



HAL
open science

Redistribution et fractionnement des terres rares lors de l'altération supergène (latérite de Madagascar) et hydrothermale (expérimentation)

Axel Denys

► To cite this version:

Axel Denys. Redistribution et fractionnement des terres rares lors de l'altération supergène (latérite de Madagascar) et hydrothermale (expérimentation). Géologie appliquée. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALU013 . tel-03263865

HAL Id: tel-03263865

<https://theses.hal.science/tel-03263865>

Submitted on 17 Jun 2021

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Terre Solide (CETSOL)

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Axel DENYS

Thèse dirigée par **Emilie JANOTS**,
et co-encadrée par **Anne-Line AUZENDE**

préparée au sein du **Laboratoire ISTerre**
dans l'**École Doctorale Terre, Univers, Environnement**

**Redistribution et fractionnement des terres
rares lors de l'altération supergène (latérite de
Madagascar) et hydrothermale
(expérimentation)**

**Redistribution and fractionation of rare earth
elements during weathering (lateritic profile
of Madagascar) and hydrothermal alteration
(experimentation)**

Thèse soutenue publiquement le **16 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Monsieur Laurent TRUCHE

Professeur à l'Université Grenoble Alpes ; Président du Jury

Madame Cécile GAUTHERON

Professeur à l'Université Paris-Saclay ; Examinatrice

Monsieur Jean-Jacques BRAUN

Directeur de recherche à l'IRD ; Examineur

Monsieur Olivier POURRET

Maître de Conférences à UniLaSalle ; Rapporteur

Monsieur Damien DAVAL

Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg ; Rapporteur

Madame Emilie JANOTS

Maître de Conférence à l'Université Grenoble-Alpes ; Directrice de thèse

Madame Anne-Line AUZENDE

Maître de Conférence à l'Université Grenoble-Alpes ; Co-encadrante de thèse



Résumé

Les éléments de terres rares (REE) sont autant de précieux traceurs géochimiques que des métaux critiques indispensables au fonctionnement des sociétés modernes. Comprendre les conditions et les mécanismes de leurs transferts dans la croûte continentale est un enjeu majeur de ce siècle. Malgré de forts intérêts géochimiques et socio-économiques, beaucoup de questions demeurent quant à leur redistribution et leur fractionnement au cours des interactions fluide-roche. Ces lacunes de compréhension proviennent notamment du manque de données thermochimiques sur la stabilité de certains minéraux clés et de la difficulté à contraindre l'ensemble des paramètres intervenant en milieu naturel dynamique. L'objectif de cette thèse est d'évaluer les mécanismes d'altération, ainsi que la redistribution et le fractionnement des REE en conditions hydrothermales et supergènes. Ce travail combine l'expérimentation et l'étude d'échantillons naturels au travers d'une approche multidisciplinaire au travers d'investigations pétrologiques, minéralogiques et géochimiques.

Une première série d'expériences en système fermé (*batch reactor*) a été menée sur des cristaux d'allanite à 200°C en présence de carbonates et de différents ligands. Dans les fluides dopés en fluorures et en phosphates, l'allanite montre une forte réactivité par des mécanismes de dissolution-précipitation et par la formation de couronne réactionnelle, dont l'assemblage minéralogique reproduit de nombreuses descriptions en milieu naturel. Le remplacement partiel par des phases de REE (bastnäsite, parisite, synchysite ou monazite) agit comme un catalyseur sur les réactions d'altération. Les LREE sont alors piégées dans ces minéraux secondaires, tandis que les fluides fractionnent préférentiellement les HREE en comparaison des phases solides. L'augmentation du pH accroît la cinétique, l'intensité des réactions, ainsi que la concentration des REE, du Th et de l'U dans les fluides.

L'approche expérimentale s'est étendue à l'altération en milieu dynamique (*fluid-through*) sous pression à 180 °C d'un système granitique assez riche en allanite, apatite et titanite (Lauzière, Alpes françaises). Pour un fluide de composition H₂O + CO₂, l'allanite ne montre pas d'évidence d'altération, au contraire de la titanite, de l'albite, de l'apatite et de la biotite. La mise en solution d'ions phosphates par dissolution de l'apatite entraîne la précipitation de phosphates de REE en remplacement de la titanite. L'altération s'initie à partir des surfaces réactionnelles exposées dans les chemins de circulation du fluide (fractures) et se propage en fonction des paramètres cristallographiques du minéral (clivages).

La distribution et le fractionnement des REE lors de l'altération supergène ont été évalués dans un profil latéritique (Madagascar) par extraction séquentielle. La procédure a été contrôlée par application sur des phases minéralogiques synthétiques dopées au cérium représentatives de l'échantillon naturel. L'utilisation d'hydroxylammonium hydrochloride, solvant couramment utilisé lors de ces protocoles, montre d'importants défauts de sélectivité. Alors que certaines latérites sont reconnues pour leur enrichissement en REE adsorbées à la surface des argiles, les HREE et le Ce sont ici majoritairement associés aux oxyhydroxydes de Fe (et de Mn) dans l'horizon B enrichi en REE. Le budget des LREE (sauf Ce) dans l'horizon B et de l'ensemble des REE dans les horizons A et C est principalement contrôlé par les phosphates authigéniques (groupes du rhabdophane et de l'alunite-jarosite).

Les résultats de ces travaux apportent de nouvelles données pour comprendre les processus généraux de transferts et de mobilité des REE, ainsi que pour contraindre les modèles pétrogénétiques de formation des gisements de REE.

Abstract

Rare earth elements (REE) are both valuable geochemical tracers and critical metals essential to the functioning of modern societies. Understanding the conditions and mechanisms of their transfers in the continental crust is a major challenge of this century. Despite strong geochemical and socio-economic interests, many questions remain as to their redistribution and fractionation during fluid-rock interactions. This gap of understanding stems in particular from the lack of thermochemical data on some key minerals stability and the difficulty to constrain all the parameters involved in dynamic natural environments. This thesis aims to evaluate alteration mechanisms, as well as the redistribution and fractionation of REE in hydrothermal and supergene conditions. This work combines experimentation and study of natural samples through a multidisciplinary approach with petrological, mineralogical and geochemical investigations.

A first series of experiments in closed systems (*batch reactor*) was carried out on allanite crystals at 200°C in presence of carbonates and various ligands. In fluids with fluorides and phosphates, allanite shows strong reactivity through dissolution-precipitation mechanisms and reaction rims formation, the mineralogical assembly of which reproduces numerous natural descriptions. Partial replacement by REE phases (bastnäsite, parisite, synchysite or monazite) acts as a catalyst on alteration reactions. The LREE are trapped in these secondary phases, while the fluids preferentially fractionate the HREE compared to the solid phases. Increasing the pH increases the kinetics and reactions intensity, as well as the aqueous concentration of REE, Th and U.

The experimental approach extended to the alteration in a dynamic system (*fluid-through experiment*) under pressure at 180 ° C of a granitic system fairly rich in allanite, apatite and titanite (Lauzière, French Alps). With a H₂O + CO₂ fluid, allanite does not show alteration evidence, unlike titanite, albite, apatite and biotite. Solubilization of phosphate ions during apatite dissolution results in the precipitation of REE phosphates to replace titanite. Alteration is initiated from reactive surfaces exposed in fluid circulation paths (fractures) and propagates according to mineral crystallographic parameters (cleavage).

Distribution and fractionation of REE during supergene alteration were evaluated in a laterite profile (Madagascar) by sequential extractions. The procedure was controlled by application to synthetic mineralogical phases doped with cerium which are representative of the natural sample. The use of hydroxylammonium hydrochloride, a common solvent used in these protocols, shows

significant selectivity deficiencies. While some laterites are recognized for their enrichment in REE adsorbed on clays surface, HREE and Ce are here mainly associated with Fe- (and Mn-) oxyhydroxides in the REE-enriched B-horizon. The LREE budget (except Ce) in B-horizon and all REE in A- and C-horizons is mainly controlled by authigenic phosphates (rhabdophane and alunite-jarosite groups).

Results of this work provide new data to understand general processes of REE transfer and mobility and to further constrain petrogenetic models for REE deposit formation.

« N'oublie jamais, celui qui croit savoir n'apprend plus »

Pierre Bottero

Remerciement

C'est une idée qui naît, qui s'écrit à plusieurs, qui s'expose, se transmet, se perd, s'oublie, revient, prend de l'ampleur et qui finalement s'enclenche dans la réalité, dans ma réalité, à partir d'un « Allez, vas-y, je me lance ». Et nous voilà partis pour (au moins) trois ans d'aventure grenobloise. Pour moi, le succès de ce projet réside tout autant dans l'achèvement de ce manuscrit et la beauté des résultats, que dans la richesse des rencontres humaines. Les femmes et les hommes qui ont croisés ou partagés ce chemin doctoral m'ont énormément apporté.

En premier lieu, c'est à mes encadrantes Emilie JANOTS et Anne-Line AUZENDE que je dois le plus. Votre bienveillance, votre patience et votre écoute combinées à votre rigueur, vos convictions, vos motivations et votre force de travail ont permis une conduite exemplaire des travaux présentés dans cette thèse. Vos approches et votre pédagogie différentes ont créé une espèce d'alchimie dont je souhaite à tout les encadrants et encadrantes de s'inspirer. Ce duo complémentaire m'a appris un peu plus à me questionner, à prendre du recul, à être rigoureux, organisé, conciliant avec moi-même, et ça, c'est quelque chose qui va au-delà du cadre professionnel. Je n'aurai cessé de louer votre force de vie et j'ai hâte de discuter de nouveau avec vous.

En second lieu, j'aimerais remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse, Cécile GAUTHERON, Laurent TRUCHE, Jean-Jacques BRAUN, Olivier POURRET et Damien DAVAL. Bien que l'angoisse et la peur me dominaient à l'idée de vous voir ce 16 mars 2021, aujourd'hui c'est avec sourire que je repense à ce moment. Merci pour votre évaluation, vos retours, vos critiques, vos conseils et surtout vos encouragements finaux.

En troisième lieu, certaines personnes pèsent lourdement dans ce travail, tant par les collaborations, les discussions, l'aide et leurs conseils que par le plaisir de discuter au détour d'un couloir. On sait tous le rôle que cela joue dans la bonne humeur quotidienne. Pour ça, merci à Mai-Linh DOAN, German MONTES-HERNANDEZ et les membres de mon comité de thèse : Carole CORDIER, Alejandro FRENANDEZ-MARTINEZ et Fabrice BRUNET. Et qu'auraient été mes cafés du matin, mes heures de préparations d'échantillons, de dilution, d'analyses, de prise de tête ou de calculs, sans la bonne humeur, les sourires, l'assistance scientifique et techniques incomparable ET incoutournable de Martine LANSON, Valérie MAGNIN, Nathaniel FINDLING, Sylvain CAMPILLO, Sarah BUREAU et Francis COEUR.

En quatrième lieu, je voudrais, du fond de mon cœur, poser un énorme BIG UP pour le troisième étage d'ISTerre. C'est un réel plaisir de gravir toutes ces marches pour entendre la douce voix de Jérôme NOMADE quatre couloirs plus loin. Pour ton énergie, ta motivation et ton partage de connaissances aussi étendues que tes discours, et surtout le soutien et la foi de l'enseignant, un gros gros merci. Et puis quelle bonne ambiance que de se faire taxer une clope par Stéphane SCHWARTZ et de retrouver la joyeuse bande Swann ZERATHE, Julien CARCAILLET, Pierre VALLA sur la terrasse. Merci à tout les autres chercheuses et chercheurs que je n'aurais pas la place de citer, peu importe l'étage du labo. Je crois que j'ai rarement été aussi joyeux à entrer sur les lieux de mon travail le matin pour dire bonjour et discuter avec vous.

En cinquième lieu, évidemment, impossible pour moi de ne pas frapper au bureau 337 pour retrouver ce trio infernal Amber, Jacques, Tobias qu'aujourd'hui je peux appeler mes amis et qui seront toujours les bienvenus chez moi pour boire un coup (sûrement plusieurs d'ailleurs). Une vie de thèse n'est pas une vie sans ce genre de joyeux lurons. A Benjamin, un pilier amical depuis le master. Enfin, Aude, je me souviendrais le nombre de kilomètres que j'ai parcouru dans ce labo pour te trouver et prendre le café ! Vous êtes tous inoubliables.

En sixième lieu (à sept je fais une blague), il y a ces personnes qui ne font pas partie de ton travail, mais sans qui tu ne serais pas. Evidemment à mes parents, Agnès et Guillaume, qui m'ont poussé sans savoir que j'allais partir aussi loin dans les montagnes. S'ils sont fiers de moi, et bien je suis également fier d'eux pour toutes ces valeurs inculquées. C'est également grâce à une nouvelle famille créée ici, à Grenoble et sa région, que j'ai su garder le moral, la joie de vivre et la motivation : Djé, Sandra, Emma, Hervé, Yliria, Paul, Candice, Camille, Nahis, Ryan, Kévin, Morgane, Geo. Il me faudrait au moins autant de pages que cette thèse pour dire à quel point vous êtes fous et que je vous aime.

En septième lieu (il me faut des bottes), je garde les meilleures pour la fin. L'une est la plus fidèle des compagnons, présente à chaque instant durant ces trois années. Une rencontre extraordinaire, inoubliable et inaltérable. Un pelage soyeux et des yeux bleus profonds comme une mer des Caraïbes, sous la neige. L'autre est une promesse. Un soutien inébranlable pendant les meilleurs et les plus noirs moments. Un arc-en-ciel de lumière et de sentiments. Merci à vous deux d'avoir été là. D'être là. Aujourd'hui et demain. Naok et Windy.

Table des matières

LISTE DES FIGURES	XIX
LISTE DES TABLEAUX.....	XXIII
CHAPITRE 1.....	1
1.1 MOTIVATION DU PROJET	1
1.2 PROBLEMATIQUES ET METHODOLOGIE	3
1.3 STRUCTURE DE LA THESE.....	7
CHAPITRE 2.....	9
2.1 CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES	10
2.1.1 Nomenclature	10
2.1.2 Géochimie des REE.....	11
2.1.3 Distribution et abondance	12
2.2 CONTEXTE ECONOMIQUE ET EXPLOITATION	14
2.2.1 Une utilisation omniprésente et indispensable	14
2.2.2 Offre et demande en REE.....	15
2.2.3 Les différents types de dépôt	17
2.2.4 Le paradoxe des énergies vertes.....	20
2.3 DISTRIBUTION DES REE DANS LES MINERAUX	22
2.3.1 Aperçu général.....	22
2.3.2 Les minéraux de REE à travers les grands types de gisements.....	23
2.3.3 Distribution et lixiviation des REE	27
2.4 L'ADSORPTION : PRINCIPE ET APPLICATION AUX REE	28
2.4.1 Définition et mécanismes	28
2.4.2 L'adsorption des REE: hôtes, fractionnement et oxydation	29
2.4.2.1 Adsorption sur les argiles	30
2.4.2.2 Adsorption des REE sur les oxydes et oxydation du Ce	32
2.4.2.3 Rôle de la matière organique.....	35
CHAPITRE 3.....	37
3.1 INTRODUCTION DE CHAPITRE	38
3.2 CONTEXTE ET ETAT DE L'ART : MINERALOGIE ET COMPORTEMENT DES REE LORS DE L'ALTERATION SUPERGENE	39
3.2.1 Généralités sur les latérites et profil latéritique typique.....	39
3.2.2 Mobilité et spéciations des REE dans les latérites	41
3.2.2.1 Paramètres physico-chimiques du sol et mobilité des REE	41
3.2.2.2 Spéciation des REE.....	42
3.2.3 Influence de la roche mère et résistivité des minéraux.....	45
3.2.4 La méthode des extractions séquentielles.....	46
3.2.4.1 Principe de la procédure	46
3.2.4.2 Principaux écueils à l'utilisation des SEP.....	48

3.3 ARTICLE : EVALUATION DE LA SELECTIVITE D'UNE PROCEDURE D'EXTRACTION SEQUENTIELLE APPLIQUEE A LA SPECIATION DES REE DANS UN PROFIL LATERITIQUE	49
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE 4 **65**

4.1 INTRODUCTION DE CHAPITRE	66
4.2 CONTEXTE ET ETAT DE L'ART : ALTERATION HYDROTHERMALE ET MOBILITE DES REE.....	68
4.2.1 L'allanite : description et occurrences.....	68
4.2.1.1 Le "bazar" qu'est l'allanite (Ercit, 2002).....	68
4.2.1.2 L'allanite, source majeure en REE dans la croûte continentale.....	71
4.2.1.3 L'allanite et son cortège minéralogique d'altération	74
4.2.2 Transport et déposition des REE : apports de la modélisation.....	74
4.2.2.1 Température et composition des fluides hydrothermaux.....	75
4.2.2.2 Transport et fractionnement des complexes aqueux.....	75
4.2.2.3 Modèles de déposition hydrothermale.....	77
4.2.3 Méthodes expérimentales	78
4.3 ARTICLE – REACTIONS DE L'ALLANITE ET DISTRIBUTION DES REE AU COURS D'EXPERIENCES D'ALTERATION A 200°C : ROLE DU pH ET DES LIGANDS AQUEUX	80
1 Introduction.....	82
2 Analytical methods and experimental procedure	83
2.1 Starting material.....	83
2.2 Experimental procedure.....	83
2.3 Solid characterization methods	85
2.4 Fluid characterization methods.....	86
3 Results.....	87
3.1 Allanite alterations reactions.....	87
3.2 Textures and morphologies of allanite products.....	89
3.3 Allanite and run products chemical composition.....	96
3.4 Experimental fluids chemistry and evolution	100
4 Discussion.....	104
4.1 Allanite alteration reaction and REE distribution.....	104
4.2 Alteration reaction progress.....	107
4.3 Elementary fractionation during allanite alteration reaction	110
4.4 Comparison to natural occurrence and ore formation.....	112
5 Conclusion	114

