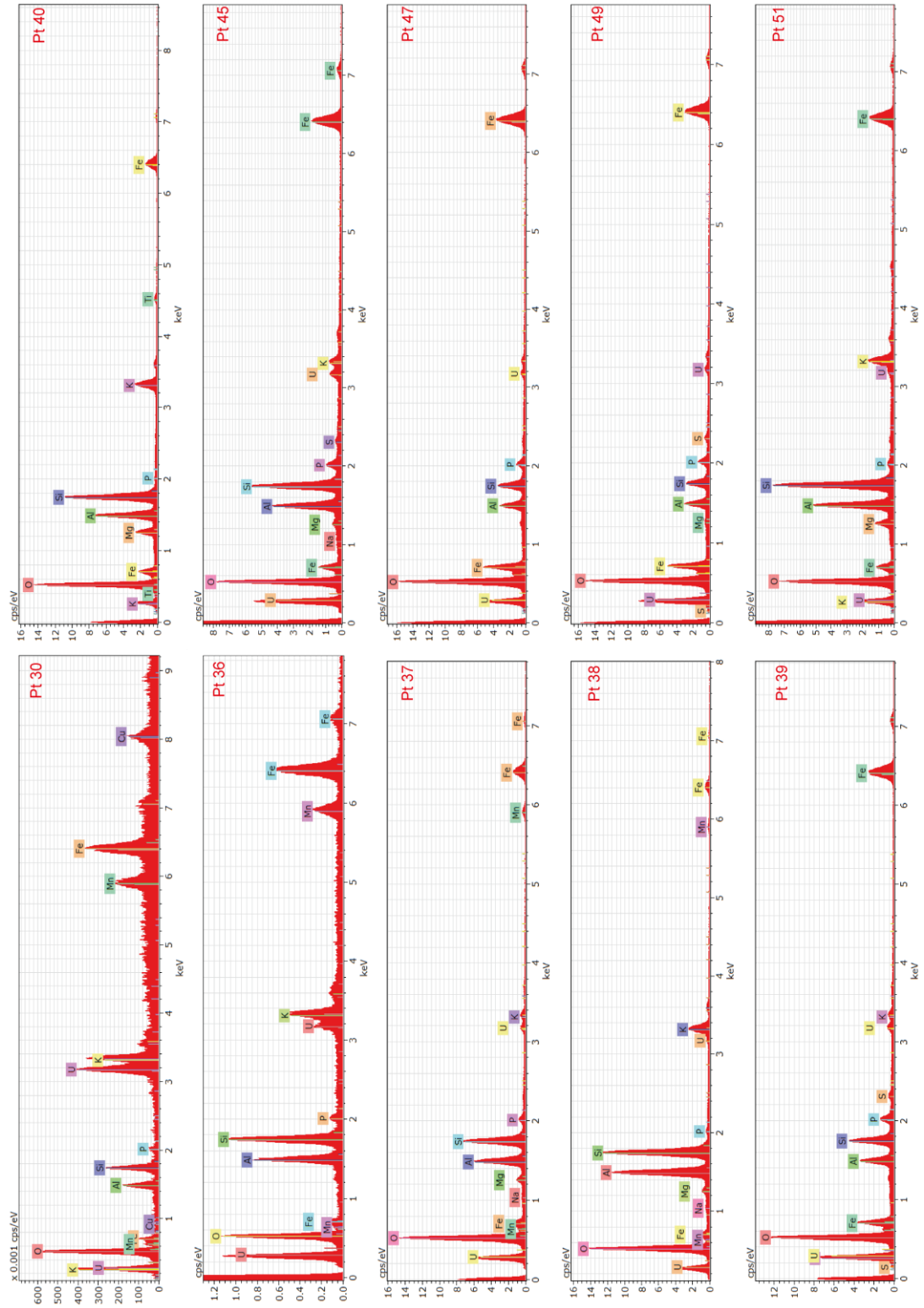
Spectres EDS acquis sur l'échantillon FAN-02-C1C.

Annexe 6.5



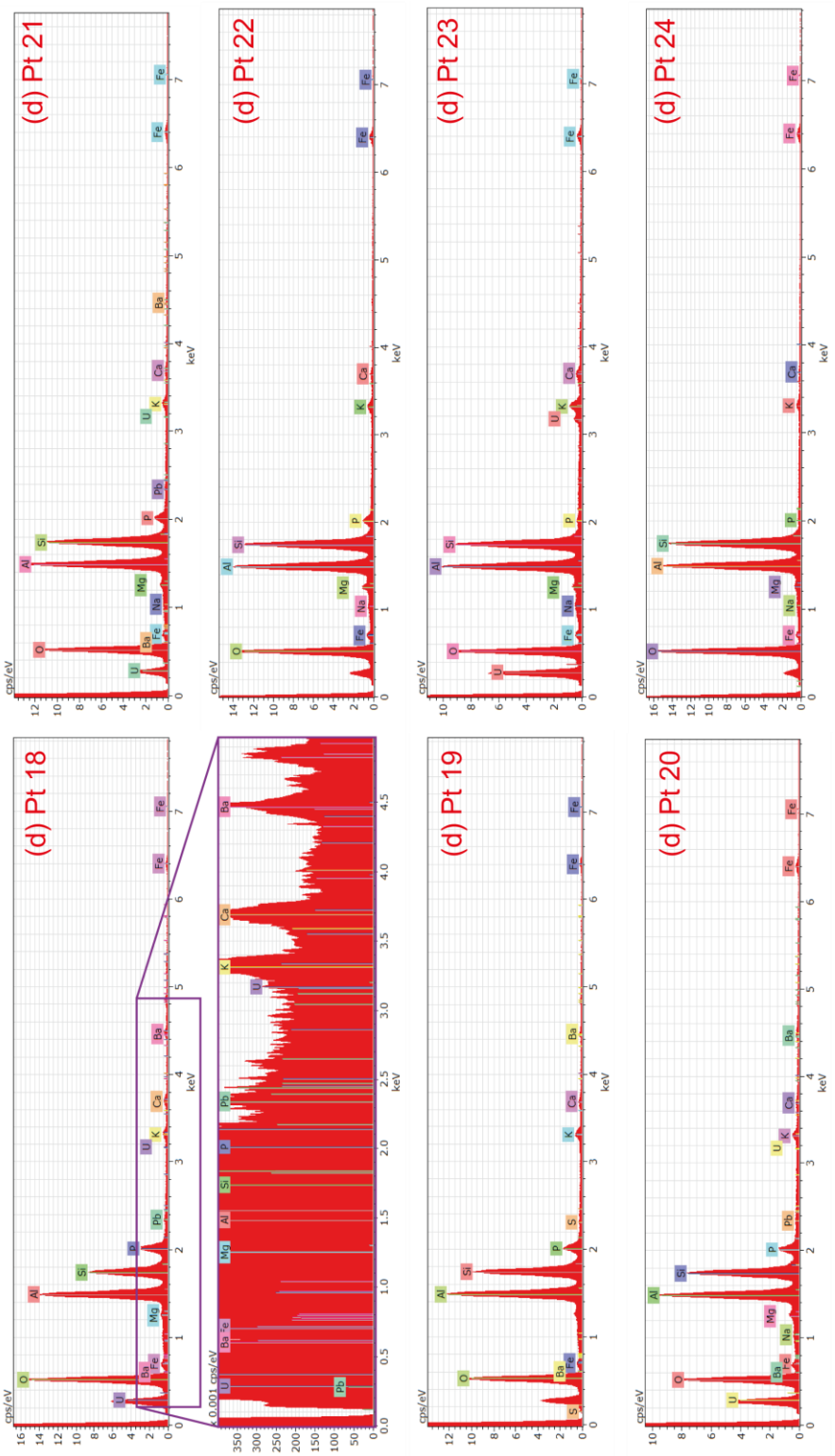
Spectres EDS correspondants aux analyses sur les dépôts sur filtres de l'échantillon FAN-02-C4.