CHAPITRE 5 **117**

5.1 INTRODUCTION.....	118
5.1.1 Mobilité des REE lors de l'altération d'un granite.....	118
5.1.2 Objectifs et choix expérimentaux.....	119
5.2 MATERIEL ET METHODES.....	121
5.2.1 Le granite de la Lauzière, géologie et échantillonnage	121
5.2.2 Protocole expérimental.....	123
5.2.2.1 Fracturation induite de l'échantillon de granite.....	123
5.2.2.2 Expérience de percolation : paramètres et dispositif.....	124
5.2.3 Contrôle du système de percolation.....	127
5.2.3.1 Percolation à vide.....	127
5.2.3.2 Solution de percolation	128

5.2.4	Caractérisation	129
5.2.4.1	Préparation des lames minces post-expérimentales	129
5.2.4.2	Méthodes de caractérisation.....	130
5.3	RESULTATS : EVOLUTION DE LA MINERALOGIE ET DES FLUIDES	131
5.3.1	Caractérisation de l'échantillon initial	131
5.3.1.1	Pétrographie.....	131
5.3.1.2	Composition élémentaire.....	137
5.3.1.3	Développement du réseau de fracture induit.....	138
5.3.2	Evolution de la minéralogie après percolation sous contrainte	139
5.3.2.1	Altération des phases majeures (feldspaths).....	139
5.3.2.2	Réactivité des phases accessoires	141
5.3.3	Composition et évolution des fluides de percolation	146
5.3.3.1	Comportement des éléments majeurs	146
5.3.3.2	Effets des évènements perturbateurs	148
5.3.4	Evolution des paramètres physiques.....	149
5.4	DISCUSSION PRELIMINAIRE	152
5.4.1	Réactions fluide-roche, distribution et mobilité des éléments majeurs et traces ...	152
5.4.2	Couplage dissolution-précipitation et fracturation.....	157
5.4.3	En résumé	159
5.5	PERSPECTIVES IMMEDIATES	160
5.5.1	Transferts de masse et stabilité des phases.....	160
5.5.2	Caractérisation fine des relations minéral-fracture dans l'expérience de percolation	163
<u>CHAPITRE 6.....</u>		165
6.1	CONCLUSIONS DE CHAPITRES	166
6.1.1	Chapitre 3 - Extraction séquentielle sur échantillons naturels et synthétiques (latérite de Madagascar)	167
6.1.2	Chapitre 4 - Altération expérimentale de l'allanite en condition hydrothermale...	168
6.1.3	Chapitre 5 - Expérience de percolation hydrothermale sur granite (granite de la Lauzière).....	170
6.2	PERSPECTIVES.....	171
6.2.1	Distribution des REE dans les latérites : argile versus oxydes ?	171
6.2.2	Application d'un protocole SEP sur les produits expérimentaux de l'allanite.....	171
6.2.3	Nouvelles expériences de percolation.....	172
6.2.4	Importance des phosphates pour les gisements de REE.....	174
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		176
<u>ANNEXE A</u>		200
<u>ANNEXE B</u>		201
<u>ANNEXE C</u>		209
<u>ANNEXE D.....</u>		212
<u>ANNEXE E</u>		214
<u>ANNEXE F</u>		216

Liste des figures

FIGURE 1.1. Localisation et photographie de l’affleurement du profil latéritique de Madagascar.....	4
FIGURE 2.1. Tableau périodique des éléments.....	11
FIGURE 2.2. Radii ioniques des éléments d’intérêt pour cette étude.....	12
FIGURE 2.3. Abondance crustale des éléments chimiques en fonction de leur numéro atomique.....	13
FIGURE 2.4. Aperçu de la diversité des utilisations des REE.....	15
FIGURE 2.5. Distribution mondiale des gisements et gîtes de REE.....	18
FIGURE 2.6. Spectres des REE normalisées aux chondrites des gisements de REE.....	20
FIGURE 2.7. Schéma conceptuel des transferts, des réservoirs et des impacts écologiques et sanitaires des REE dans l’environnement.....	21
FIGURE 2.8. Spectres des REE normalisées aux chondrites pour quelques minéraux majeurs.....	23
FIGURE 2.9. Carte géologique simplifiée de la Chine et images (microphotographies et image BSE) de microstructures caractéristiques du complexe de Huanglongpu et du Bayan Obo.....	24
FIGURE 2.10. Spectres des REE normalisées aux chondrites de quelques minéraux typiques des gisements de REE.....	25
FIGURE 2.11. Représentation schématique des processus de physisorption et de chimisorption.....	29
FIGURE 2.12. Micrographie TEM d’un cristal de kaolinite et disposition des groupes hydroxyles.....	30
FIGURE 2.13. Coefficients de partage $\log K_d(\text{REE})$ des oxyhydroxydes de Fe et des oxydes de Mn à différents pH (acide – neutre).....	33
FIGURE 3.1. Modèle schématique d’un profil latéritique et nomenclatures.....	39
FIGURE 3.2. Images MEB de prismes de churchite et microcristaux de cérianite.....	42
FIGURE 3.3. Modèle pétrogénétique pour la formation des dépôts supergènes de REE dans les provinces sud de la Chine.....	44
FIGURE 3.4. Spectres REE normalisés aux chondrites de gisements IAD de la région de Longnan en Chine et les granites parents respectifs.....	45
FIGURE 3.5. Représentation schématique du processus d’extraction séquentielle.....	46
Figures de l'article publié	
FIG. 1. TEM micrographs of the synthetic material.....	53
FIG. 2. Normalized XANES spectra at Ce L _{III} -edge of the synthetic Ce-materials.....	54
FIG. 3. SEP recovery of Ce and the main constituents of the synthetic Ce-materials.....	55
FIG. 4. Simplified lateritic profile from Madagascar, with mineral compositions obtained by Rietveld refinement on X-Ray diffractograms.....	56
FIG. 5. REE recovery rate at the different SEP steps and concentration of single REE versus the total REE.....	57
FIG. 6. Chondrite-normalized REE patterns of SEP experimental solutions in A-horizon, B-horizon and C-horizon.....	58

Fig. 7. Modal abundance normalized to quartz in the residue versus initial sample.....	58
FIGURE 4.1. Crystal d'allanite dans une gangue de quartz	69
FIGURE 4.2. Structure cristalline de l'allanite	70
FIGURE 4.3. Images en BSE d'allanite et de titanite déstabilisées par altération hydrothermale.....	74
FIGURE 4.4. Comparaison des premières constantes de formation des complexes de REE-chloride, - fluorides et -sulfates.....	76
FIGURE 4.5. Spéciation du Nd en fonction du pH à 1000 bar, à 200°C et 300°C	78
FIGURE 4.6. Evolution of the proportion of the starting material and run products, after Rietveld refinement for B1 and B2.....	88
FIGURE 4.7. Comparison of mineral modale composition after 120 days of experiment for the F-doped alkaline systems and F-, P-, S-, Cl-doped systems	89
FIGURE 4.8. Backscattered electron (BSE) images of allanite alteration in alkaline F-doped runs (B2)	90
FIGURE 4.9. Backscattered electron (BSE) images of polished plot and secondary electron (SE) images of B1015 powder stub for quenched allanite (Aln) products in the system CO ₂ + F ⁻ (set 1).....	94
FIGURE 4.10. Secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) images of allanite alteration in the CO ₂ + phosphate system (B3P120).....	95
FIGURE 4.11. Diagram of REE + Y + Sr +Th versus total Al (apfu).	96
FIGURE 4.12. Chondrite-normalized pattern (after Sun and McDonough, 1989) of initial allanite.....	97
FIGURE 4.13. Diagrams of REE and REE + Na versus Ca diagram (apfu) for the burbankite-group mineral and calcite from the B2120 sample.....	98
FIGURE 4.14. La _N /Nd _N versus La ₂ O ₃ (wt%) plot for allanite and secondary minerals with significant LREE.....	98
FIGURE 4.15. Major elements, REE and actinides concentrations in experimental fluids for the time series F-doped experiments with CO ₂ or NaHCO ₃ and 120 days experiments in P-, S-, Cl-doped systems	102
FIGURE 4.16. Chondrites-normalized REE pattern of fluids after 120 days for low-acid experiments F- (B1120), P- (B3P120), S- (B3S120), Cl-doped (B3Cl120) and in time series for alkaline F-doped experiment (B2).....	103
FIGURE 5.1. Carte géologique schématique de la zone d'échantillonnage	122
FIGURE 5.2. Vue occidentale sur la zone d'échantillonnage et bloc de granite massif utilisé pour l'échantillonnage.....	122
FIGURE 5.3 Schéma et photographie du système SHPB.....	123
FIGURE 5.4. Schéma et photographie du système des cellules de percolation des fluides	126
FIGURE 5.5. Photo de la tige centrale de percolation et disposition du cylindre d'échantillon.	127
FIGURE 5.6. Schéma et photographie du positionnement des lames minces de l'échantillon post- expérimental.....	130
FIGURE 5.7. Classification granite de la Lauzière.....	132
FIGURE 5.8. Image MEB de l'échantillon du Granite de la Lauzière.....	133

FIGURE 5.9. Image MEB d'une zone riche en minéraux accessoires de l'échantillon du Granite de la Lauzière.....	134
FIGURE 5.10. Image BSE de la zone à allanite et la minéralogie avoisinante.....	135
FIGURE 5.11. Image BSE de l'échantillon percolé (coupe S3) montrant un assemblage Spn + Aln + Mag + Thr et remplissage d'épidote et de biotite dans les fractures (coupe S1)	135
FIGURE 5.12. Spectre des REE normalisées aux chondrites de l'échantillon GLz02a	138
FIGURE 5.13. Coupes perpendiculaires YZ et XZ de l'échantillon GLz02a obtenues par tomographie à rayon X.....	138
FIGURE 5.14. Images en microscopie optique et en électron rétrodiffusés en bordure de cylindre (coupe S1) montrant la minéralogie majeure (Ab + Mcl + Qz + Bt) et la texture d'altération en couronne des albites.....	140
FIGURE 5.15. Identification de la boehmite, produit de l'altération induite des feldspaths, par diffraction des rayons X.....	141
FIGURE 5.16. Images MEB et MEB-FEG de l'échantillon après percolation (coupe S1)	142
FIGURE 5.17. Images BSE d'apatite non altérée sur l'échantillon initial et après percolation	143
FIGURE 5.18. Images BSE des bordures d'apatite altérée (MEB) et détail des figures de dissolution et précipitation secondaire après percolation sur la coupe S1	144
FIGURE 5.19. Images BSE de l'altération des biotites et des titanites II (coupe S2).....	145
FIGURE 5.20. Composition en éléments majeurs et pH des fluides de sortie.....	148
FIGURE 5.21. Evolution au cours de l'expérience de percolation des paramètres physiques	150
FIGURE 5.22. Distribution du Ca dans les minéraux calciques du granite de la Lauzière, plot Ca vs Na et évolution du rapport Ca/Na en fonction du temps	154
FIGURE 5.23. Développement isotrope de l'altération dans les minéraux d'albite.....	158
FIGURE 5.24. Evolution de la minéralogie et relation de phase dans le granite de la Lauzière.....	160
FIGURE 5.25. Traitement préliminaire des acquisitions d'images obtenues par Tomographie à rayons X par le logiciel Avizo®.....	163
FIGURE 6.1. Protocole d'extractions séquentielles envisageables sur les produits finaux des expériences d'altérations hydrothermales de l'allanite.....	172
FIGURE C.1. Images MET de l'allanite initiale et des produits d'altérations.....	209
FIGURE C.2. Résultats des analyses TGA et FTIR.....	211
FIGURE D.1. Allanite métamicté AR2 et résultats de l'altération hydrothermale en réacteur	213
FIGURE E.1. Microscopie optique du Granite de la Lauzière.....	214
FIGURE F.1. Indice de saturation de la boehmite en fonction du pH à différentes températures.....	217
FIGURE F.2. Indice de saturation de la calcite en fonction de [Ca] à pH = 4.9 et 180°C.....	218
FIGURE F.3. Indice de saturation de la calcite en fonction du pH à différentes températures.....	218

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1. Caractéristiques de lixiviation (extraction) des principales sources en REE	27
TABLEAU 2.2. Influence du pH et de FI sur l'adsorption des REE par de la kaolinite.....	32
TABLEAU 3.1. Aperçu des solvants les plus communs utilisés pour les procédures d'extraction séquentielle.	47
Tableaux de l'article publié	
TABLE 1. Ce-sorption results of Ce-doped phases and Ce(IV)/Cetotal ratio determined by XANES for synthetic Ce-phases	53
TABLE 2. Results of SEP on synthetic phases	54
TABLE 3. REE concentration, total recovery rate Ce anomaly and La/Y ratio after SEP.....	55
TABLE 4. Major elements concentration in SEP experimental solutions and total extraction recovery rate after SEP.....	56
TABLE 5. Rietveld refinement from XRD on natural initial samples and their respective SEP residue.....	57
TABLEAU 4.1. Formules idéales des épidotes sans REE et épidotes riches en REE	68
TABLEAU 4.2. Liste non exhaustive de description d'allanite dans divers types de roche	72
TABLE 4.3. Experimental conditions and solid products	84
TABLE 4.4. Microprobe selected analyses of major run products (wt%).....	99
TABLE 4.5. Composition of fluids after allanite batch experiments	101
TABLEAU 5.1. Conditions de l'expérience de percolation sous contrainte	124
TABLEAU 5.2. Composition des fluides en 10^{-6} $\mu\text{mol.L}^{-1}$ lors des percolations à vide	128
TABLEAU 5.3. Composition (10^{-6} $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et pH des fluides avant percolation (inflow).....	129
TABLEAU 5.4. Composition modale (%) déterminée par raffinement Rietveld après analyse XRD	131
TABLEAU 5.5. Eléments majeurs (wt%) et traces (ppm) de l'échantillon du Granite de la Lauzière	137
TABLEAU 5.6. Composition en éléments majeurs en $\mu\text{mol/L}$ et pH des fluides de percolation.....	146
TABLEAU A.1. Liste des minéraux fréquemment rencontrés dans cette étude	200
TABLEAU B.1. Analyses EPMA de l'allanite (AO2). En wt%.....	201
TABLEAU B.2. Composition en REE (+Y), Rb, Sr, Th et U de l'échantillon d'allanite AO2.....	205
TABLEAU B.3. Analyses EPMA des produits d'altération de l'allanite. En wt%.....	206
TABLEAU C.1. Résultats des analyses de thermogravimétrie (TGA).....	210
TABLEAU D.1. Composition (EPMA) de l'allanite métamictite (RU2).....	212
TABLEAU E.1. Composition déterminée par EDS des minéraux présents dans l'échantillon initial du granite de la Lauzière (GLz02) et dans la coupe S2.....	215
TABLEAU F.1. Indices de saturation de quelques phases dans les conditions finales.....	216

Chapitre 1

Introduction de thèse

1.1 Motivation du projet

Depuis l'âge de bronze et la naissance de la métallurgie, le développement technologique des sociétés est conditionné par l'accès aux éléments métalliques à la surface de la croûte continentale. Au XXI^{ème} siècle, aucun autre métal n'illustre mieux le symbole du progrès technologique (e.g. numérique et énergies vertes) que les éléments de terres rares, ou **REE** (*Rare Earth Elements* : lanthanides + yttrium). En raison de leur utilisation indispensable dans de nombreux secteurs des hautes technologies de pointe et de leur faible abondance (< 100 ppm), même si elles sont moins rares que l'or ou l'argent, les REE sont incluses dans la liste des métaux **critiques** (Kynicky et al., 2012). Ces éléments se concentrent difficilement dans les minéraux majeurs et se distribuent principalement dans des minéraux accessoires du groupe des silicates (allanite, titanite et zircon), phosphates (monazite, xénotime et apatite) ou fluorocarbonates (bastnäsite, synchysite) formés dans les magmas différenciés et/ou riches en volatiles (granitoïdes, roches peralcalines, carbonatites). Ces minéraux contiennent toutes les REE, mais l'abondance des REE est décroissante de presque un ordre de grandeur entre les REE légères (**LREE**, La à Gd) et les REE lourdes (**HREE**, Tb à Yb). Les HREE sont de plus grande valeur économique à cause de leurs usages spécifiques et de la rareté de leurs minéralisations.

Le passage de fluides dans un système rocheux peut modifier son intégrité primaire, c'est l'**altération**. Tous les principaux gisements de REE aujourd'hui exploités, majoritairement en Chine, sont empreints d'évènements d'altération **hydrothermale** et/ou **supergène** (e.g. (Lottermoser, 1990; Smith et al., 1999). En effet, le déséquilibre chimique généré à l'interface **fluide-roche** entraîne la solubilisation et le transfert des REE pouvant aboutir à un **enrichissement** en REE (Mount Weld, Australie), à un changement de phases hôtes, i.e. **redistribution** (Bayan Obo, Chine), et/ou une modification de la répartition initiale entre

LREE/HREE, i.e. **fractionnement** (gisements à adsorption ionique, IAD, Chine). Les phases primaires sont souvent remplacées in-situ par la précipitation de fluorocarbonates et phosphates de REE secondaires peu solubles (e.g. Buda and Nagy, 1995; Smith et al., 1999), comme la bastnäsite et la monazite, les deux minéraux les plus exploités pour leur teneur en LREE (Kanazawa and Kamitani, 2006). Longtemps les REE ont été considérées comme relativement immobiles (Henderson, 1984) mais la formation de complexes stables (e.g. fluorures, chlorures, sulfates) permet de transporter les REE dans les fluides, de les fractionner et éventuellement de les accumuler si les conditions de solubilité (activité ionique, température, pH) deviennent favorables (Migdisov et al., 2016).