Annexe 6.6



Spectres EDS correspondants aux analyses sur les dépôts sur filtres de l'échantillon FAN-05-08.

Annexe 6.7

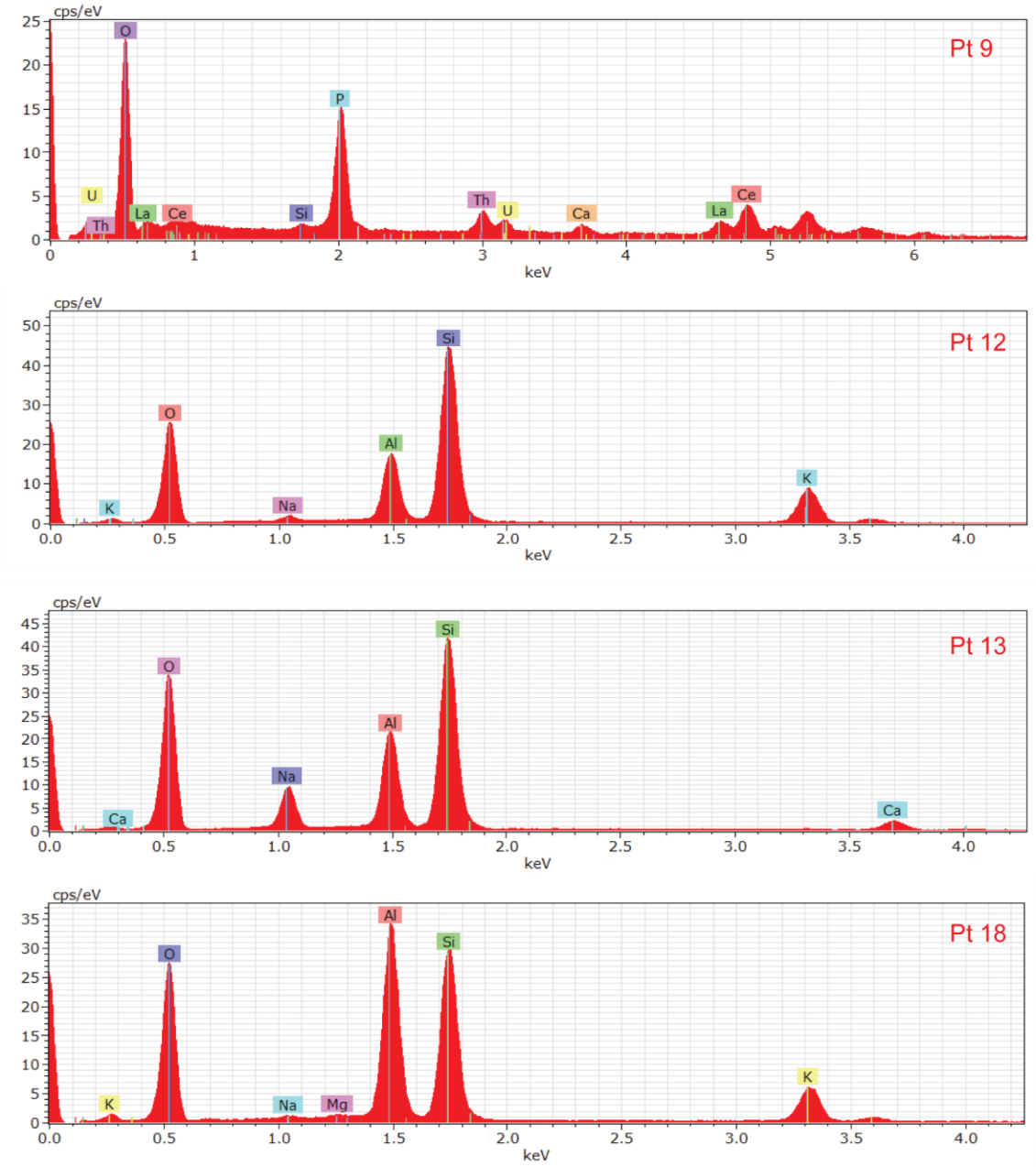


Spectres EDS correspondants aux analyses de la lame FAN-05-07L

Element	O	Na	Mg	Al	Si	K	Fe	P	Ti	Ca	Total	K/Al	(Fe+Mg)/Al	Si/Al	Na/Al
Muscovite		0.59	0.35	19.52	21.29	8.44	0.94		0.16	0.03		0.4	0.1	1.1	0.0
Kaolinite		0.00	0.00	20.90	21.76	0.00	0.00		0.00			0	0	1.04	0
Chorite (clinochlore)		0.00	23.28	5.62	16.87	0.00	2.04		0.00			0.00	4.51	3.00	0.00
Biotite		0.67	5.40	8.55	16.62	7.28	16.40		1.58			0.85	2.55	1.94	0.08
Kfs		1.93		10.11	30.01	10.59	0.28					1.05	0.03	2.97	0.19
Plagioclase		8.67		10.44	31.81	0.15	0.07		0.01			0.01	0.01	3.05	0.83
10 [wt.%]	37.61	0.02	0.31	**15.65**	**19.17**	**6.74**	0.61				80.11	0.43	0.06	1.22	0.00
11 [wt.%]	38.52	0.03	0.24	**16.04**	**19.70**	**6.03**	0.95				81.51	0.38	0.07	1.23	0.00
12 [wt.%]	54.26		0.73	**19.38**	**21.96**	**6.86**					103.20	0.35	0.04	1.13	0.00
16 [wt.%]	50.15	0.51	0.61	**19.28**	**21.68**	**7.33**					99.55	0.38	0.03	1.12	0.03
17 [wt.%]	50.63	0.79	0.36	**20.41**	**21.49**	**6.55**					100.23	0.32	0.02	1.05	0.04
18 [wt.%]	54.13	1.15	1.28	**15.62**	**22.08**	4.87	2.99				102.13	0.31	0.27	1.41	0.07
19 [wt.%]	45.98		1.46	**16.23**	**23.13**	2.95	1.55				91.29	0.18	0.19	1.43	0.00
20 [wt.%]	42.63	0.22	0.60	**15.12**	**17.11**	4.20	12.99	0.04			92.91	0.28	0.90	1.13	0.01