Un des processus les plus remarquables d'enrichissement en HREE se produit lors de l'altération superficielle par des eaux météoriques des roches granitiques (formation d'un sol), comme dans les gisements IAD (Kynicky et al., 2012). Dans ces sols latéritiques, les REE sont immobilisées et se concentrent à la surface des argiles néoformées (kaolinite) par **adsorption** (Li et al., 2017). En raison de leur plus faible coût d'extraction (Moldoveanu and Papangelakis, 2016), ces dépôts secondaires sont largement exploités dans les provinces du sud de la Chine et contribuent à la domination du marché chinois dans l'approvisionnement mondial en HREE (Chakhmouradian and Wall, 2012). Cependant, pour des raisons encore mal comprises, certains sols sont enrichis soit en LREE, soit en HREE adsorbées. La distribution des REE dans les gisements est donc un paramètre clé de la phase d'extraction et transformation des REE.

Les études microscopiques montrent que dans la croûte continentale les principaux porteurs de REE sont la monazite et l'allanite, puis la titanite, le zircon et l'apatite (Gromet and Silver, 1983; Bea, 1996). Typiquement, les phosphates primaires, monazite-xénotime, et le zircon sont peu solubles, ce qui permet par exemple de les retrouver dans les placers (Chakhmouradian and Wall, 2012). En revanche, des minéraux comme l'allanite, les fluorocarbonates, la titanite et l'apatite sont plus sensibles à l'altération et montrent de nombreuses textures d'altération en contexte hydrothermal et dans les profils d'altération supergène (Banfield and Eggleton, 1989; Pan et al., 1993; Middleton et al., 2013; Betkowski et al., 2016). Que ce soit au travers des processus d'altération hydrothermale ou supergène, il apparaît clairement que la **nature des phases primaires** et les **conditions P-T-spéciation du fluide** contrôlent la mobilité, la redistribution et le fractionnement des REE.

Comprendre et modéliser les mécanismes d'altération nécessite donc de connaître les propriétés thermodynamiques des solides et des fluides ainsi que les cinétiques réactionnelles. La stabilité des phases est donc encore souvent déduite des observations pétrographiques des échantillons naturels ou de manière expérimentale. Alors que les études sur la stabilité des complexes et le transport des REE en solution sont conduites depuis plusieurs années (voir Migdisov et al., 2016), la thermochimie des minéraux accessoires de REE en est encore à ses balbutiements (e.g. Janots et al., 2007), particulièrement concernant les minéraux aux compositions souvent très complexes pouvant contenir près du tiers du tableau périodique (e.g. eudialyte, Johnsen et al., 2001). Par contrôle des conditions opératoires, les études expérimentales sur systèmes simples permettent de discriminer les paramètres contrôlant les cinétiques de dissolution et les mécanismes réactionnels de mobilisation des REE. Les expériences d'altération sur monazite ou zircon (e.g. Ayers and Watson, 1991; Poitrasson et al., 2004) sont plus nombreuses en raison de leur importance en géochronologie, mais il existe aujourd'hui très peu de données expérimentales sur **P'allanite**, dont les études en milieu naturel révèlent depuis longtemps sa faible résistance à l'altération (Watson, 1917), en comparaison avec la monazite ou le zircon.

Durant cette thèse, nous avons voulu étudier la redistribution et le fractionnement des REE lors de l'altération en alliant les observations en système naturel avec des expériences hydrothermales qui tendent à se rapprocher des conditions naturelles. Pour l'étude d'un cas naturel, nous nous sommes intéressés à un profil latéritique de Madagascar qui se développe à partir d'une roche mère granitique et qui a fait l'objet de nombreuses caractérisations minéralogiques et géochimiques depuis plusieurs années (Berger et al., 2008, 2014; Berger and Frei, 2014; Janots et al., 2015). Pour les études expérimentales, nous avons étudié la réactivité de l'allanite et la redistribution des REE en conditions saturantes (expériences en système clos) et l'altération d'un granite par un fluide dynamique circulant à travers un réseau de fractures (expérience de percolation).

1.2 Problématiques et méthodologie

Le profil latéritique des Hautes Terres Centrales de Madagascar (Figure 0.1), s'est développé sur une roche mère (tonalite) altérée en conditions subtropicales. Cet objet est emblématique de cette thèse car il illustre les différents questionnements qui animent nos travaux.

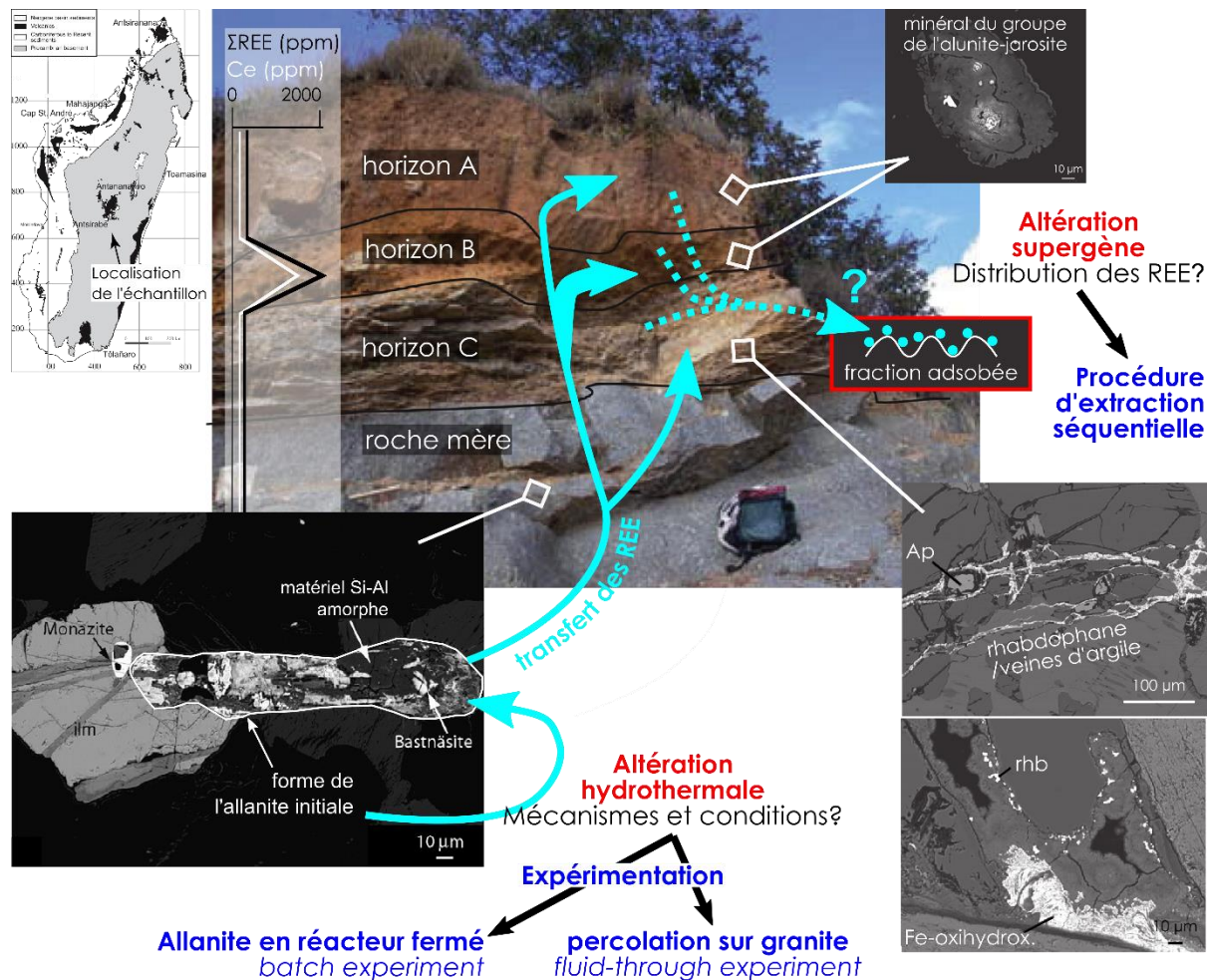


Figure 0.1. Localisation et photographie de l'affleurement du profil latéritique de Madagascar. La distribution minéralogique ainsi que la géochimie des REE ont été décrites dans l'ensemble du profil d'après les études de Berger et al., 2008 et 2014. Les grandes questions développées et les méthodes d'investigation de ce travail de thèse liées à la distribution des REE sont mises en évidence.

Les réactions d'altération hydrothermale

La roche mère est une tonalite contenant environ 400 ppm de REE dont la distribution primaire est majoritairement contrôlée par l'allanite. Les études de Berger et al. (2008) ont mis en évidence une première phase de redistribution des REE en conditions hydrothermales (Figure 0.1) telle que :



La réaction (1.1) est une réaction de carbonatation et phosphatation typique de l'altération de l'allanite, décrite dans de nombreux exemples en conditions naturelles (e.g. Uher et al., 2015). Comme évoqué précédemment, l'absence de données expérimentales sur les mécanismes

réactionnels d'altération de l'allanite est surprenante, malgré son rôle dans le budget des REE (Ichimura et al., 2020), mais aussi comme géochronomètre (Cenki-Tok et al., 2011; Pal et al., 2011) ou encore comme porteur de Ca, pouvant ainsi contribuer significativement au budget de CO₂ (Price et al., 2005). La composition des fluides hydrothermaux (CO₂ + F⁻) est déduite seulement des observations minéralogiques, ce qui nous amène à plusieurs questions encore mal comprises :

- Quels sont les mécanismes d'altération de l'allanite en conditions hydrothermales de basse température?
- Comment la composition du fluide (pH, ligands) influence la réactivité de l'allanite, la re-distribution et le fractionnement des REE?

Ces problématiques ont été abordées par des expériences d'altération d'allanite en système fermé (*static batch reactor experiment*) à 200°C en présence de différentes compositions de fluides et de CO₂. L'étude sur grains monocristallins micrométriques est avantageuse pour comprendre les paramètres de premier ordre influant sur les mécanismes et cinétiques réactionnelles, mais présente certaines limites avec les mécanismes opérant en milieu naturel incluant : i) des chimies et des textures non représentatives ; ii) un état de déséquilibre qui diminue au cours de l'expérience. Par conséquent, une expérience innovante de percolation (*flow-through experiment*) d'un fluide hydrothermal (H₂O + CO₂) a été menée sous contrainte de pression à 200°C dans une carotte de granite riche en allanite et titanite (granite de la Lauzière, Massif Cristallins Externes alpins). Ce dernier volet a été initié afin d'étudier le comportement des REE dans un système au plus proche du naturel (la minéralogie majeure et accessoire ainsi que le réseau de fractures sont conservés), mais dans un dispositif expérimental plus complexe à développer.

Développement d'un sol et distribution des REE

Au-dessus de la roche mère, le profil latéritique de Madagascar se décompose en trois horizons C, B et A (Figure 0.1). La minéralogie secondaire majeure et accessoire ainsi que la géochimie de roche totale ont été extrêmement bien contraintes par les études précédentes (Berger et al., 2008, 2014; Berger and Frei, 2014; Janots et al., 2015). Le long de ce profil, les REE montrent peu de variations vis-à-vis de la roche mère dans les horizons A et C. Par contre, les REE se concentrent fortement autour de 2200 ppm dans l'horizon B qui correspond à un niveau d'accumulation en conditions oxydées, au niveau de la zone de battement de nappe (Figure 0.1). À l'échelle de la roche totale, peu de différence de fractionnement de LREE/HREE est observée

entre la roche mère et les horizons, sauf pour le cérium tétravalent, Ce(IV), qui s'accumule préférentiellement au regard des autres REE trivalentes (Braun et al., 1990). Les études de minéralogie montrent que l'allanite (+ fluorocarbonates et monazite secondaires) réagissent pour former des phosphates de REE de la famille du rhabdophane dans l'horizon C, et du groupe des alunites-jarosites à la place dans les horizons B et A.

Bien que ce profil ait fait l'objet d'études microscopiques, géochimiques et spectroscopiques détaillées, certaines questions subsistent :

- Quelle est la répartition des REE entre la fraction minérale authigénique et la fraction adsorbée dans le profil de Madagascar ?
- Quelle est la distribution des LREE, des HREE, du Ce(III) et du Ce(IV) ?

Un protocole d'extractions séquentielles étendu (*sequential extraction procedure*) a été appliqué sur les échantillons naturels afin d'extraire chimiquement les REE retenues par les différentes fractions du sol. Cette méthode est avantageuse car elle permet de caractériser la distribution de toutes les REE dans les différentes fractions minérales. Toutefois, elle a reçu de nombreuses critiques en raison des biais engendrés lors des attaques chimiques successives, notamment concernant la sélectivité des phases dissoutes (Filgueiras et al., 2002). Le protocole a été contrôlé au travers de phases synthétiques dopées en Ce représentatives du sol. Les résultats obtenus par complémentarité entre les extractions sur échantillons expérimentaux et naturels sont confrontés aux précédentes études sur le profil de Madagascar et viennent compléter davantage notre compréhension de la mobilité des REE dans une latérite granitique.

Méthodologie

Dans les différentes parties de cette thèse, à la fois les produits solides et les fluides expérimentaux (expériences d'altération ou expériences d'extractions séquentielles) ont été soigneusement étudiés. La caractérisation des produits solides a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et transmission (MET), par analyses de surface (BET), de thermogravimétrie (TGA), de spectroscopie infra-rouge (FTIR) et d'ablation laser (LA-ICP-MS). Les fluides ont fait l'objet d'analyses spectroscopiques par émission atomique (ICP-AES) et spectrométrie de masse (ICP-MS). Ce projet de thèse est le fruit de collaborations internes à l'Institut des Sciences de la Terre (ISTerre, Université Grenoble-Alpes),

fort de compétences fondamentales et analytiques. Autant que possible, l'instrumentation, les expériences et les traitements analytiques ont donc été effectués au sein de ce laboratoire d'accueil.

1.3 Structure de la thèse

Après ce premier chapitre introductif, cette thèse a été construite selon le plan détaillé ci-dessous.

Le chapitre 2 fait état des connaissances générales sur les REE. Après une présentation des caractéristiques géochimiques des REE, les aspects économiques, sociaux et environnementaux de ces métaux sont traités, puis cette mise en contexte s'élargit à leurs distributions en milieu naturel.

Les chapitres 3 à 5 sont le cœur de cet ouvrage de thèse. Les chapitres 3 et 4 sont présentés sous forme d'articles scientifiques avec en amont une mise en contexte et un état de l'art spécifique. Le chapitre 3 présente les résultats d'extractions séquentielles sur les échantillons du profil latéritique de Madagascar. Cet article est publié dans *Chemical Geology* (Denys et al., 2021). Les chapitres 4 et 5 font état des résultats d'expériences d'altération en conditions hydrothermales. Le chapitre 4 concerne les résultats des expériences d'altération d'allanite en système fermé sous la forme d'un article prêt à la soumission. L'étude de l'altération du granite de la Lauzière est détaillée dans le chapitre 5. Elle correspond à un travail expérimental et prospectif. Beaucoup de temps a été consacré à la mise en place du dispositif expérimental et à l'expérimentation en elle-même. Les méthodes et les premiers résultats obtenus sont donc présentés dans ce travail et complétés par des perspectives prometteuses.

Chapitre 2

Contexte et état de l'art :

géochimie, exploitation, minéralogie et
mode de rétention des éléments de terre
rare

“These elements [the rare earths] perplex us in our researches, baffle us in our speculations and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us, mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities.”

Sir William Crookes,
in an address to the British Association,
February 16, 1887

2.1 Caractéristiques géochimiques

2.1.1 Nomenclature

Les éléments de terres rares, ou *rare earth element* (REE), sont définis comme un groupe de 17 métaux de transition comprenant les 15 lanthanides (Figure 2.1), des numéros atomiques n°57 à n°71 (*La = lanthane, Ce = cérium, Pr = praséodyme, Nd = néodyme, Pm = prométhium, Sm = samarium, Eu = europium, Gd = gadolinium, Tb = terbium, Dy = dysprosium, Ho = holmium, Er = erbium, Tl = thulium, Yt = ytterbium, Lu = lutécium*), auquel s'ajoute l'yttrium (Y, n°39) et le scandium (Sc, n°21), d'après l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Les lanthanides (La - Lu) forment une famille extrêmement cohérente par leurs propriétés chimiques. L'Y a un rayon ionique proche de l'Ho et est en général associé aux lanthanides, ce qui n'est pas le cas du Sc qui se distribue rarement dans les mêmes phases que les lanthanides en milieu naturel. L'ensemble lanthanides + Y, se rencontre parfois sous l'acronyme REY. Dans cette étude le terme REE fait référence aux lanthanides et à l'yttrium (Y).

Il est usuel de distinguer les REE de masse atomique plus faible, ou *light REE* (LREE), de La à Gd, des REE plus lourdes, ou *heavy REE* (HREE), du Tb au Lu avec Y, d'après la définition donnée par l'IUPAC (Figure 2.1). La dénomination MREE, pour *middle REE*, est aussi utilisée pour désigner les REE du Sm au Dy.