21 [wt.%]	47.95		0.89	**15.78**	**19.58**	1.19	6.74	0.13			92.25	0.08	0.48	1.24	0.00
23 [wt.%]	50.02		0.70	**23.39**	**19.07**	0.89	5.70	0.68			100.44	0.04	0.27	0.82	0.00
24 [wt.%]	43.81	0.18	0.55	**16.22**	**16.07**	0.94	**10.99**	0.46			89.22	0.06	0.71	0.99	0.01
26 [wt.%]	49.95	0.44	0.48	**19.18**	**21.18**	7.05	1.45				99.73	0.37	0.10	1.10	0.02
27 [wt.%]	51.63	0.46	0.57	**19.48**	**21.90**	7.38	1.31				102.73	0.38	0.10	1.12	0.02
28 [wt.%]	46.42	0.30		**15.66**	**16.69**	5.51	0.73	0.07			85.39	0.35	0.05	1.07	0.02
29 [wt.%]	51.46	**8.38**		**10.81**	**31.11**						101.76	0.00	0.00	2.88	0.78
30 [wt.%]	53.43	**8.62**		**10.88**	**32.00**						104.93	0.00	0.00	2.94	0.79
31 [wt.%]	49.97	**5.77**		**11.03**	**32.33**						99.11	0.00	0.00	2.93	0.52
32 [wt.%]	51.79	**8.18**		**10.71**	**31.30**						101.98	0.00	0.00	2.92	0.76
33 [wt.%]	46.24	**4.77**		**10.77**	**26.67**	1.65					90.08	0.15	0.00	2.48	0.44
13 [wt.%]	44.34	**5.61**		**6.65**	**22.83**						79.43	0.00	0.00	3.43	0.84
14 [wt.%]	43.12	**5.36**		**7.57**	**25.58**						81.63	0.00	0.00	3.38	0.71
15 [wt.%]	42.11	**4.72**		**7.24**	**24.96**						79.02	0.00	0.00	3.45	0.65
22 [wt.%]	36.07			**0.99**	**2.13**	0.15	**55.34**		0.56		95.24	0.15	56.11	2.16	0.00
25 [wt.%]	36.92			**2.11**	**3.21**	0.28	**54.07**		0.35		96.94	0.13	25.62	1.52	0.00

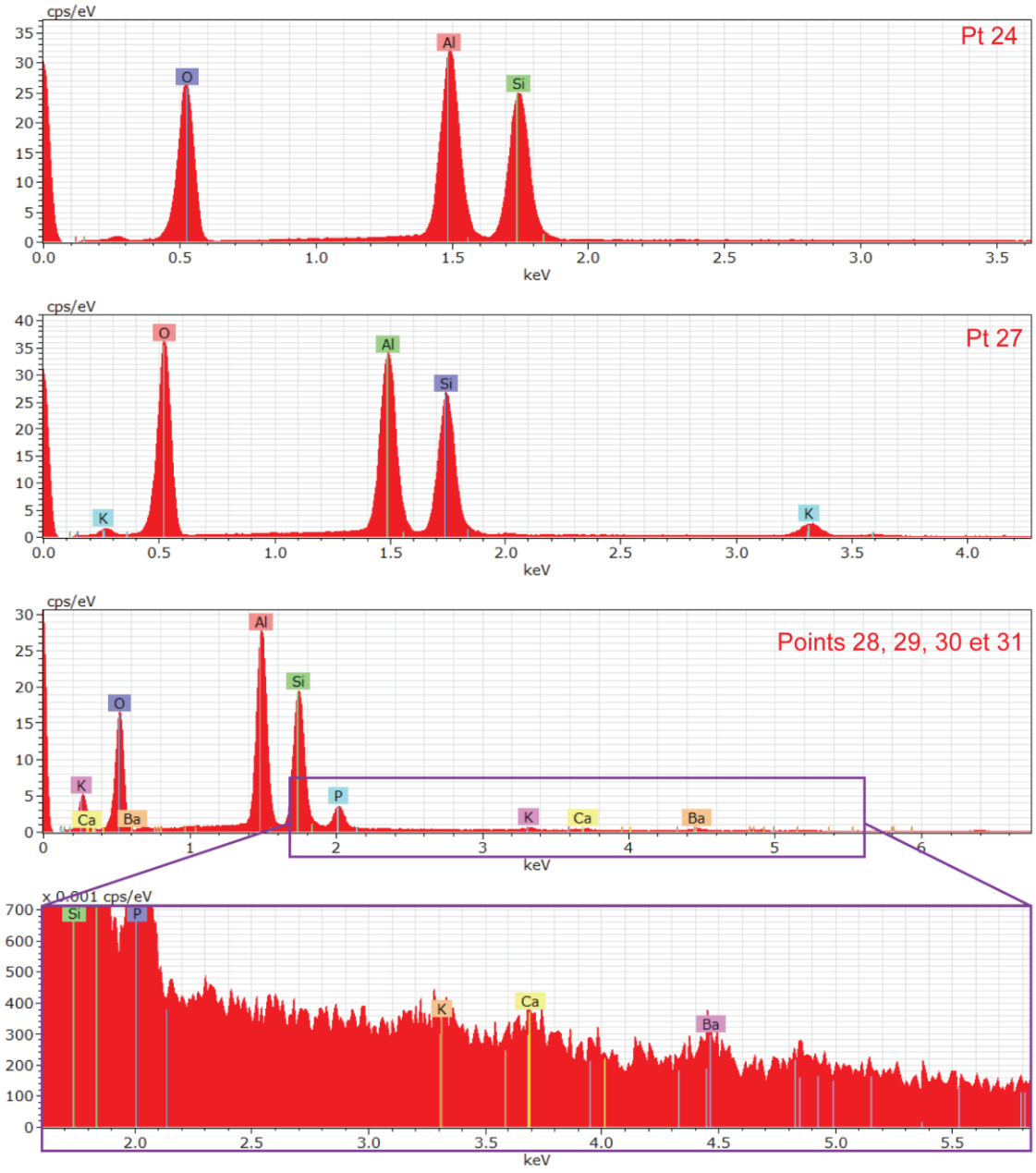
Tableau des mesures EDS faites au MEB sur l'échantillon FAN-05-04.

Annexe 6.9



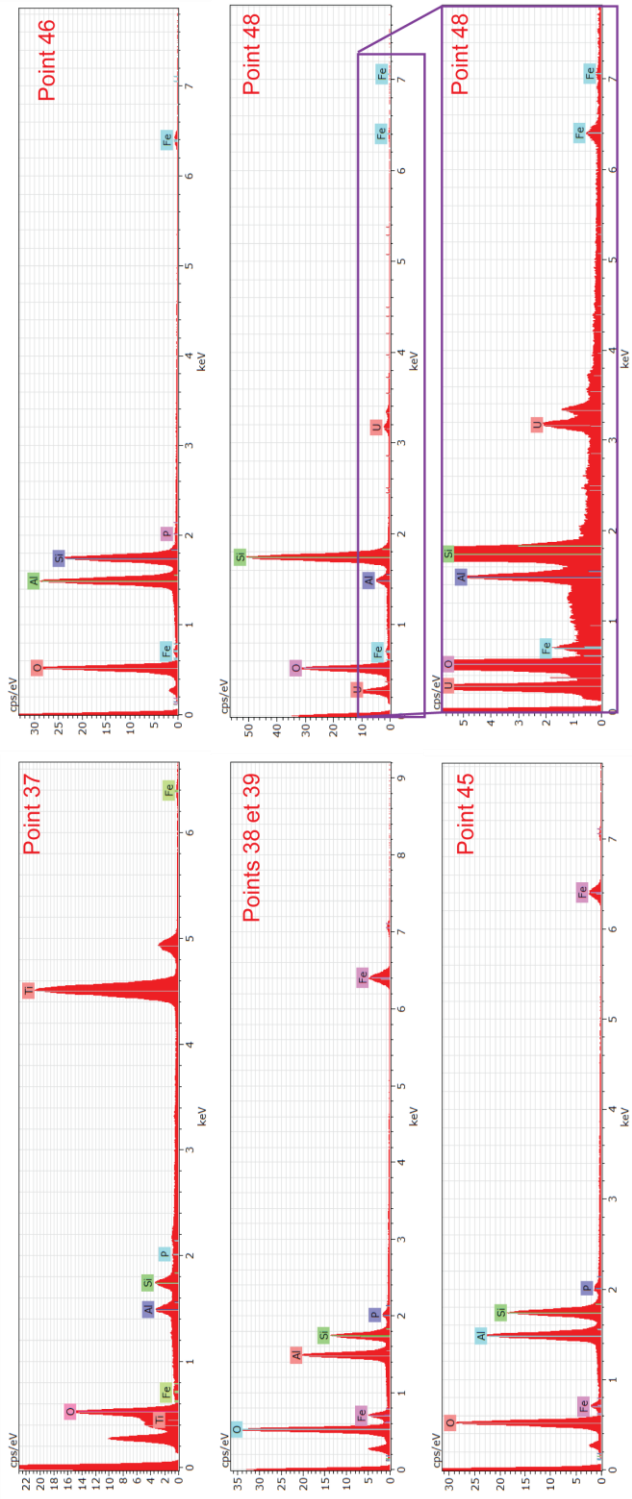
Spectres EDS correspondants aux analyses sur lame mince de l'échantillon de matrice d'arénisation FAN-05-03.

Annexe 6.10



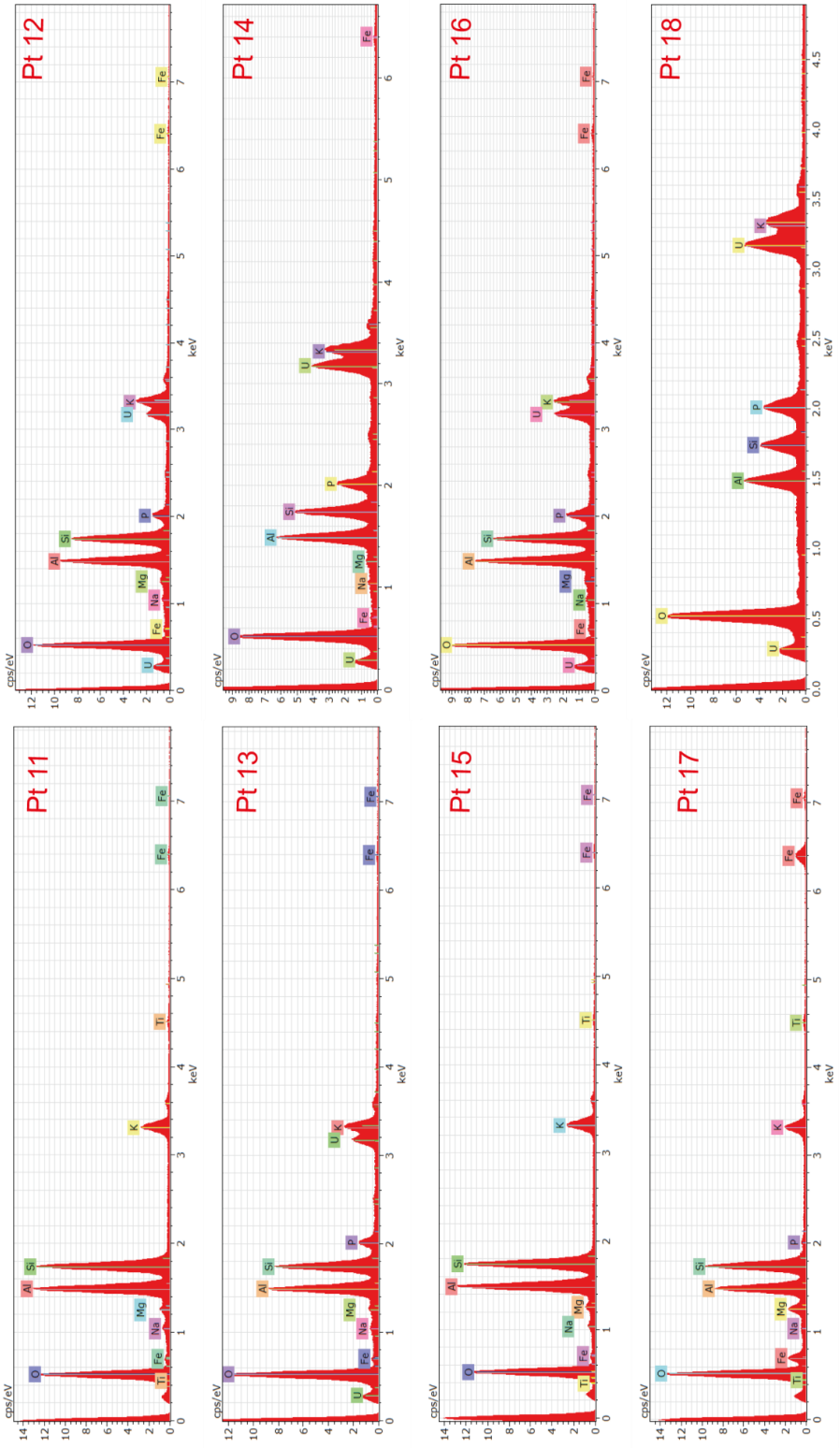
Spectres EDS correspondants aux analyses sur lame mince de l'échantillon de matrice d'arénisation FAN-05-03.