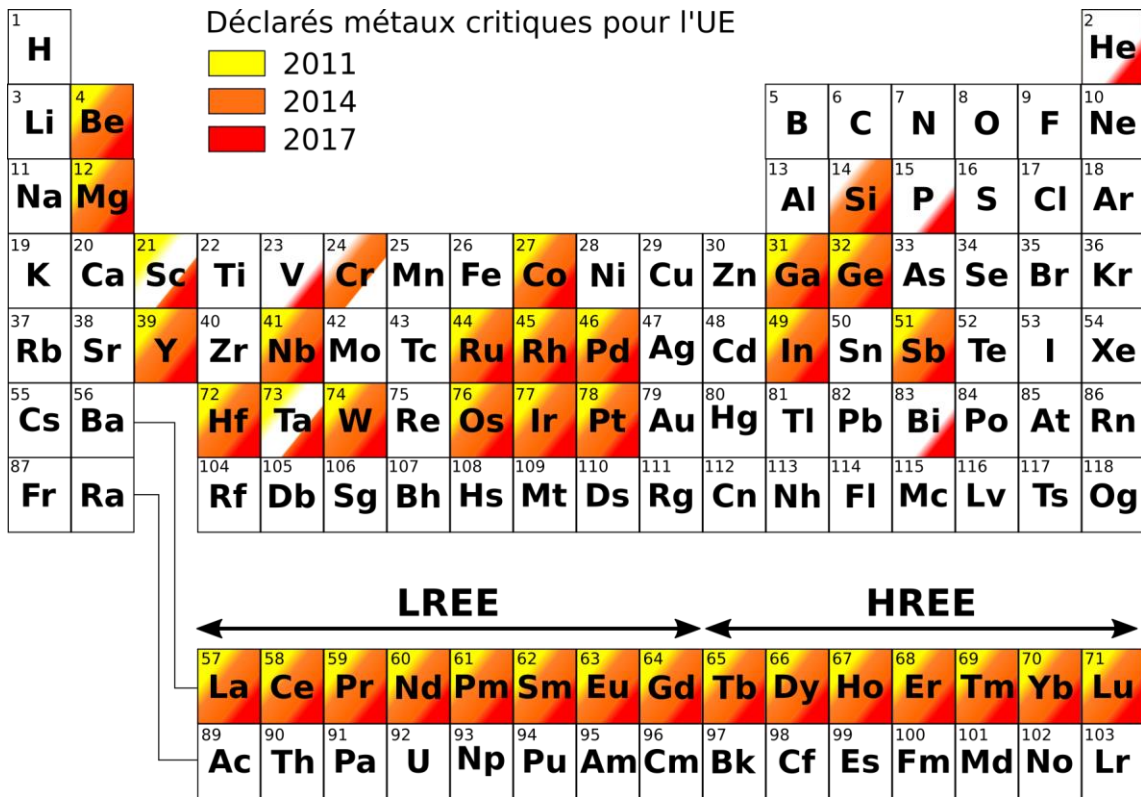


Figure 2.1. Tableau périodique des éléments. Les LREE et HREE sont différenciées d'après leur définition géochimique (IUPAC). Les dégradés de couleur montrent l'évolution de la criticité des métaux pour l'UE. Modifié d'après Rizzo et al. (2020).

2.1.2 Géochimie des REE

Les propriétés chimiques et physiques des REE les rendent intéressantes d'un point de vue industriel et scientifique. La cohérence chimique des REE provient du remplissage progressif de la couche électronique 4f le long de la série (La - $[\text{Xe}]4f^0 5d^1 6s^2$; Lu - $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$), laissant telles quelles les couches externes impliquées dans les réactions chimiques. A partir du Gd, l'addition d'électron se fait par appariement avec un électron déjà présent. Cette caractéristique est aussi utilisée dans la littérature pour définir les LREE du La à l'Eu et les HREE du Gd au Lu (Verplanck et al., 2014). Cette divergence de dénomination différente avec les recommandations de l'IUPAC, amène à être vigilant sur quels éléments sont inclus sous les termes LREE et HREE.

Le rayon ionique des REE diminue avec l'augmentation du nombre atomique depuis La = 1.16 Å à Lu = 0.98 Å (Figure 2.2). Cette propriété, appelée contraction des lanthanides, a un effet important sur le comportement des REE, notamment lors des fractionnements entre solide et

fluide. L'Y se rapproche de l'Ho par leur rayon atomique très proche, respectivement 1.019 Å et 1.015 Å (Figure 2.2). Avec un rayon ionique plus large, les LREE sont moins compatibles que les HREE dans les silicates.

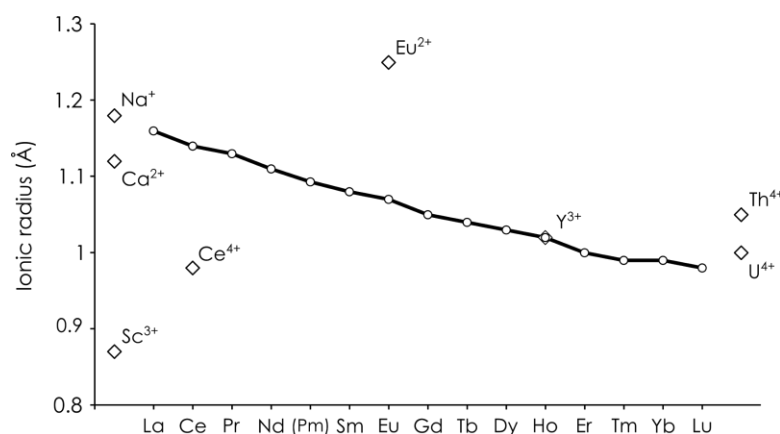


Figure 2.2. Radii ioniques des REE³⁺ illustrant la contraction des lanthanides (ligne), de l'Y³⁺, du Sc³⁺, des REE bivalents (Eu²⁺ et Ce⁴⁺) et d'autres éléments d'intérêt pour cette étude. Les valeurs correspondent aux cations de coordination VIII. D'après Shannon (1976).

Les REE se rencontrent naturellement sous forme trivalente REE³⁺. Il existe cependant deux exceptions notoires. Le cérium peut être présent sous forme tétravalente en milieu oxydant où il peut précipiter sous forme d'oxyde de Ce⁴⁺, aussi noté Ce(IV) et appelé cérianite (CeO₂). En milieu réducteur l'euprium se rencontre sous sa forme divalente, Eu²⁺, de rayon atomique plus grand (Figure 2.2). Cette sensibilité aux conditions redox du milieu (aqueux ou solide) crée des fractionnements entre les REE de valence différente. Les anomalies de cérium et d'euprium qui en découlent constituent un proxy fréquemment utilisé en géochimie profonde (magmatique, mantellique, ...) ou en environnements de surface (sols, hydrosphère, ...)

Le prométhium (Pm, n°61) n'existe pas dans la nature car tous ses isotopes sont radioactifs, et sont donc aujourd'hui décomposés. Cependant, la fission nucléaire de l'uranium produit du Pm.

2.1.3 Distribution et abondance

Bien que leur nom suggère le contraire, les REE ne sont pas si « rares » dans la croûte terrestre. Cette dénomination historique vient de la difficulté à les individualiser chimiquement les uns des autres. Leur abondance est bien plus élevée que celle des métaux précieux tels que l'or ou les

éléments du groupe du platine (Figure 2.3). Il est intéressant de noter que ce malentendu éponyme se base sur des chiffres liés à la masse de ces éléments. En effet, les masses molaires des lanthanides sont assez élevées (139 à 175 g.mol⁻¹). Rapportées en nombre d'atomes, certaines REE sont bien moins concentrées dans la croûte continentale que le molybdène ou le cuivre (Figure 2.3). Les LREE sont jusqu'à 200 fois plus concentrées que les HREE. Parmi les LREE, le cérium est le plus abondant, suivi par le lanthane, puis le néodyme. Au sein de la série, les éléments de numéro atomique pair sont systématiquement plus concentrés que leurs voisins au numéro impair, propriété connue sous le nom d'effet de Oddo Harkins (plus grande stabilité du noyau quand le nombre de protons est pair).

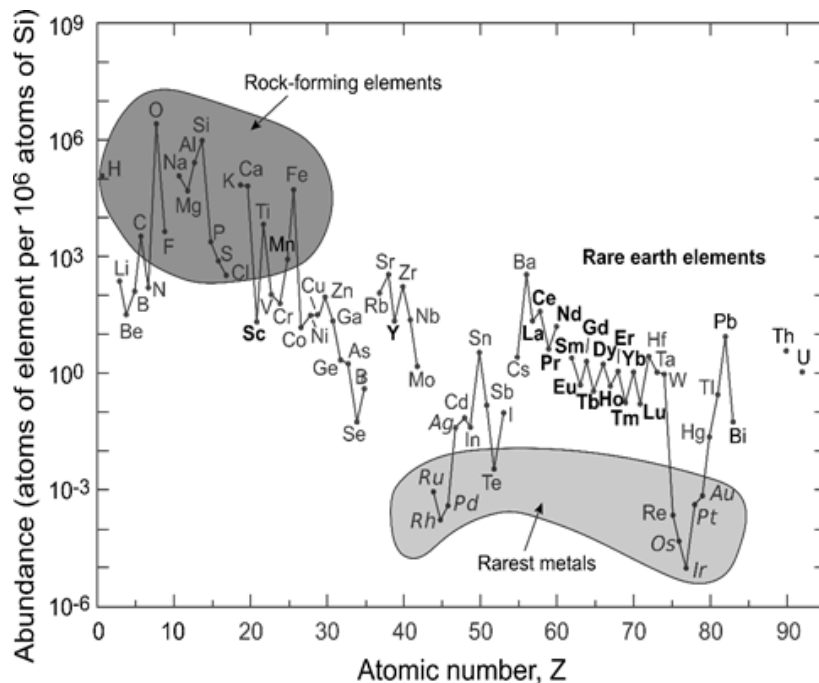


Figure 2.3. Abondance crustale des éléments chimiques en fonction de leur numéro atomique. Illustration de Andersson, 2019.

Ces différences d'abondance entre LREE et HREE, entre trivalent et di/tétravalent et entre numéro atomique pair et impair, ne facilitent ni les comparaisons ni les représentations graphiques. Les REE se représentent par ordre atomique croissant, ce qui aboutit à des spectres en dent de scie, variant sur plusieurs ordres de grandeur (Figure 2.3). Il est d'usage de normaliser les concentrations brutes à des données de référence, agréées par la communauté. Dans cette étude,

comme pour la grande majorité des études pétrologiques, minéralogiques et géochimiques, nous nous référerons aux valeurs des météorites chondritiques, symbolisant une composition mantellique primaire (valeurs d'après McDonough and Sun (1995)).

2.2 Contexte économique et exploitation

2.2.1 Une utilisation omniprésente et indispensable

Les propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques des REE en font des ressources minérales de première importance dans les secteurs industriels et technologiques, et par conséquent dans notre quotidien (Figure 2.4). Une des premières utilisations des REE, à l'échelle industrielle, fut celle des pierres à briquet. Elles sont composées d'un alliage de fer (30%) et de mischmetal (mélange de LREE, majoritairement Ce et La). Aujourd'hui, l'utilisation des REE permet d'améliorer considérablement l'efficacité des processus industriels et mécaniques comme dans certaines étapes du raffinement pétrolier, dans les conversions catalytiques automobiles ou dans les polissages de haute qualité des verres (Ce pour l'oxydation du Fe, et Nd, Pr, Ho, Er pour la coloration), des écrans de télévision ou d'ordinateur. Elles sont également nécessaires dans nombre d'applications pour laser et fibre optique, particulièrement dans les secteurs médicaux et militaires. Les REE sont indispensables pour la production d'aimants permanents (Nd majoritairement : moteur automobile électrique, turbines d'éolienne), de batterie, de matériel phosphorescent (Eu, Y, Tb, Ce : écrans LCD, LED, lunettes à vision nocturne), ou d'alliage métallique plus résistant (Nd, Pr, Y : blindage, protection thermique des jets). Avec l'essor croissant de nos sociétés industrielles et technologiques, la demande en REE est donc forte et en constante augmentation, particulièrement pour son utilisation dans les technologies dites « vertes » (moteur hybride, électro-aimants des turbines éoliennes).

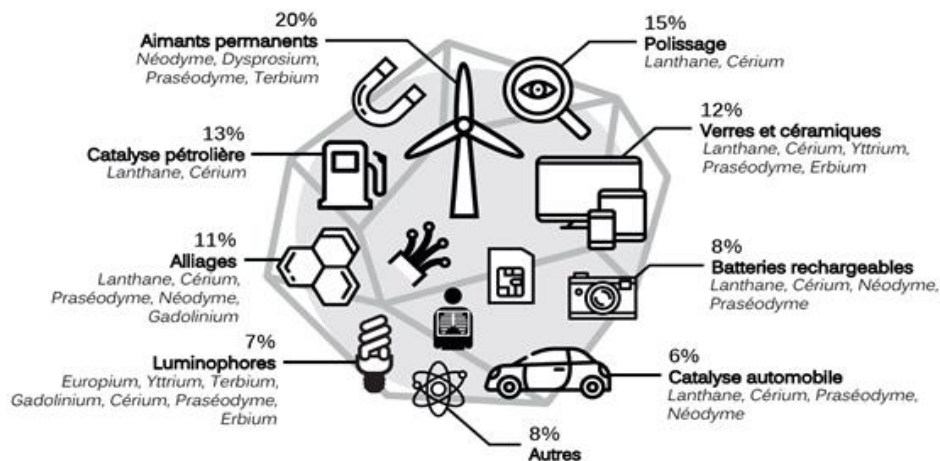


Figure 2.4. Aperçu de la diversité des utilisations des REE. La répartition de leur consommation en tonnage est indiquée par les valeurs au-dessus de chaque catégorie. Les aimants permanents représentent plus de 50% de la valeur totale du marché (en 2014). Illustration BRGM©.

Il est important de noter que l'utilisation de REE se fait de manière individuelle. Chaque oxyde de REE n'a pas la même fonction ni les mêmes propriétés industrielles. Du fait de la grande cohérence des REE, il n'existe pas de gisement d'une seule REE. Du site d'exploitation à son utilisation en ingénierie, il est nécessaire de séparer les REE de leur hôte et de les discriminer individuellement (Goodenough et al., 2017).

Dans le langage minier, les LREE ne comprennent que les LREE les plus abondantes (La-Ce-Pr-Nd). Les autres REE (HREE) sont beaucoup moins abondantes et les procédés de traitement et d'extraction sont plus coûteux. Les HREE ont donc une valeur économique beaucoup plus importante que les LREE. Par exemple, en juin 2012, 1 kilo de Dy valait environ 1500\$ à l'export, contre seulement 150\$ pour le Nd (Hatch, 2012).

2.2.2 Offre et demande en REE

La consommation en REE augmente significativement chaque année depuis le milieu des années 1990, parallèlement à l'essor industriel et technologique des sociétés modernes. En 2019, la demande était en augmentation de 5%, principalement due à l'utilisation croissante des aimants permanents (Roskill, 2019). La forte demande en REE pour une offre contrôlée par un fournisseur quasi exclusif contribue à classer l'ensemble des REE comme métaux critiques (Figure 2.1).

La Chine domine depuis 30 ans la production mondiale de REE, en détenant plus de 90% du marché mondial (Kynicky et al., 2012). Ce monopole repose sur des ressources en REE plus importantes, des coûts d'exploitation plus faibles et des normes environnementales moins contraignantes, en comparaison aux autres producteurs mondiaux. Le complexe géant Bayan Obo en Mongolie intérieure (Figure 2.5), de par sa taille et sa teneur en REE ($\text{REE}_2\text{O}_3 > 6\%$), détient plus de 60% des réserves mondiales, et fournissait en 2012 40 à 50% de la production mondiale (Kynicky et al., 2012). D'autres complexes de type carbonatites (Mianning-Dechang, Quingling), ainsi que les dépôts supergènes enrichis en HREE dans le sud de la Chine (provinces de Jiangxi, Hunan, Fujian, Guangdong et Guangxi), contribuent également à maintenir le marché chinois à la première place mondiale. Cette situation de monopole a donné lieu à de nombreuses complications socio-politico-économiques. Par exemple, la mise en place de quotas d'exportation, couplée à une forte demande mondiale en REE, ont abouti à une flambée exceptionnelle du prix des REE en 2011, amenant beaucoup de tensions politiques internationales (Hatch, 2012). Le prix du dysprosium, de 32.1 US\$ le kg en 2003, est alors monté à 3410 US\$/kg (Bru et al., 2015). Toutefois, le durcissement des législations de protection de l'environnement a entraîné une baisse du monopole chinois, qui se maintient à 77% (toutes REE confondues) en 2019 (Roskill, 2019). Par conséquent, la recherche de ressources alternatives et d'amélioration techniques d'extraction et de purification des REE mobilise activement la communauté scientifique.

Les projets d'exploitation fleurissent en Australie, au Canada, aux USA et en Afrique, tant sur de nouveaux sites (exemple européen du Groënland, Goodenough et al., 2016), que sur d'anciennes mines potentiellement rentables. De nouveaux modèles de gisements sont également investis (Goodenough et al., 2017), comme des vases marines profondes riches en REE (5000 ppm) au large du Japon (Takaya et al., 2018), des saumures hydrothermales (Smith et al., 2017), et même des matériaux lunaires (sans succès, McLeod and Krekeler, 2017). Est également remise en question l'exploitation de ressources minéralogiques déjà connues, principalement des silicates de REE (allanite, eudialyte, steenstupine) pouvant être plus enrichis en HREE. Les contraintes majeures à ces développements demeurent l'impact environnemental de leur exploitation et les difficultés à estimer les réserves (Goodenough et al., 2017; Tuduri et al., 2020).

2.2.3 Les différents types de dépôt

Les gisements de REE exploités aujourd'hui se divisent en deux grandes catégories : les enrichissements dits primaires, résultants de processus magmatiques et/ou hydrothermaux (remobilisation et précipitation) considérés à haute température (typiquement $T > 200^{\circ}\text{C}$), et les enrichissements secondaires, ou aussi exogènes, liés à des processus supergènes de plus basse température (Goodenough et al., 2017).

Dans les gisements primaires se trouvent principalement les dépôts de type carbonatites et les complexes alcalins. Ces roches intracontinentales sont souvent affectées par des événements métasomatiques et/ou hydrothermaux, modifiant l'enrichissement et la (re-)distribution des REE. Les carbonatites constituent la première ressource mondiale en REE, particulièrement en LREE (Verplanck et al., 2014; Wall, 2014). Les gisements les plus connus par leur importance sont le Bayan Obo (Chine), Mountain Pass (USA) et Mont Weld (Australie) (Figure 2.5). Les carbonatites présentent généralement des tonnages moyens à larges, mais des taux élevés en REE_2O_3 (3 à 17 wt%). Ils sont généralement enrichis en LREE (Figure 2.6). Les gisements de type alcalin sont constitués de roches sous-saturées en silice et riches en Na et K (syénite néphélinique, aussi roches peralcalines ou agpaïtiques). A l'inverse des carbonatites, les gisements alcalins présentent de fort tonnages pour des teneurs en REE généralement moins élevées (< 1.5 wt% REE_2O_3), mais aux proportions de HREE plus élevées (Wall, 2014). Ces roches ont des teneurs élevées en HFSE (*High Field Strength Elements*), aux minéralogies complexes de silicates sodiques de Ti, Zr, Nb et Ta, auxquels sont associés les REE, Hf, Th et U. Cette diversité métallique présente un intérêt économique, mais aussi d'importantes difficultés d'extraction et de purification. Parmi les plus grands gisements de roches alcalines, on trouve le complexe du Lovozero dans la péninsule de Kola (Russie), Nechalacho (Thor Lake, Canada), Strange Lake (Canada) et le complexe géant Ilimaussaq au Groënland (Figure 2.5). Il existe également d'autres enrichissements strictement hydrothermaux, apparaissant comme des complexes de veines et de dykes. Leur tonnage et leur teneur en REE sont très variables, mais comparables aux précédentes descriptions.