Annexe 6.11



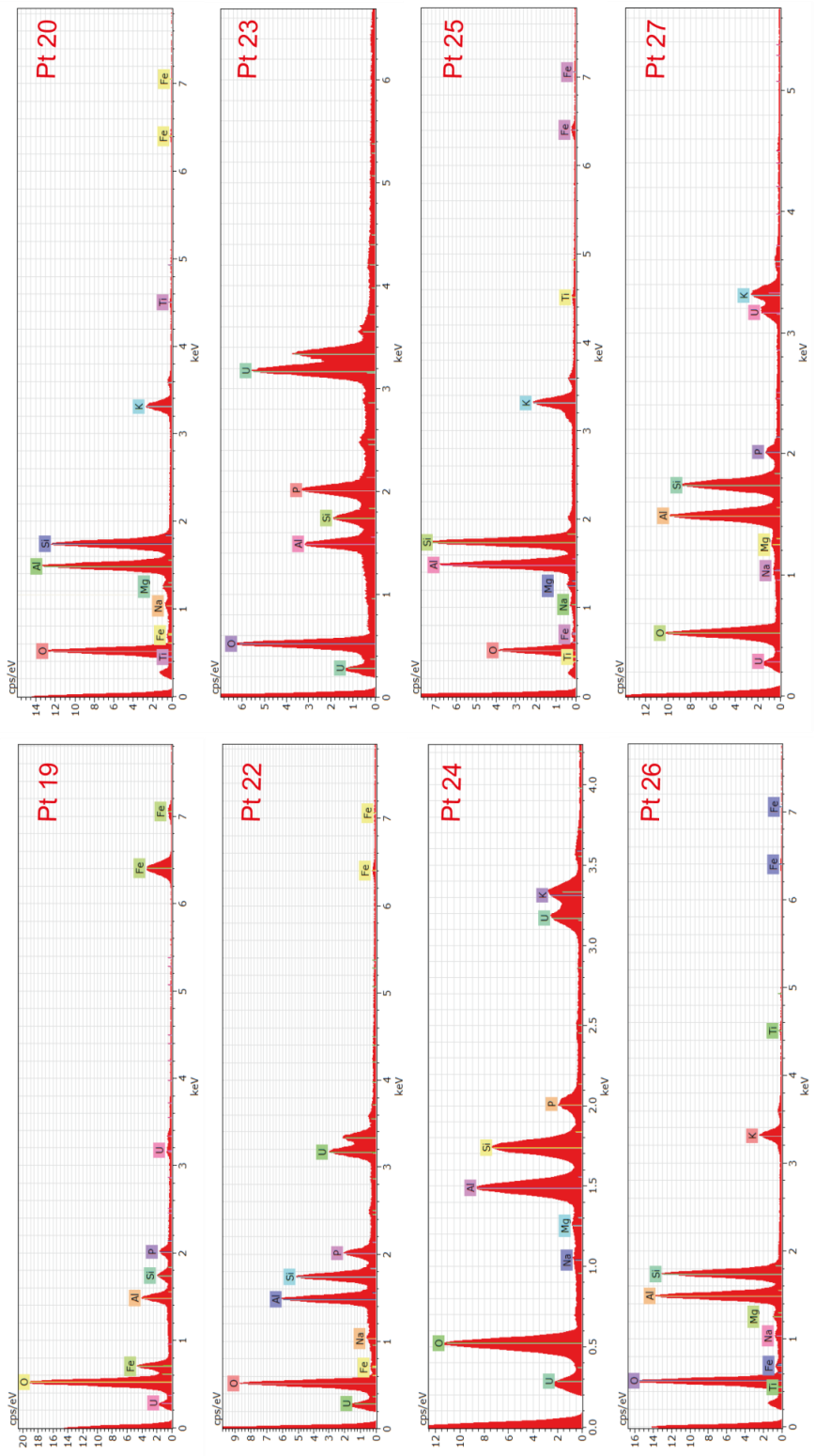
Spectres EDS correspondants aux analyses sur lame mince de l'échantillon de matrice d'arénisation FAN-05-03.

Annexe 6.12



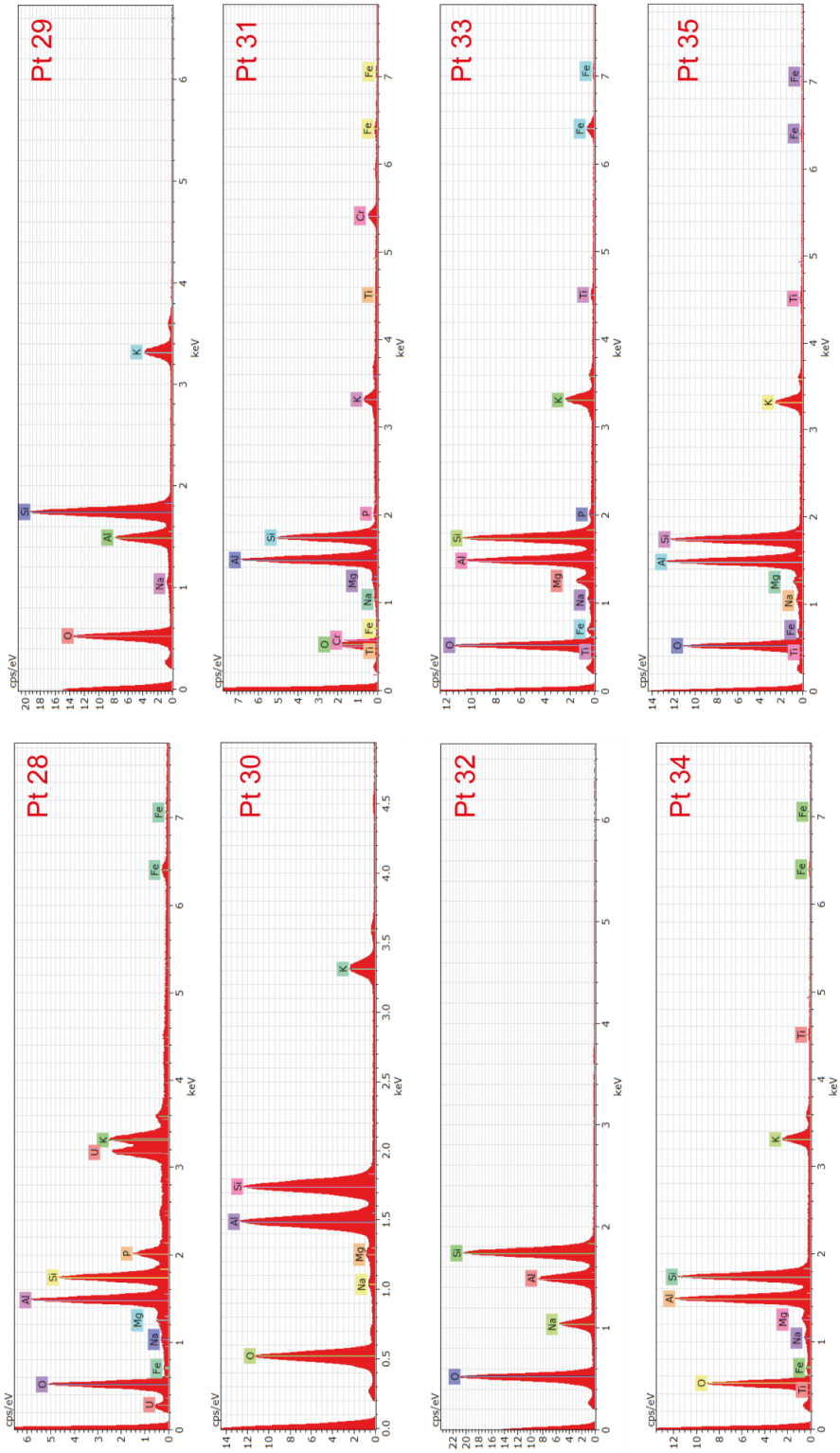
Spectres des analyses sur le morceau de muscovite de l'échantillon PEN-04-A-03.

Annexe 6.13



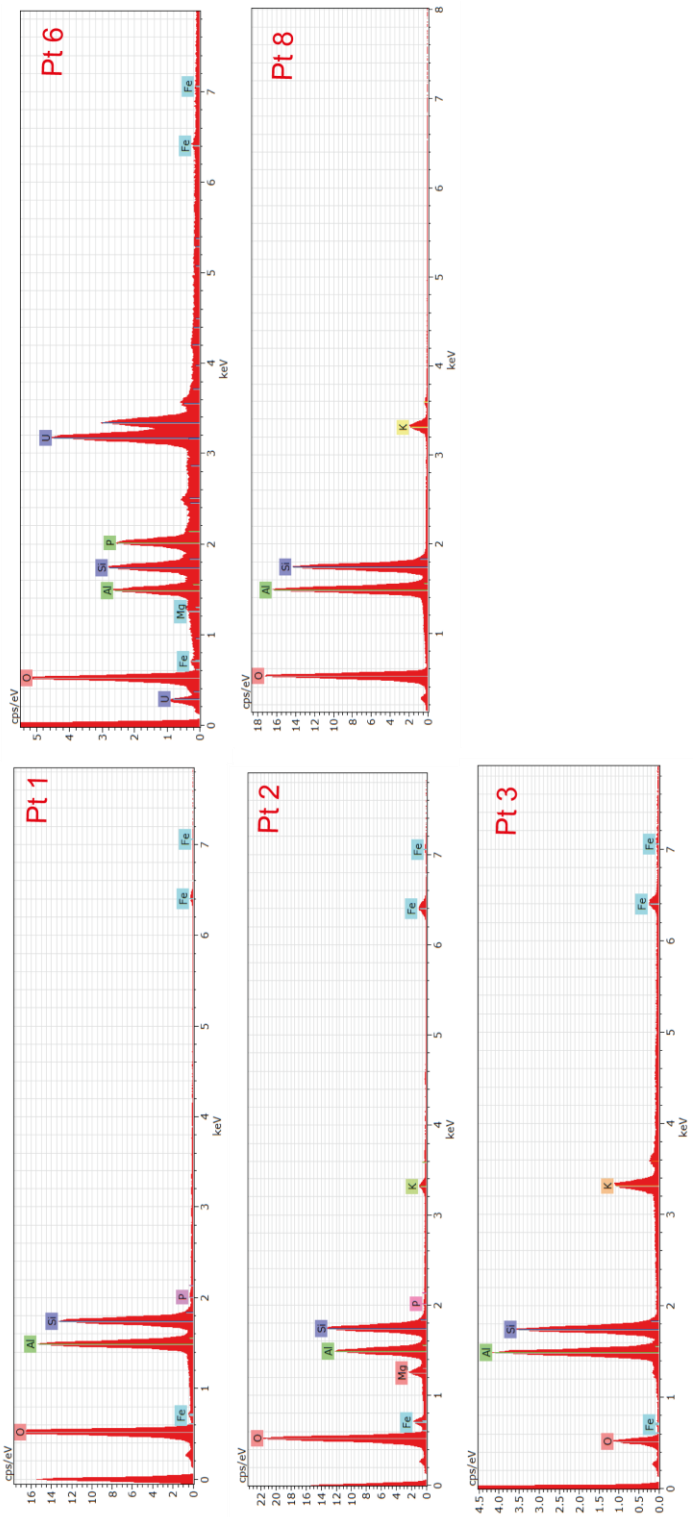
Spectres des analyses sur le morceau de muscovite de l'échantillon PEN-04-A-03