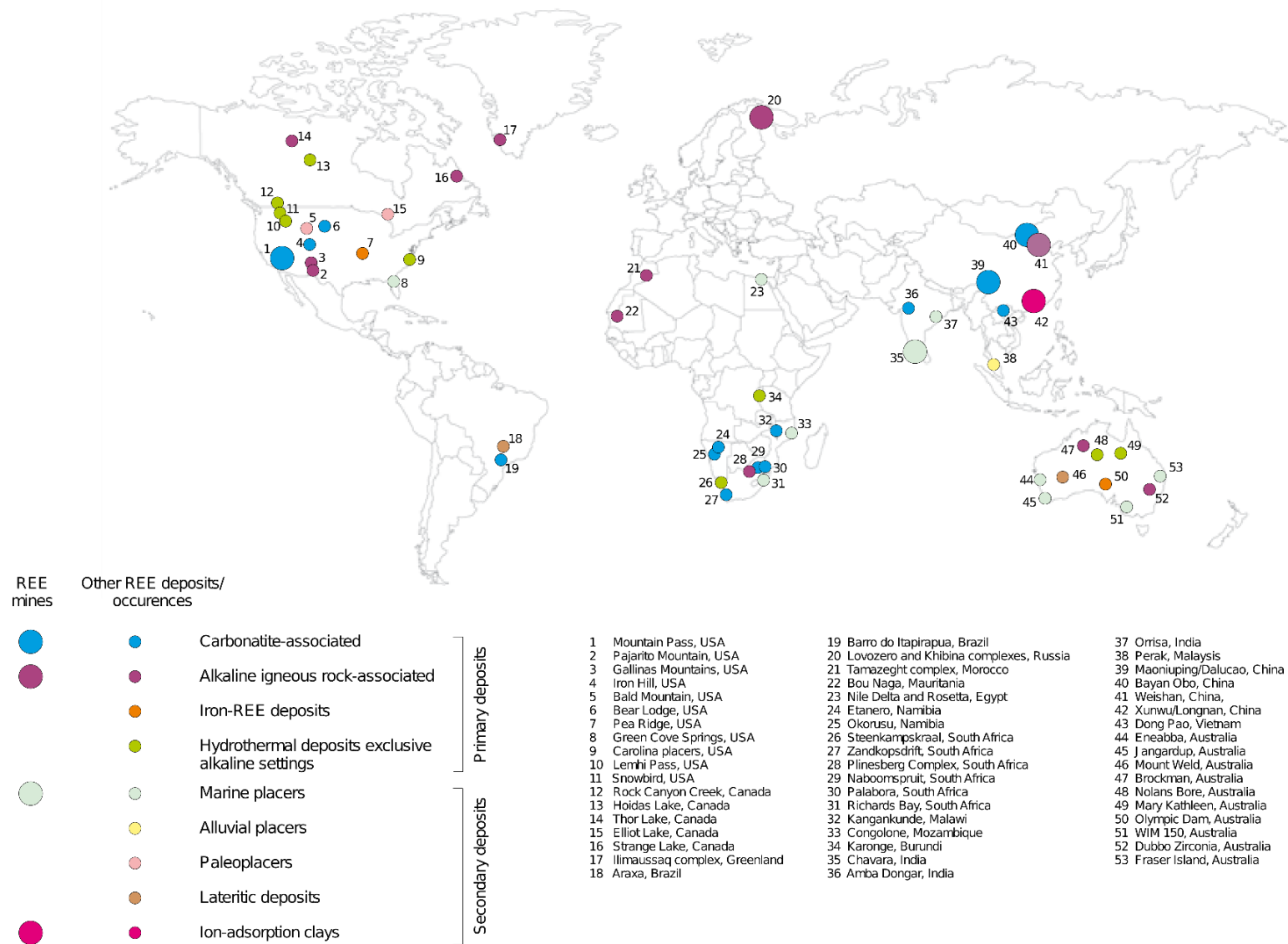


Figure 2.5. Distribution mondiale des gisements et gîtes de REE. D'après la British Geological Survey, 2011.

Les gisements secondaires comprennent notamment les placers et paléo-placers ainsi que les gisements de type ion-adsorption. Les placers sont des accumulations sédimentaires de minéraux denses dans les rivières, les estuaires ou les eaux marines peu profondes. Ces minéraux, particulièrement résistants à l'altération (monazite, xénotime, zircon), sont transportés et déposés dans des sables et des graviers. Sous l'effet de la diagenèse, ces dépôts se consolident et forment des agglomérats (paléo-placers) riches en REE, ainsi qu'en Th et U (Elliot Lake, Ontario, Canada, Figure 2.5). C'est historiquement ce type de gisements qui était la principale source de REE avant les années 1970, précédant l'exploitation des gisements géants primaires. Les sols à adsorption ionique, ou *ion-adsorption deposit* (IAD) et les latérites résultent de l'altération (*weathering*) d'une roche mère par des mécanismes superficiels (fracturation et interaction fluide-roche avec les eaux superficielles). Dans des climats tropicaux et subtropicaux (Figure 2.5), le lessivage des éléments solubles (Mg, Ca, Na, K) est important et peut mener à l'enrichissement relatif des éléments moins solubles (Fe, Al, et REE). C'est le cas spectaculaire des régolithes développés sur la carbonatite du Mont Weld où les teneurs peuvent dépasser > 10 wt% de REE, mais de nombreux sites à latérites et bauxites ont également un potentiel minier dans le sud-est de l'Europe (Goodenough et al., 2016). Sous certaines conditions, les REE sont retenues de manière électrostatique, i.e. adsorbées, à la surface des argiles néoformées. L'extraction minière des REE peut se faire alors par simple échange ionique et diminue drastiquement les coûts financiers et logistiques des extractions minérales, bien que les gisements IAD présentent de faible taux de REE, typiquement entre 0.05 et 0.2 wt% REE₂O₃. Une des forces de certains de ces types de gisements est un enrichissement spectaculaire en HREE, économiquement plus recherchées, à l'opposé des gisements cristallins (Figure 2.6). L'origine et la formation de tels dépôts enrichis sont encore soumises au débat dans la communauté scientifique. L'étude de la distribution des REE en contexte supergène constitue un des sujets de cette thèse.

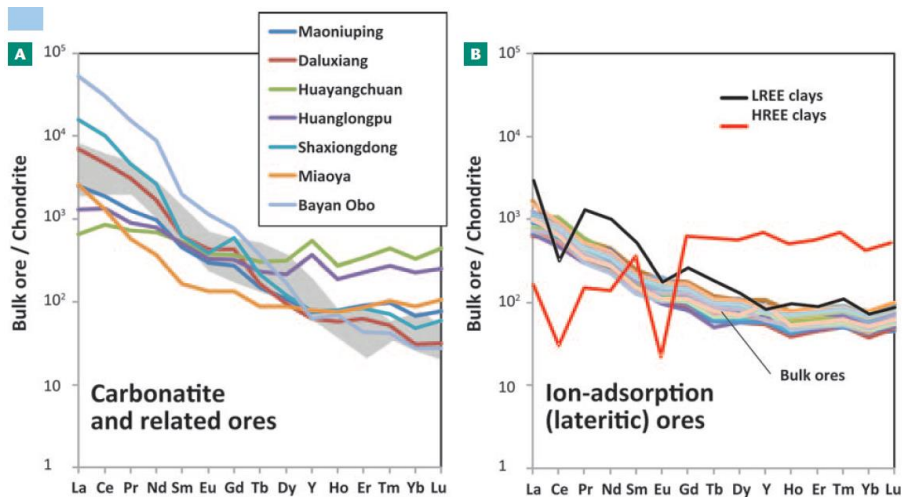


Figure 2.6. Spectres de REE normalisés aux chondrites de quelques carbonatites et gisements associés (A), ainsi que des gisements à adsorption ionique (B) exploités en Chine. Illustration issue de Kynicky et al. (2012).

2.2.4 Le paradoxe des énergies vertes

L'impact des REE sur l'environnement est double : une contamination liée aux métaux en eux-mêmes et un impact environnemental dû à leur exploitation. Les REE sont considérées comme des contaminants émergents faisant l'objet d'un nombre croissant d'études scientifiques à cause de leur utilisation industrielle (Gwenzi et al., 2018).

Leurs effets sur la santé animale et leur écotoxicité sont encore peu connus. Des études récentes montrent leurs impacts sur les organismes terrestres et aquatiques avec des conséquences létales (Perrat et al., 2017), des retards de développement (Cui et al., 2012) et des dommages cellulaires importants (Huang et al., 2011). Les études sur la santé humaine se focalisent beaucoup sur le Gd, à cause de son utilisation comme agent de contraste pour l'imagerie à résonance magnétique (IRM) en médecine (Gwenzi et al., 2018). D'après ces recherches, les REE présentent des risques de dommages des systèmes néphrologique, neurologique, pulmonaire, osseux et testiculaire. Une description schématique des transferts de REE dans l'environnement et de leurs conséquences finales en termes de santé et d'écologie est donnée par la Figure 2.7.

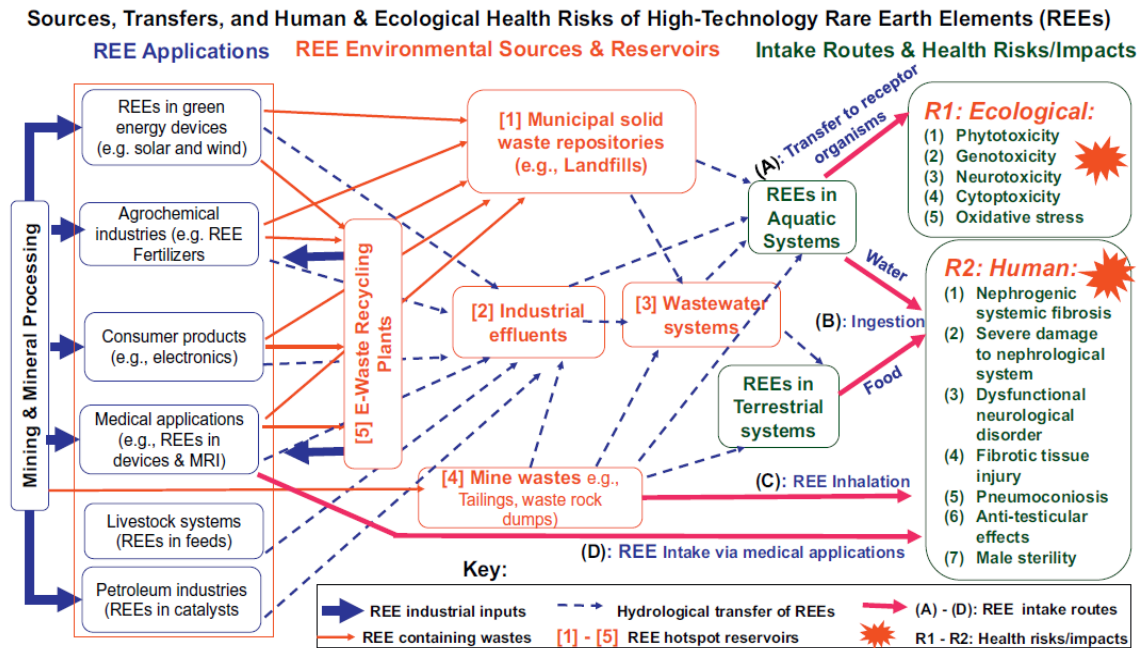


Figure 2.7. Schéma conceptuel des transferts, des réservoirs et des impacts écologiques et sanitaires des REE dans l'environnement. Illustration issue de Gwenzi et al. (2018).

Alors que l'industrie des énergies renouvelables se base sur les capacités électromagnétiques des REE, l'impact environnemental de leur exploitation est cependant plus important (Chakhmouradian and Wall, 2012), principalement à cause des actinides, fréquemment associés aux lanthanides au sein des minéraux porteurs. Leur minage produit une certaine quantité de déchets radioactifs (Th, U), jusqu'à aujourd'hui très peu valorisés. Les eaux de drainages des sites miniers présentent des contaminations, mais n'excédant que rarement les normes environnementales (Verplanck et al., 2014). Dans le cas des gisements de type ion-adsorption, les solvants utilisés pour extraire les REE sont des sources importantes de pollution en sulfates et ammonium sur tous les bassins versants concernés, principalement sur les sites d'exploitation clandestins (Moldoveanu and Papangelakis, 2016).

Cet aspect important de l'exploitation des REE remet considérablement en cause la pertinence environnementale des technologies dites « vertes ». En effet, si leur application diminue l'utilisation d'énergie fossile, leur fonctionnement nécessite des quantités parfois importantes en REE. Une seule turbine d'éolienne contient 150 à 200 kg/mégawatt de Nd (Hatch, 2012). Quant aux voitures hybrides, ce sont 1 à 4.5 kg de REE par véhicule (Alonso et al., 2012). Le durcissement des normes environnementales conduit à des suspensions de production et à la baisse des exploitations illégales, principalement chinoises (Hatch, 2012). Aujourd'hui, autant les producteurs que les consommateurs de REE doivent être informés du coût écologique de l'utilisation des REE. Les choix responsables des citoyens et des

compagnies minières, appuyés par les avancées de la science (cycle biogéochimique, prospection, traitement, recyclage, ...) ne pourraient que ralentir la dégradation de l'environnement.

A noter que les pollutions en REE d'origine anthropique affectant les cycles naturels créent des anomalies artificielles dans les eaux, qui complexifient l'exploitation des proxys de REE à des fins de recherche. C'est typiquement le cas de tous les grands fleuves pollués en Gd anthropique (IRM), faussant les signatures naturelles et compromettant les traçages des eaux (Bau and Dulski, 1996; Louis et al., 2020).

2.3 Distribution des REE dans les minéraux

2.3.1 Aperçu général

Les REE se distribuent comme constituants principaux des minéraux de REE ou en substitution et adsorption en concentrations de traces dans les minéraux majeurs de la croûte continentale (Figure 2.8). Les phases de REE *sensu stricto* comprennent plus de 250 espèces minérales, mais les plus abondamment représentées dans la croûte appartiennent aux groupes des phosphates (monazite, xénotime et apatite), des silicates (allanite, titanite, zircon) et des fluorocarbonates (bastnäsite, parisite, synchysite). Ces minéraux se retrouvent dans les gisements primaires (roches alcalines ou carbonatites) et secondaires formés par sédimentations des minéraux lourds (placers). Plus généralement, ce sont les hôtes principaux des REE dans la croûte continentale (Bea, 1996). Dans les gisements générés par l'altération supergène, la minéralogie est plus complexe et plus difficile à déterminer. En cause, la taille des grains et les mécanismes complexes de sorption des phases secondaires qui précipitent dans les sols.

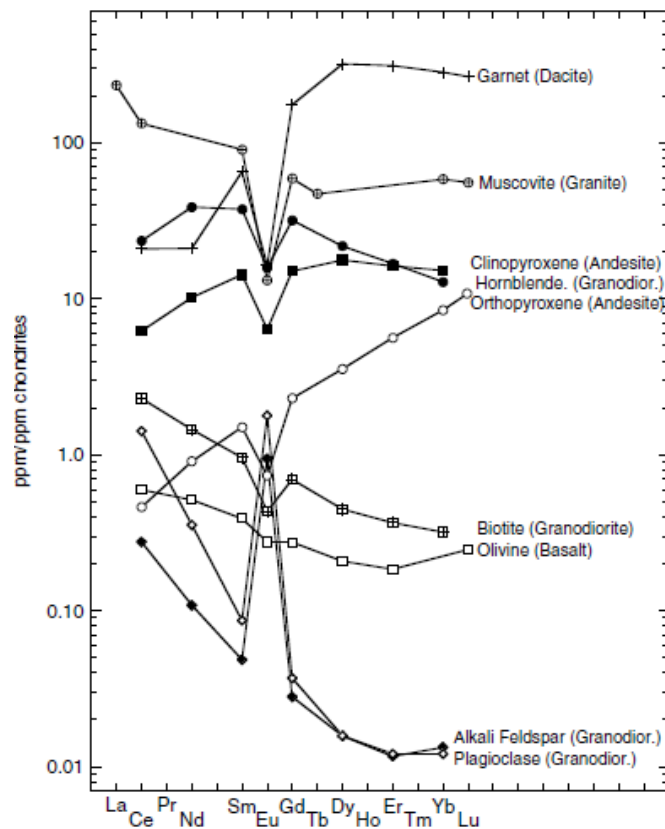


Figure 2.8. Spectres des REE normalisées aux chondrites pour quelques minéraux majeurs. Les roches magmatiques où elles sont respectivement les plus abondantes sont indiquées entre parenthèses. Illustration issue de McLennan and Ross Taylor (2012).

Les minéraux de REE peuvent présenter soit des enrichissements relatifs en LREE ou en HREE (Figure 2.10). La nomenclature des minéraux de REE consiste à compléter le nom du minéral par un suffixe qui précise la nature de la REE en concentration la plus élevée. Par exemple, la monazite-(Ce) correspond à un phosphate de LREE dont le pôle pur en Ce est le plus abondant, et le xenotime-(Y) correspond au phosphate de HREE dont le pôle pur à Y est le plus abondant. En pratique, le Ce et l'Y sont en général les LREE et HREE les plus abondantes dans les minéraux de REE, mais il est possible de trouver d'autres pôles purs (e.g. La, Nd).