Annexe 6.14



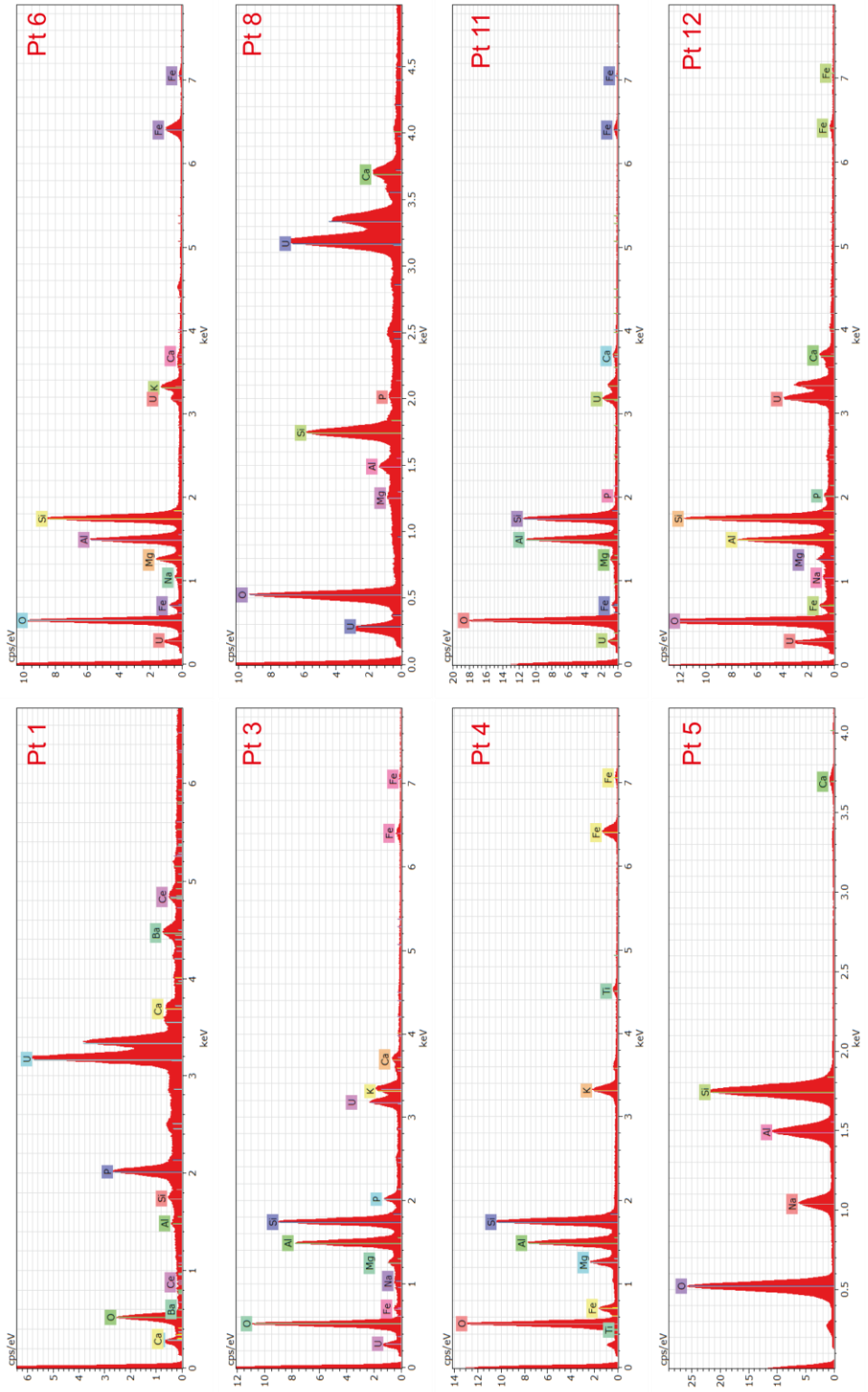
Spectres des analyses sur le morceau de muscovite de l'échantillon PEN-04-A-03

Annexe 6.15



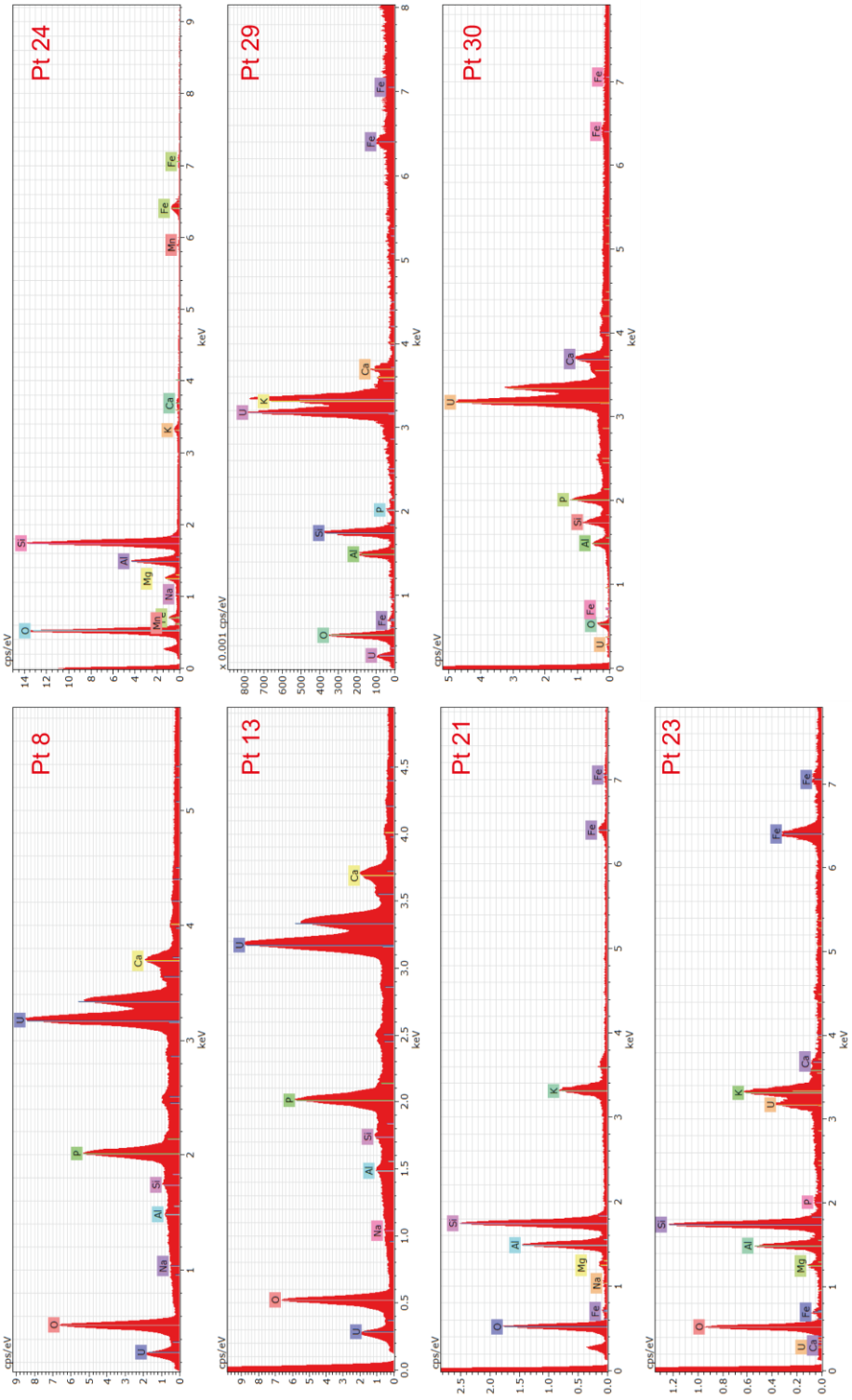
Spectres des analyses sur le filtre à 0,2 µm de l'échantillon PEN-04-A-07.

Annexe 6.16



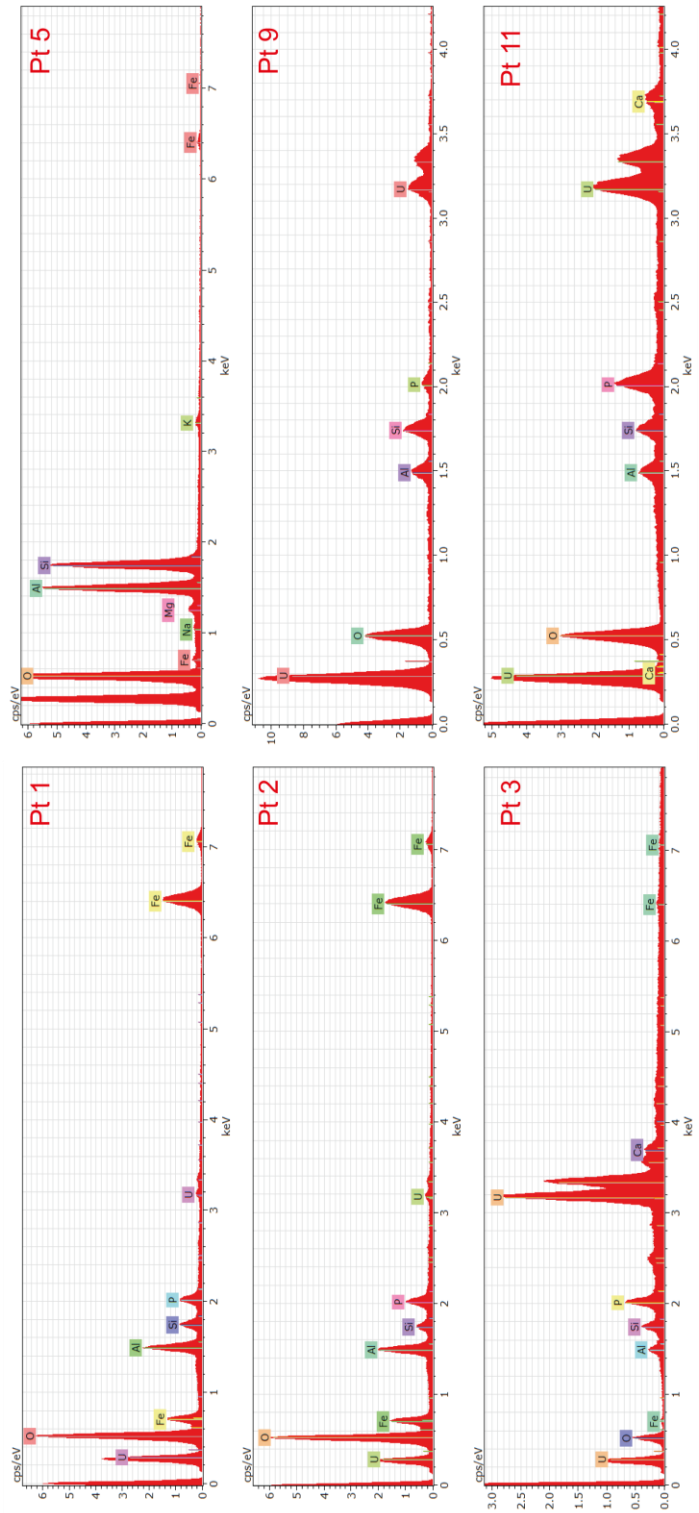
Spectres EDS des points d'analyses des dépôts sur filtre à 0,2 µm de l'échantillon PEN-04-A-10

Annexe 6.17



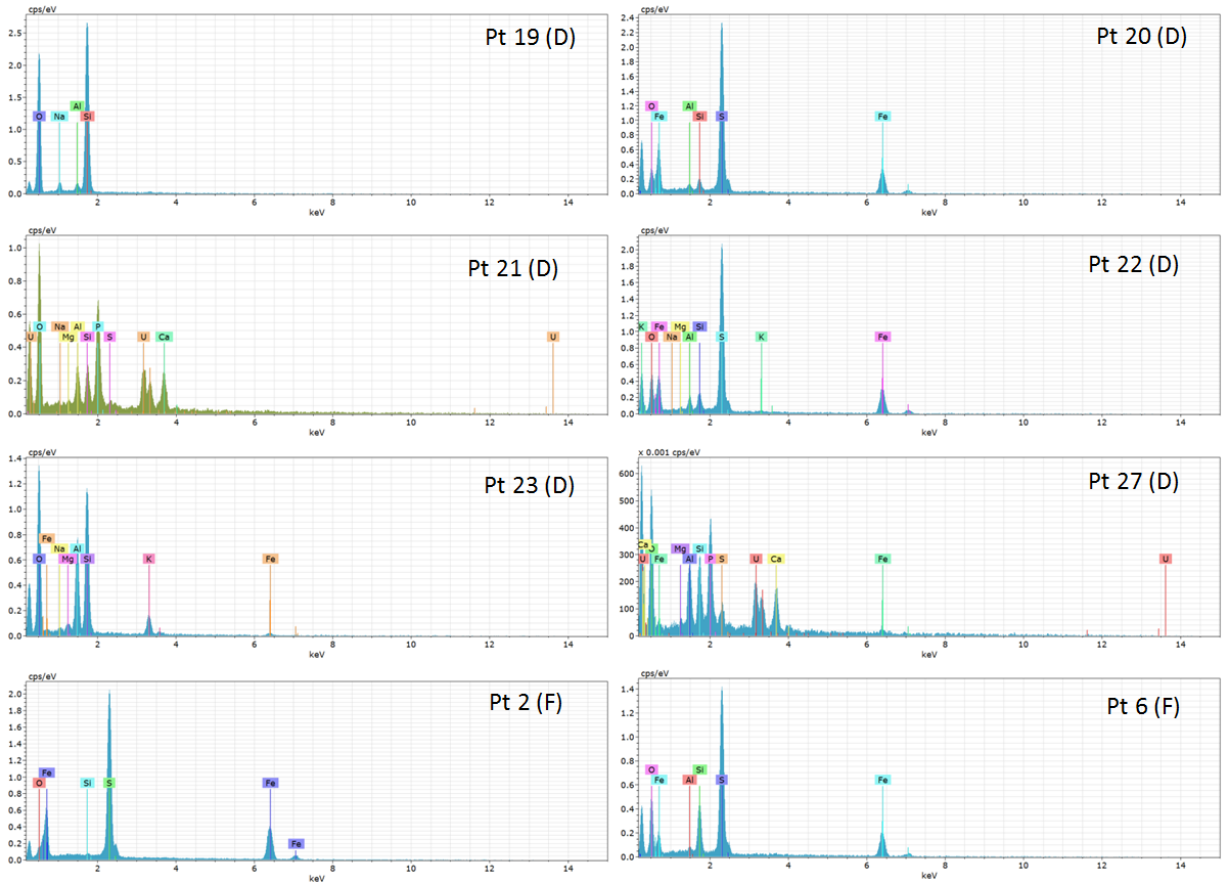
Spectres EDS des points d'analyses des dépôts sur filtre à 0,2 µm de l'échantillon PEN-04-A-29

Annexe 6.18



Spectres EDS des points d'analyses des dépôts sur filtre à 0,1 µm de l'échantillon PEN-04-A-29

Annexe 6.19



Spectres EDS des points d'analyses des dépôts sur filtre à 0,2 µm des échantillons PEN-TAR1-D et PEN-TAR1-F