2.3.2 Les minéraux de REE à travers les grands types de gisements

Le premier paramètre contrôlant la répartition primaire (en système magmatique) des REE est leurs larges rayons ioniques (Figure 2.2) qui conduisent à une accumulation

préférentielle des REE dans les magmas. Ils sont dits **incompatibles** et se retrouvent enrichis dans les magmas avec de faibles taux de fusion et un fort taux de cristallisation fractionnée.

Ainsi, comme indiqué précédemment, les dépôts miniers les plus riches en REE sont les gisements magmatiques de types peralcalins et carbonatites, les dépôts hydrothermaux, et plus accessoirement les pegmatites associées avec des granites peralumineux (Chakhmouradian and Wall, 2012). Les minéraux parmi les plus exploités de ces gisements sont incontestablement la **bastnäsite**, ou *bastnaesite*, $\text{REECO}_3(\text{F}, \text{OH})$, et la **monazite** $(\text{REE}, \text{Th}) \text{PO}_4$. Ces deux minéraux sont souvent associés et contribuent par exemple à la superpuissance des gisements du Bayan Obo en Mongolie intérieure (Figure 2.9). Toutefois, les gisements présentent souvent un cortège minéralogique complexe.

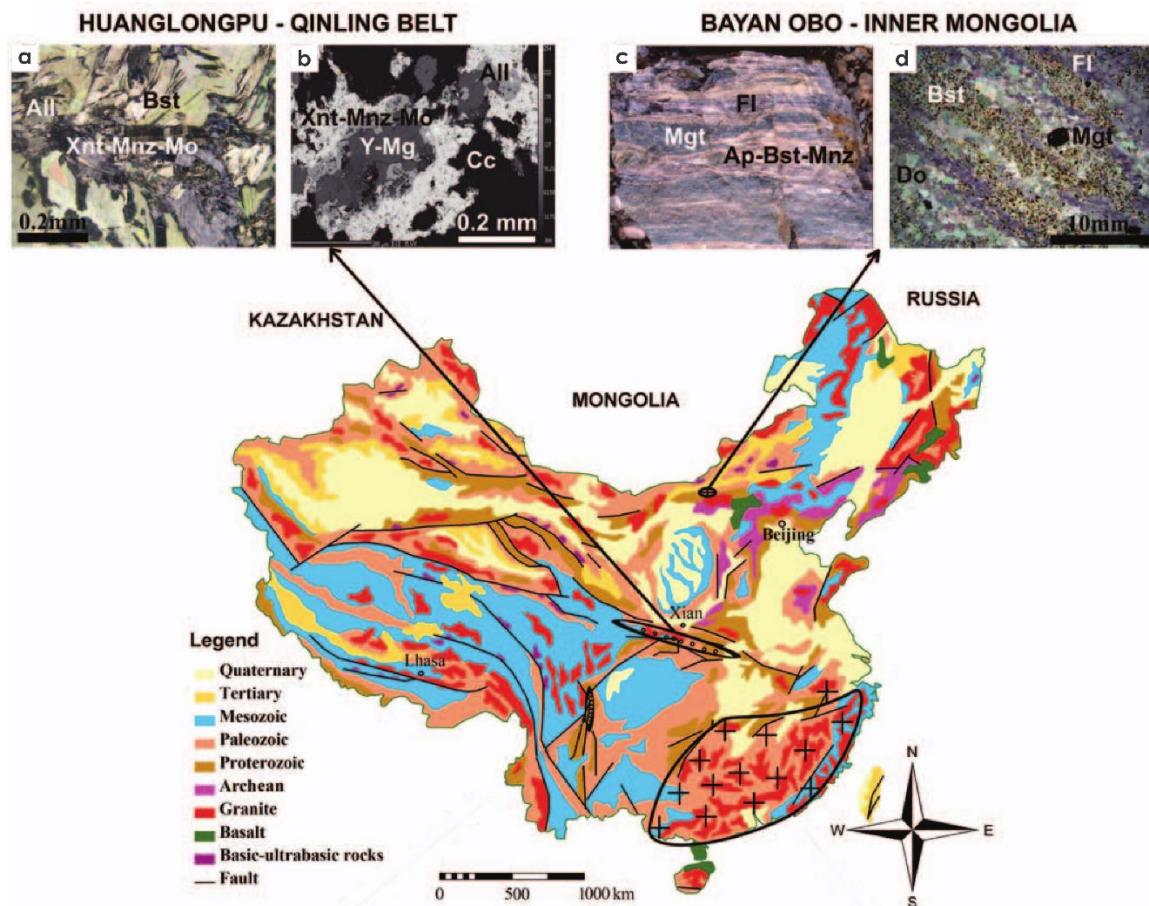


Figure 2.9. Carte géologique simplifiée de la Chine et images (microphotographies et image BSE) illustrant quelques microstructures caractéristiques du complexe de Huanglongpu (a et b) et du Bayan Obo (c et d). (a) Association de minéraux de Mo-REE. (b) Images BSE de minéralisation de molybdénite-HREE. (c) Minerai rubané le plus exploité du le complexe du Bayan Obo. (d) Détail des assemblages sous polariseurs croisés. All = allanite ; Ap = apatite ; Bst = batsnäsite ; Cc = calcite ; Do = dolomite ; Fl = fluorite ; Mgt = magnétite ; Mo; molybdénite ; Mnz = monazite ; Y-Mg : silicate de Y-Mg ; Xnt = xénotime. D'après Kynicky et al. (2012).

Les **phosphates** sont représentés par la monazite, le xénotime, l'apatite et la churchite. La **monazite** est observée dans de nombreux gisements magmatiques peralcalins, carbonatites (Mountain Pass) et hydrothermaux (carbonatite de Kola). Les accumulations secondaires (placer) de monazite et/ou xénotime (placer de Piedmont, plages des côtes atlantiques et de Floride), soulignent leur plus forte résistance à l'altération, en comparaison aux fluorocarbonates. La monazite est souvent enrichie en Th, ce qui génère des déchets radioactifs lors de son exploitation (Wall, 2014). Fluorocarbonates et monazite constituent la réserve mondiale en LREE, tandis que le seul minéral significativement exploité pour les HREE est le xénotime (HREE,Th)PO₄ (Figure 2.10). L'**apatite** Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH) est un minéral quasi systématique des carbonatites (Bayan Obo) qui peut également contenir jusqu'à 5 wt% de REE et souvent enrichi en LREE (Pan and Fleet, 2002). Par exemple, le fameux complexe du Lovozero dans la péninsule de Kola (Figure 2.5) est également exploité pour les apatites contenant jusqu'à 0.66 wt.% de REE (Wall, 2014). Cependant, bien souvent l'extraction des REE est un produit secondaire de l'exploitation du phosphore à partir d'apatite (Mariano and Mariano, 2012). Moins exploités, des phosphates authigéniques se rencontrent fréquemment dans les sols lessivés comme la churchite REEPO₄.2H₂O (Mont Weld), des membres du groupe rhabdophane (REE)PO₄.nH₂O et de la florencite (LREE)Al₃(PO₄)₂(OH)₆ (McLennan and Ross Taylor, 2012).

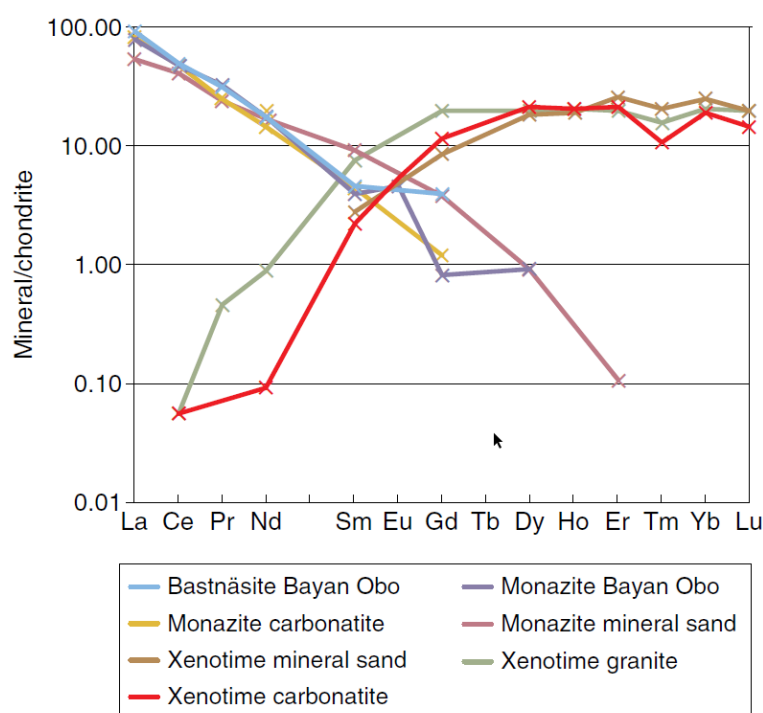


Figure 2.10. Spectres de REE normalisés aux chondrites de quelques minéraux typiques des gisements. D'après Wall, (2014).

La bastnäsité, ainsi que la **parisite** $\text{CaREE}_2(\text{CO}_3)_3(\text{F},\text{OH})_2$, la **synchysite** $\text{CaREE}_2(\text{CO}_3)_2(\text{F},\text{OH})$ et autres Ca-Ba fluorocarbonates sont fréquemment associés aux gisements de carbonatites et roches peralcalines. Bastnäsité, synchysite et parisite présentent des structures en fines couches ou en cristaux fins et allongés et forment régulièrement des inter-croissances syntaxiales. Ces fluorocarbonates peuvent avoir une origine primaire, i.e. magmatique, attestée notamment par leur présence dans les carbonatites du Mountain Pass (Mariano and Mariano, 2012). Toutefois, ces minéraux résultent majoritairement de processus hydrothermaux secondaires (Verplanck et al., 2014). La bastnäsité est fréquemment observée en remplacement de différents minéraux parents de REE (silicates, phosphates) et même d'autres carbonates de REE (Figure 2.9). Les relations de phases entre bastnäsité et autres minéraux accessoires sont complexes selon la nature des fluides (pH, activités des ions et pCO_2 principalement).

Les **silicates de REE** se retrouvent, à l'instar des fluorocarbonates et des phosphates, dans les différents contextes miniers, mais ils sont beaucoup plus fréquents dans les complexes magmatiques de roches peralcalines et pegmatites. Bien que leur diversité soit grande, peu de silicates sont exploités aujourd'hui (en raison de contraintes d'extractions et de purification complexe et coûteuse), mais l'ont historiquement été ou sont en étude pour une ré-exploitation (Tuduri et al., 2020). Un des silicates de REE le plus abondant est probablement l'**allanite** $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, présent comme minéral primaire dans nombre de gisements peralcalins, syénitiques, pegmatites (Timmins, Ontario) et plus rarement dans les carbonatites (Huanglongpu, Figure 2.9). Au vu de son importance dans le cadre de cette thèse, une description plus précise de l'allanite est présentée dans le Chapitre 4. Les roches de type syénite néphélinique présentent des silicates primaires de REE de chimie complexe, pour ne citer que la steenstrupine et l'eudialyte (Illimaussaq, Groënland; Zeus, Canada). Toutefois, l'allanite se forme également secondairement lors de remaniements hydrothermaux (Strange Lake, Thors Lake) ou d'évènements métamorphiques en remplacement d'autres silicates, comme l'eudialyte ou le zircon ou de la monazite (Budzyń et al., 2017; Salvi and Williams-Jones, 1990).

Mis à part les minéraux de terres rares *stricto sensus*, le **zircon** ZrSiO_4 se trouve communément dans les carbonatites, granites, syénites et roches métamorphiques. Les zircons peuvent être enrichis en HREE (par substitution du Zr), mais les teneurs dépassent rarement 1 wt% (Mariano and Mariano, 2012). Bien que présent dans de nombreux gisements (Thor

Lake, Strange Lake, Bokan Mountain, Richard Bay), la très faible altérabilité de ce minéral rend son exploitation compliquée et explique son accumulation dans certaines plages estuariennes (Linnen et al., 2014).

La **titanite**, aussi sphène CaTiSiO_5 , est un minéral primaire et accessoire commun des granitoïdes. En l'absence de phase stable de HREE (e.g. zircon) lors de la cristallisation magmatique, les titanites peuvent être enrichies en HREE (Carcangiu et al., 1997). Le complexe alcalin de Kipawa (Canada) est un des rares gisements où la titanite-(Y) est exploitée, au côté de minerai d'eudialyte et de britholite (Wall, 2014).

La **fluorite** est un minéral témoin des processus hydrothermaux qui atteste de la présence d'ion F^- dans les fluides minéralisateurs. C'est aussi un minéral compagnon des fluorocarbonates des complexes de carbonatite décrits précédemment (Figure 2.9). La fluorite contient usuellement des traces de REE, mais peut occasionnellement contenir suffisamment de HREE ou LREE pour définir de nouvelles espèces comme l'yttrifluorite ou la cerfluorite respectivement (Pekov et al., 2009).

2.3.3 Distribution et lixiviation des REE

Comprendre la distribution des REE est une étape fondamentale d'évaluation des potentiels miniers d'un gisement car elle contraint les méthodes de lixiviation et de transformation (i.e. extraction et purification des oxydes). Les coûts financiers et environnementaux seront directement impactés par la distribution minéralogique (voir section 2.2.4). Ces méthodes ont été récemment récapitulées dans un rapport sur l'évaluation des gisements de REE et reportées dans le Tableau 2.1 (Hellman and Duncan, 2018).

Tableau 2.1. Caractéristiques de lixiviation (extraction) des principales sources en REE

Source minière	Conditions de lixiviation
Monazite, xénotime, churchite	Fortement agressive : solution caustique ou H_2SO_4
Apatite	Variable lixiviation + chauffe / HNO_3
Eudialyte, bastnäsite	Lixiviation atmosphérique : moyennement acide, basse température
Extraction de l'uranium (produit secondaire)	Lixiviation atmosphérique : moyennement acide, oxydation nécessaire
Zircon	Conditions agressives par chloration
IAD	Lessivage <i>in-situ</i> par échange ionique $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

2.4 L'adsorption : principe et application aux REE

2.4.1 Définition et mécanismes

L'adsorption est le second mode de rétention des REE, principalement dans les sols plus abondants en phases propices à l'adsorption. L'adsorption en règle générale joue un rôle fondamental dans la distribution des éléments chimiques dans de nombreux systèmes naturels (rivières, lacs, mers, sols, etc.). Les relations entre les propriétés structurales de la surface des matériaux à l'échelle atomique et l'effet macroscopique de la sorption restent difficiles à contraindre.

Il existe plusieurs mécanismes de sorption en relation avec la nature de la liaison (physique ou chimique), les caractéristiques chimiques de l'élément adsorbé (degré d'hydratation, électroneutralité, rayon ionique, état d'oxydation, diffusibilité, etc.) et les propriétés intrinsèques de la surface de la phase solide (surface spécifique, capacité d'échange, hydroxylation, etc.). Par ordre croissant de stabilité, on distingue usuellement la complexation par sphère d'hydratation externe et par sphère isolée interne. D'autres modes de rétention comme la complexation multinucléaire, la précipitation homogène ou la diffusion dans la maille sont détaillés dans Manceau et al., (2002).

La complexation des sphères hydratées externes ou *Outer Sphere Complex (OSC)* décrit le mécanisme où l'ion sorbé garde son intégrité chimique en préservant une sphère d'hydratation (Figure 2.1). Sa rétention à la surface est due à des interactions électrostatiques (**physisorption**) faibles (Van der Waals). Les cations adsorbés sont facilement mobilisables et biodisponibles par simple échange ionique (Ma and Eggleton, 1999). Ce type de sorption est très dépendant de la capacité d'échange cationique (CEC) du matériel considéré (sol, fraction ou minéral). Typiquement, la CEC des argiles et la matière organique est élevée et celle des oxydes de Fe ou de Mn est faible, voire nulle (Manceau et al., 2002).

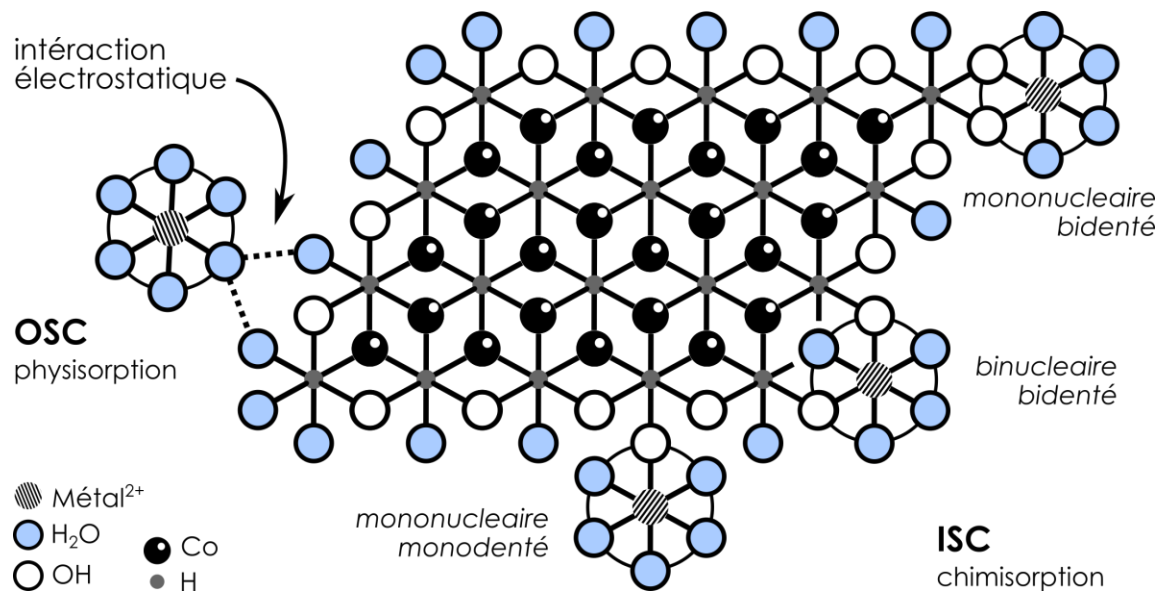


Figure 2.11. Représentation schématique des processus de physisorption (*outer-sphere complexation* OSC) et de chimisorption (*inner-sphere complexation*, ISC) sur le plan *ab* de la structure exemple CoOOH. Adapté de Manceau et al. (2002).

Dans le cas des complexations des sphères internes (***Inner Sphere Complex, ISC***), le cation adsorbé partage un ou plusieurs oxygènes directement avec les cations de la surface adsorbante (**chimisorption**, Figure 2.11). Ces liaisons ont une énergie plus importante et la distance cation-surface est plus faible, rendant ce type de sorption beaucoup moins réversible que les ions physisorbés (OSC). L'efficacité de ce processus dépend de la disponibilité des liaisons chargées sur les bords structuraux (fonction du pH) et de la surface spécifique du cristal (e.g. quantité de récepteurs). D'après Manceau (2000) et Manceau et al. (2002), il s'agit de la première forme d'adsorption des métaux par la plupart des minéraux dans les sols.

2.4.2 L'adsorption des REE: hôtes, fractionnement et oxydation

L'adsorption des métaux, dont les REE, implique tous les types de surface en interaction avec un fluide, de la carapace d'une crevette (Varshini and Das, 2014) aux différents composants d'un sol (Hu et al., 2006). Dans les sols, on admet généralement que les REE peuvent être liées aux minéraux argileux, e.g. kaolinite, halloysite, illite, smectite, aux oxyhydroxides d'Al, de Fe et de Mn, aux carbonates, aux sulfates ou à la matière organique (Rankin and Childs, 1976; Lottermoser, 1990; Nagao et al., 1996; Land et al., 1999; Öhlander et al., 1996; Compton et al., 2003; Bao and Zhao, 2008; Laveuf and Cornu, 2009; Sanematsu et al., 2011, 2013; Vermeire et al., 2016; Costa Vieira et al., 2019).

2.4.2.1 Adsorption sur les argiles

Les minéraux argileux sont les phases emblématiques de l'altération des roches. Les propriétés de surface des argiles permettent une capture des cations par voie échangeable. Leur rôle dans l'adsorption des métaux présente des intérêts dans la rétention de matériels écotoxiques, particulièrement dans le cadre du stockage des déchets radioactifs (e.g. Meunier et al., 1998).

Les argiles sont construites sur la base d'alternances de feuillets composés de couches d'octaèdres d'Al-O et de tétraèdres silicatés (Figure 2.12). Les sites potentiels de rétention sont la surface basale de ces minéraux, les bordures et les espaces interfoliaires. La fixation des métaux à la surface est contrôlée par l'exposition de groupes hydroxyles (-OH) et d'ions H^+ liés à la rupture des ponts Si et Al en bordure de minéral (Figure 2.12c). Ces liaisons sont majoritairement électrostatiques (OSC), et les complexes sont facilement échangeables par d'autres cations en solution, dont H^+ (Ma and Eggleton, 1999; Manceau et al., 2002). La formation d'ISC est possible en conditions de forte force ionique (Coppin et al., 2002).

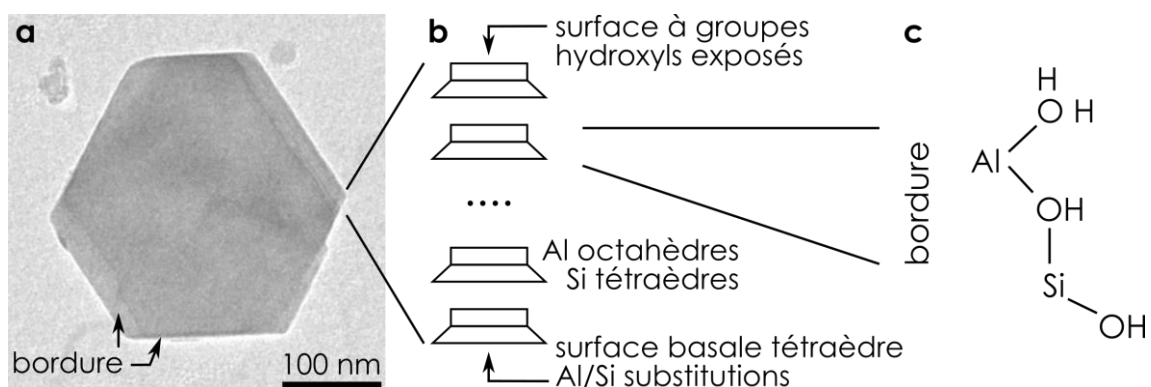


Figure 2.12. (a) Micrographie TEM d'un cristal de kaolinite KGa-1 (Denys et al., 2021). (b) Schéma de l'organisation des feuillets TO d'une kaolinite et répartition des charges basales. (c) Disposition des groupes hydroxyles sur les bordures de kaolinite en solution acide. En solution basique les H^+ sont absents et les charges apparentes sont négatives.

Un second mécanisme d'adsorption repose sur la substitution isomorphe de Si^{4+} pour Al^{3+} à la surface des plans externes (et interfoliaires) des minéraux argileux, créant une charge structurale négative permanente (Sposito, 2008). A l'inverse des charges variables décrites précédemment, le processus d'adsorption est ici indépendant du pH. Dans le cas de la kaolinite, cette surface chargée négativement semble jouer un rôle peu significatif (Ma and Eggleton, 1999).

Influence du pH et de la force ionique

Le pH contrôle de manière conséquente les processus de protonation/déprotonation des groupes hydroxyles (Ma and Eggleton, 1999). En effet, avec l'augmentation du pH, l'activité des ions H^+ diminue et les groupes hydroxyles en bordures se déprotonent. Le nombre de charges négatives augmente alors, favorisant l'établissement de liaisons électrostatiques avec les cations, quels qu'ils soient (Coppin et al., 2002; Gao et al., 2017; Yang et al., 2019).

La force ionique influence de manière conséquente les processus d'adsorption, principalement par effet de compétition entre les ions en solution et les ions d'intérêt (cation et anion d'une manière générale). En conditions de faible force ionique (0.01 à 0.025 M de $NaNO_3$ ou $NaClO_4$), la capacité d'adsorption des minéraux argileux est donc contrôlée par le pH (Coppin et al., 2002; Yang et al., 2019).

Fractionnement des REE

Une adsorption préférentielle des HREE est observée soit à haute force ionique, soit pour des pH supérieurs à 7, mais avec un fractionnement moins prononcé (Yang et al., 2019). A forte concentration en électrolytes (Na^+ ou K^+), les sites à charge variable sont saturés. La formation d'une barrière électrolytique inhibe l'adsorption des compétiteurs (OSC) dont les sphères d'hydratation sont plus grandes (contrainte stérique). Or le nombre de coordination à l'eau des ions REE diminue avec le numéro atomique (Wood, 1990). De fait, les sphères d'hydratation des HREE sont plus petites que pour les LREE et donc plus compétitives pour former des liaisons électrostatiques en solution à forte force ionique. De plus, dans ces conditions, le mécanisme d'adsorption par chimisorption (OSC) semblerait dominer sur la physisorption (OSC).

En conclusion, les auteurs s'accordent à dire que les patterns des REE en adsorption sur les argiles sont dépendants de nombreux facteurs dont les effets se conjuguent. Les effets du pH et de la force ionique sont résumés dans le tableau 2.2. D'autres paramètres que ceux développés ci-dessus, comme la température, la compétition avec les ligands en solution (carbonates) ou l'humidité affectent dans une moindre mesure l'adsorption des cations sur les argiles (Ruellan and Delétang, 1967; Bonnot-Courtois and Jaffrezic-Renault, 1982).

Tableau 2.2. Influence du pH et de F_I sur l'adsorption des REE par de la kaolinite

		pH	
		-	+
Force ionique F_I	-	Adsorption faible Formation OSC Dépendance linéaire au pH Pas de fractionnement	Adsorption forte Formation OSC + ISC Enrichissement HREE (ISC)
	+	Adsorption très faible Inhibition par compétition	Adsorption moyenne Augmentation OSC + Inhibition par compétition Formation ISC Enrichissement HREE

Résumé qualitatif du potentiel d'adsorption de la kaolinite d'après les expériences d'adsorption de Ma and Eggleton (1999), Coppin et al. (2002), Gao et al. (2017) et Yang et al. (2019).

2.4.2.2 Adsorption des REE sur les oxydes et oxydation du Ce

Les oxydes de Fe, Al et Mn sont des phases ubiquistes des milieux aqueux océaniques, hydrothermaux océaniques et continentaux, de rivière, d'estuaire, de lac ou d'eau de surface (sol). Dans la plupart de ces environnements, ils peuvent apparaître en suspension (particules fines, en colloïdes) ou sous forme de dépôts (couche fine, concrétions). Ces oxydes sont des phases typiques des sols, rentrant dans la définition même des latérites. Les oxydes présentent généralement une surface spécifique très élevée, une forte densité de groupes fonctionnels (O et/ou OH) et des PZC élevés sur une large gamme de pH (Adegoke et al., 2013).

Les mécanismes de complexation des REE sur les oxyhydroxides de Fe, **goethite** et **hématite**, sur les oxydes de Mn, principalement la birnessite ou $\delta\text{-MnO}_2$, ont été étudiés intensivement (Koeppenkastrop and De Carlo, 1992, 1993; Fendorf and Fendorf, 1996; Rabung et al., 1998; Ohta and Kawabe, 2001; Cornell and Schwertmann, 2003; Rahnemaie et al., 2006; Liu et al., 2014) et peuvent se résumer ainsi :

- 1) Dissociation des complexes aqueux de REE à l'approche de la surface ;
- 2) Acquisition d'une sphère d'hydratation ;
- 3) Formation d'OSC liés aux groupes hydroxyles saillants. La cinétique de cette étape décroît fortement avec la force ionique ;
- 4) Réaction des cations (REE) avec les O de surface par échange protonique ;
- 5) Formation d'ISC.

Il est important de noter que les REE peuvent être intégrées dans la structure des oxydes de Fe par **co-précipitation** des oxydes avec des REE en solution. Ce processus peut piéger significativement les REE (Figure 2.13). Les **oxydes d'Al** peuvent également adsorber les REE (Nordén et al., 1994; Rabung et al., 2000), mais en général les capacités d'adsorption sont telles que : $\delta\text{-MnO}_2 \gg \text{FeO(OH)} > \text{Al}_2\text{O}_3$ (Fukuda et al., 1998).

Influence du pH et de la force ionique

L'adsorption des REE sur les oxydes de Fe amorphe est beaucoup plus dépendante du pH que de la force ionique (De Carlo et al., 1998; Quinn et al., 2006a). Généralement, des conditions faiblement acides favorisent l'adsorption des REE sur la goethite (Perelomov et al., 2009; Liu et al., 2017). Dans le domaine acide proche neutre, une augmentation du pH favorise l'adsorption des REE sur les oxydes (Figure 2.13).

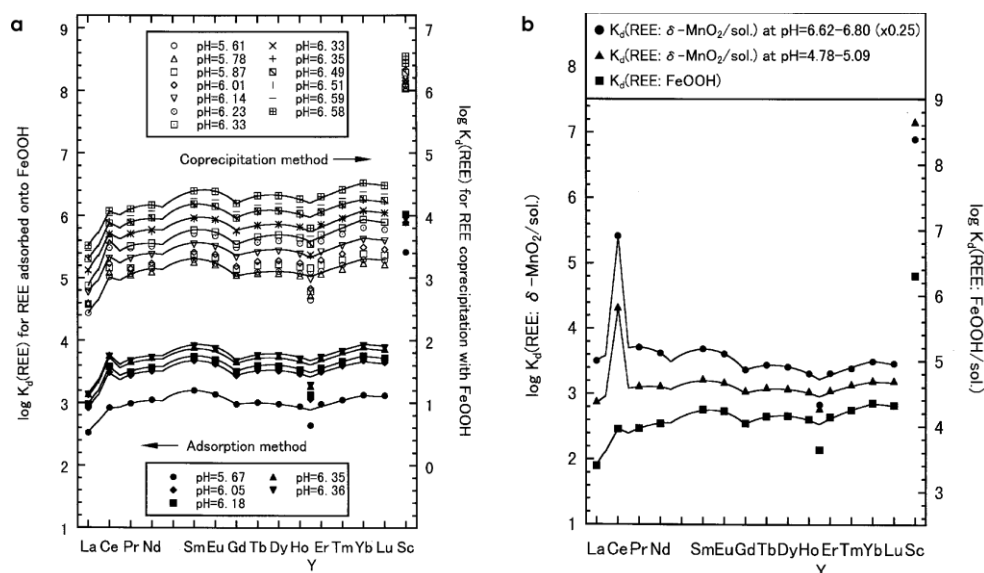


Figure 2.13. (a) Variation des coefficients de partage solide-fluide, $\log K_d(\text{REE})$, entre les oxyhydroxydes de Fe (FeOOH) par méthode d'adsorption et de coprécipitation pour des pH croissants. (b) Comparaison des $\log K_d(\text{REE})$ obtenus pour les oxydes de Mn à différents pH (acide - neutre) avec ceux des oxyhydroxydes de Fe par méthode de coprécipitation (a) à pH = 6.4 - 6.6. D'après Ohta and Kawabe (2001).

Fractionnement des REE

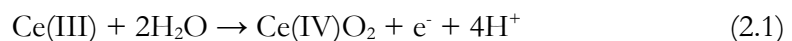
Le fractionnement des REE par adsorption sur les oxydes est complexe et encore soumis à controverse. Les LREE semblent préférentiellement adsorbées sur les oxydes de Fe et Mn à pH = 7.8 (Koeppenkastrop and De Carlo, 1992), à $5.1 < \text{pH} < 6.6$ (Verplanck et al., 2004) avec une plus grande affinité des LREE pour le $\delta\text{-MnO}_2$ plutôt que pour la goethite. D'après

Bau (1999), le comportement de complexation des REE est contrôlé davantage par leur configuration électronique et le groupe hydroxyle complexant de la surface de l'oxyde de fer, plutôt que par la charge et le rayon ionique des REE. Toutefois, les modélisations des constantes de complexation (log Kd) de Pourret and Davranche (2013) et Liu et al. (2017) montrent que les oxyhydroxydes de fer ont un ordre de sorption tel que HREE > MREE > LREE. Un paramètre clé pouvant expliquer ces différences provient de l'influence exercée par l'effet de compétition entre la rétention des REE à la surface des oxydes et la complexation aqueuse préférentielle des HREE aux ions carbonates à température ambiante (Kawabe et al., 1999; Quinn et al., 2006b).

Oxydation et séquestration du Ce

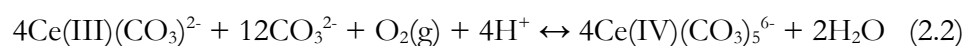
Le cérium est la seule REE à pouvoir être oxydée, conduisant à la formation d'un oxyde insoluble, la **cérianite**, qui génère le développement d'anomalies positives de Ce dans des sols. Son oxydation peut être le fruit de plusieurs mécanismes dont le résultat est :

- l'oxydation biologique du Ce(III) (Moffett, 1990, 1994; Braun et al., 1990) ;
- la séquestration oxydative par des oxydes métalliques (Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2000; Takahashi et al., 2000; Yu et al., 2017) ;
- L'oxydation du Ce par l'eau, telle que :

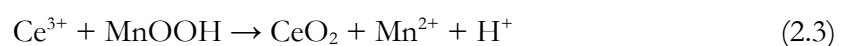


La cinétique de la réaction (2.1) est très faible et qui dépend beaucoup des variations de pH et d'Eh (Braun et al., 1990; De Carlo et al., 1998; Nakada et al., 2013). Cependant, dans les sols, de faibles anomalies positives peuvent traduire un état oxydant de l'environnement (Sanematsu et al., 2011).

- L'oxydation par complexation aqueuse aux carbonates (Pourret et al., 2008) telle que :



La capacité d'oxydation des oxydes Mn a été montrée expérimentalement et observée directement par spectroscopie XANES, sensible à l'environnement atomique proche du Ce (Bidoglio et al., 1992; Takahashi et al., 2000, 2007; Feng et al., 2007). L'oxydation du Ce se traduit par son immobilisation à la surface des oxydes de Mn, soit :



La présence de substances organiques est susceptible de diminuer l'effet oxydatif de la surface des oxydes de Mn (Davranche et al., 2005). Généralement, les oxydes de Fe expriment peu d'anomalies positives de Ce comparées aux oxydes de Mn (Figure 2.13 et Miekeley et al., 1992; De Carlo et al., 1997; Quinn et al., 2006b; Takahashi et al., 2000; Schijf and Marshall, 2011; Nakada et al., 2013). Cependant, l'oxydation du Ce par les oxydes de Fe a pu être mise en évidence dans les nodules ferromagnésiens marins (Bau and Koschinsky, 2009) et expérimentalement (Bau, 1999; Yu et al., 2017).

2.4.2.3 Rôle de la matière organique

La matière organique réfère à l'ensemble des molécules et macromolécules issues de la dégradation des végétaux, représentée par les acides humiques, AH, et fulviques, AF (Filella, 2009). La capacité de rétention des métaux lourds (chélation) par les AH/AF est largement exploitée et étudiée pour la remédiation des substances polluantes de l'environnement (Stathi and Deligiannakis, 2010; Kalina et al., 2013). Plus spécifiquement, la complexation des cations métalliques s'effectue par des liaisons avec les acides par dissociation protonique des groupes carboxyliques et phénoliques. En milieu acide, les groupements carboxyle (-COOH) et phénol (phényl-OH) sont protonés et neutres, alors qu'ils s'ionisent en milieu basique. En milieu acide, les AH/AF adoptent alors une conformation compacte, maintenue par des liaisons de faible énergie, alors qu'en milieu basique, la déprotonation engendre une diminution du nombre de liaisons H et les molécules présentent une structure étirée et dépliée (Alvarez-Puebla et al., 2006; de Melo et al., 2016).

La matière organique peut donc jouer un rôle prépondérant dans la distribution et la mobilité des REE dans un sol hydraté (Pourret and Davranche, 2013). Par exemple, en conditions expérimentales l'Eu(III) est adsorbé à 95 % sur un sol sableux (quartz + feldspath) en l'absence d'AH, et descend à 17-25% en présence d'AH complexant l'Eu(III) en solution (Nagao et al., 1996).

La présence de substances humiques est également susceptible de fractionner les REE. En effet, l'adsorption des cations avec de plus petites sphères d'hydratation, les HREE, est favorisée (Yates and Von Wandruszka, 1999).

Au-delà du système binaire AH/AF-REE, les complexes AH-REE sont susceptibles d'être adsorbés eux-mêmes à la surface d'autres fractions, comme sur les oxydes de Mn ou de Fe (Davranche et al., 2004, 2005, 2008; Armstrong and Wood, 2012). Cependant, les cinétiques peuvent être beaucoup plus longues. Pour des pH inférieurs au point zéro charge de la goethite,

les complexes Nd-AF sont sorbés à la surface de la goethite, alors qu'ils restent en solution pour des pH plus grands, supprimant ainsi l'immobilisation du Nd (Armstrong and Wood, 2012). De manière très intéressante, les précédentes études par Davranche et al. (2004, 2005, 2008) montrent que la formation de complexes REE-humates empêchent l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) par les oxydes de Mn et de Fe, y compris en milieu oxydant, prévenant ainsi l'utilisation des anomalies de Ce comme proxy des conditions redox du milieu.

Chapitre 3

Distribution et fractionnement des REE en contexte latéritique : application d'un protocole d'extraction séquentielle

3.1 Introduction de chapitre

Les dépôts secondaires de REE liés au lessivage supergène d'une roche mère (formation d'un régolithe) se répartissent entre les dépôts :

(1) formés sur des roches déjà enrichies en REE, avec une distribution des REE dans les minéraux accessoires primaires ou authigéniques (carbonatite de Mount Weld, Australie) ;

(2) formés sur des granites avec une redistribution des REE par adsorption à la surface des argiles (IAD, Chine).

Cette distinction illustre en réalité un continuum dans la distribution possible des REE dans les sols. Dans certains sols des provinces sud de la Chine, les processus d'adsorption favorisent la rétention des HREE à la surface des argiles et représentent plus de 80% des ressources mondiales en HREE (Kynicky et al., 2012). L'adsorption est un phénomène ubiquitaire dans les sols (partie 2.4), mais les processus d'enrichissement et de fractionnement des REE par adsorption sont encore mal compris. Depuis plusieurs décennies, un grand nombre d'études décryptent la distribution et le fractionnement des REE dans différents profils d'altération, majoritairement des latérites (e.g. Braun et al., 1993; Bao and Zhao, 2008). Ces descriptions combinées aux études expérimentales mettent en avant l'importance de l'influence de la roche mère, des conditions environnementales (pH, redox, spéciation du fluide, climat, topologie) et de l'affinité des REE avec les différentes composantes d'un sol (Li et al., 2017). Cependant, il n'existe pas encore de modèles pétrogénétiques unifiés et la multiplication des études de cas améliore notre compréhension du comportement des REE en conditions supergènes.

Ce chapitre de thèse s'intéresse donc à la redistribution et au fractionnement des REE dans un profil latéritique typique de la région des Hautes Terres centrales de Madagascar par application d'un protocole d'extractions séquentielles. Il s'agit d'un outil géochimique fréquemment utilisé permettant d'extraire par dissolution ou échange ionique les différentes fractions d'un échantillon polyphasique. Au vu des nombreuses critiques et préventions sur l'utilisation de cette méthode (e.g. Wright et al., 2003), la sélectivité du protocole a été contrôlée sur des phases individuelles synthétiques dopées en Ce, représentatives des minéraux des latérites. Les résultats et la discussion sont écrits sous forme d'un article scientifique publié dans *Chemical Geology* (Denys et al., 2021). En amont de l'étude à proprement dite, la partie 3.2 présente le contexte général, un état de l'art spécifique sur la spéciation des REE dans les latérites et la méthode des extractions séquentielles.

3.2 Contexte et état de l'art : minéralogie et comportement des REE lors de l'altération supergène

3.2.1 Généralités sur les latérites et profil latéritique typique

La définition stricte de latérite est débattue depuis plus d'un siècle. Il est communément admis aujourd'hui que le terme latérite *largo sensu*, ou **profil latéritique**, réfère à une séquence idéale de plusieurs couches (Figure 3.1), ou **horizons**, issue de l'altération d'une roche mère (Eggleton, 2001). Comme cette séquence est un continuum d'intensité d'altération, l'ensemble des horizons définis par Eggleton, (2001) ne se retrouvent pas systématiquement (degré d'évolution insuffisant ou conditions locales différentes) dans tous les profils latéritiques et/ou ne peuvent pas être identifiés comme tels. Une nomenclature en horizon A, B, C et D (de haut en bas) est couramment utilisée dans la littérature. Ces horizons peuvent être subdivisés en sous-horizons. Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de la nomenclature alphabétique de premier ordre a été adoptée.

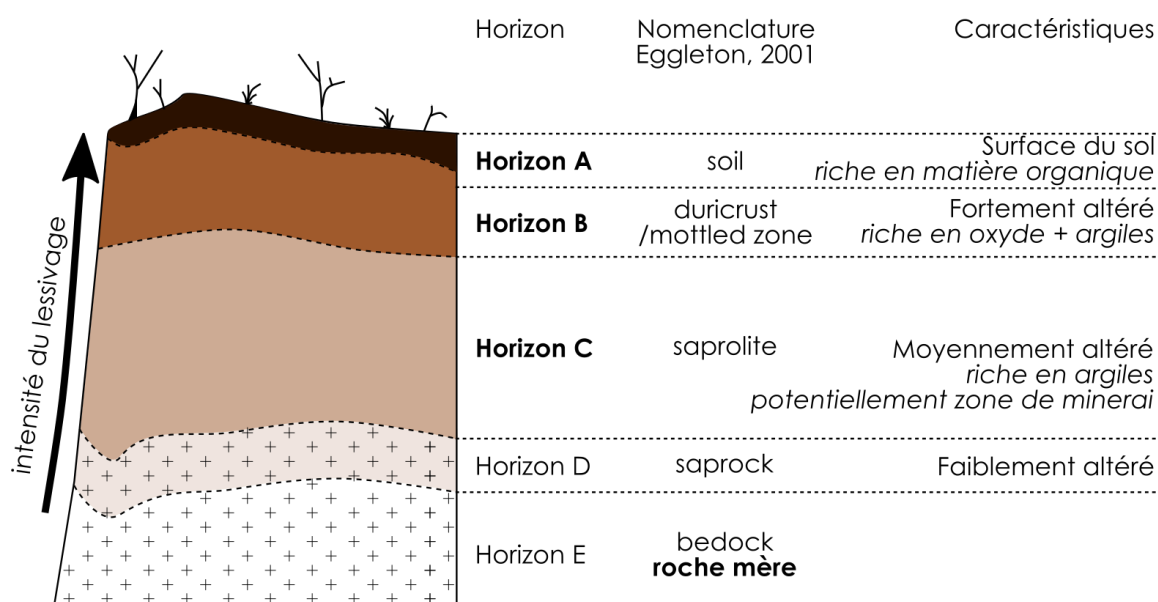


Figure 3.1. Modèle schématique d'un profil latéritique et nomenclatures. Les appellations en gras sont celles utilisées dans cette étude.

Les latérites se développent préférentiellement en climat tropical - subtropical et tempéré chaud et humide, principalement entre les tropiques du Cancer et du Capricorne, en Amérique du Sud, en Afrique de l'Ouest, en Inde et dans une partie de l'Asie. Dans ces régions, la pluviométrie est généralement intense sur une partie de l'année. Le lessivage par les eaux de pluie est fort et favorise l'altération chimique des roches à l'affleurement. Ces sols se caractérisent par leur forte concentration en **oxydes de Fe**, hématite Fe_2O_3 , et **hydroxydes de Fe**, goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, conférant à ces sols leur couleur rouge ou ocre respectivement. La gibbsite, Al_2O_3 , le quartz, SiO_2 et des phyllosilicates principalement du groupe de la kaolinite-halloysite sont présents en réponse à l'altération des silicates dans ces conditions.

En considérant les trois horizons majeurs, A-, B-, C-, l'évolution du régolithe depuis la déstabilisation de la roche mère peut être décrite ainsi (Figure 3.1) :

- À la base de l'horizon C (~ horizon D) le front de lessivage se caractérise par une déstabilisation des phases primaires les plus altérables. La porosité augmente par développement d'un réseau intergranulaire facilitant le passage du fluide. Ces fractures peuvent se remplir partiellement d'argiles et/ou d'oxyhydroxydes.
- Dans l'**horizon C**, les minéraux primaires sensibles à l'altération ne sont plus que sous forme de reliques et partiellement remplacés (feldspaths → kaolinite + séricite, biotite → vermiculite +/- smectite). La texture de la roche mère est encore décelable. Son épaisseur peut varier de 2 à 10m, et jusqu'à 20 m exceptionnellement (Li et al., 2017).
- L'**horizon B** est lessivé sur des épaisseurs de 4 à 10 m. Cet horizon présente des teintes rouge/ocre/orange/blanc en raison de la prépondérance d'agrégat d'oxyhydroxydes de Fe et d'Al. Les phases argileuses peuvent représenter jusqu'à 80% de la composition modale totale. La texture primaire a complètement disparu et les minéraux comme les feldspaths (alcalins et plagioclases) ou la biotite ne sont plus présents. Les minéraux plus résistants (quartz, muscovite) peuvent être partiellement altérés.
- Le haut du profil, l'**horizon A**, est en général peu épais (0 - 1 m), et d'aspect brun en raison de l'accumulation de matière organique agrégée (en supposant une couverture végétale suffisante).

3.2.2 Mobilité et spéciations des REE dans les latérites

3.2.2.1 Paramètres physico-chimiques du sol et mobilité des REE

Les concentrations dans les sols latéritiques sont comprises entre 140 et 6500 ppm, soit 2 à 6 fois plus que les roches mères (Hoshino et al., 2016). Ces concentrations en REE varient avec la profondeur et sont influencées par i) la topographie et le régime hydrologique ; ii) le degré d'altération ; iii) le pH et les conditions redox (spéciation des REE) ; iv) la composition du fluide (mobilité et spéciation des REE). Ces paramètres sont étroitement interdépendants.

Les eaux météoriques sont généralement **acides** et le pH dépend du taux d'altération : entre 4.5 - 6.5 à la surface et 4 et 6 dans les zones les plus altérées en profondeur (Wu et al., 1990; Sanematsu and Watanabe, 2016). Cette acidification résulte de la présence de CO₂ dissous depuis l'atmosphère, de substances organiques (acides humiques et fulviques) et de l'altération des minéraux (e.g. sulfures). La mobilité des REE augmente avec la diminution du pH pour des températures ambiantes (Wood, 1990).

La détermination des conditions **redox** dans le sol est compliquée en raison des effets conjugués du CO₂, de la présence d'acides organiques (Struyk and Sposito, 2001) et des variations du niveau de la nappe d'eau. Avec la profondeur, l'effet oxydatif de l'atmosphère diminue fortement. L'état redox de l'environnement a un effet important sur les métaux à plusieurs valences, comme le Ce. Dans les régolithes, une anomalie positive en Ce est généralement observée dans la partie supérieure du profil à cause de l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) et son immobilisation sous forme d'oxyde, la **cérianite** (Braun et al., 1990). De plus, les oxydes de Fe et Mn ont la capacité d'oxyder le Ce (Bau, 1999), comme démontré par de nombreuses études sur les nodules polymétalliques marins (Takahashi et al., 2000, 2007; Ohta and Kawabe, 2001). L'association spatiale entre cérianite et oxyhydroxydes de Mn et Fe dans les sols (Duzgoren-Aydin and Aydin, 2009; Janots et al., 2015) suggère que des mécanismes similaires peuvent se produire (voir détail dans la section 2.4.2.2).

La mobilité et le transport des REE durant l'altération supergène dépendent aussi de leur mode de complexation dans le fluide. Les ligands les plus communs pour les REE dans ce contexte sont HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, and F⁻ (Wood, 1990; Biddau et al., 2002; Pourret and Davranche, 2013). Les calculs de spéciation montrent que les complexes de sulfates et les ions libres dominent à pH acide tandis que les complexes carbonatés dominent à pH proche du neutre (Wood, 1990). Le transport par complexation aux ions fluorures est efficace seulement pour des eaux concentrées en espèces fluorées. Dans les conditions d'un sol, les prédictions

thermochimiques suggèrent **une plus forte complexation des HREE** aux ligands organiques et inorganiques que les LREE (Cantrell and Byrne, 1987; Pourret et al., 2007; Tang and Johannesson, 2010).

3.2.2.2 Spéciation des REE

Les caractéristiques géochimiques, e.g. enrichissement, anomalies et fractionnement, des REE observées à l'échelle de la roche peuvent trouver leurs origines dans leurs répartitions à l'échelle micrométrique. En effet, la nature des phases porteuses va contraindre fortement la mobilité et le fractionnement des REE.

Dans un profil de sol, les REE sont soit contenues dans des minéraux primaires résistants à l'altération, soit nouvellement précipitées, soit retenues à la surface de certaines phases du sol (i.e. adsorption). Dans la plupart des latérites, la minéralogie **authigénique** (i.e. formée sur place) de REE compte comme la fraction contrôlant le budget en REE (concentration et fractionnement). C'est le cas du régolithe du Mont Weld (Australie), développé sur des roches carbonatites où les REE sont majoritairement retenues dans des phosphates de type monazite, churchite-(Y), florencite-(Ce), rhabdophane-(Ce) et le Ce spécifiquement dans la cérianite (Figure 3.2). La présence de ces minéraux de REE est assez commune dans de nombreuses latérites et sols (Braun et al., 1993, 2018; Aubert et al., 2001; Sanematsu et al., 2011; Berger et al., 2014).

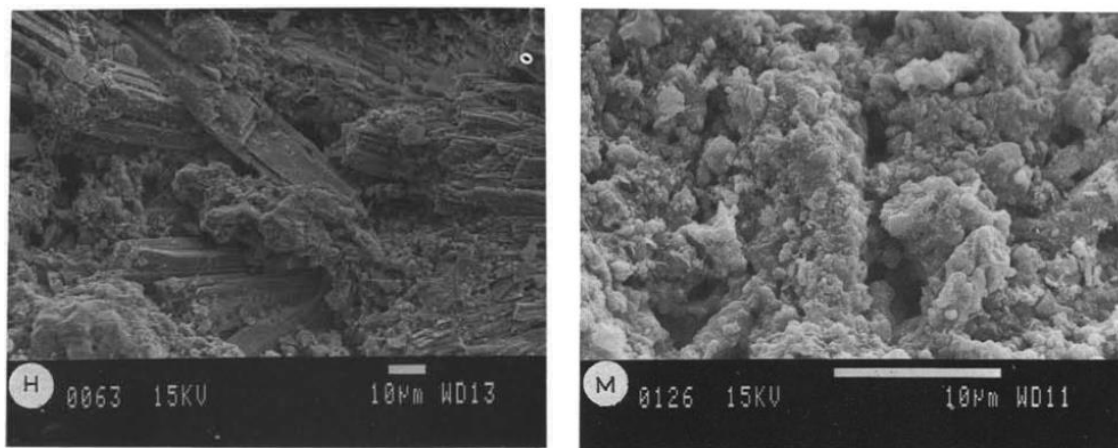


Figure 3.2. Images MEB de prismes de churchite en intercroissance avec des minéraux de cryptomelane (gauche) et microcristaux de cérianite (droite) présents dans la latérite des carbonatites du Mont Weld (Australie). Images issues de Lottermoser, 1990.

Dans le cas des gisements à adsorption ionique, l'adsorption des REE sur les **argiles** est le mécanisme dominant (Figure 3.3 et Bao and Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2013, 2016;

Sanematsu and Kon, 2013). Mais cela n'est pas systématiquement le cas de nombreuses latérites. Dans d'autres sols enrichis en Fe, les REE sont préférentiellement immobilisées à la surface d'oxyhydroxyde de Fe, principalement la **goethite** FeO(OH), l'**hématite** Fe₂O₃ et des **oxydes de Mn** (Braun et al., 2018). Ces oxydes sont aussi susceptibles d'incorporer des REE dans leurs structures cristallines lors de leur précipitation, phénomène dit de co-précipitation (Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2001). De plus, la présence de **substances humiques** dans les sols peut également complexer significativement les REE, voire influencer leur adsorption sur les autres fractions citées précédemment (Davranche et al., 2004, 2005). Il y a donc un effet compétiteur entre précipitation secondaire et adsorption, largement modulé par les paramètres physicochimiques et la composition des sols (Figure 3.3). Les conditions contrôlant la distribution des REE et leurs éventuels enrichissements (e.g. gisements IAD) sont encore mal contraintes (voir parties 2.3 et 2.4). La précipitation de phosphates qui immobilise les REE durant l'altération dépend notamment de la disponibilité en ions phosphates dans la solution. L'apport de ces ligands dans le système provient de la dissolution de phase primaire (apatite) dans la roche mère. Les concentrations en P₂O₅ dans le matériel parent semblent être un facteur important sur la distribution des REE dans les latérites (Sanematsu et al., 2015). Le rôle de la roche mère dans la mobilité supergène des REE est détaillé dans la section suivante.

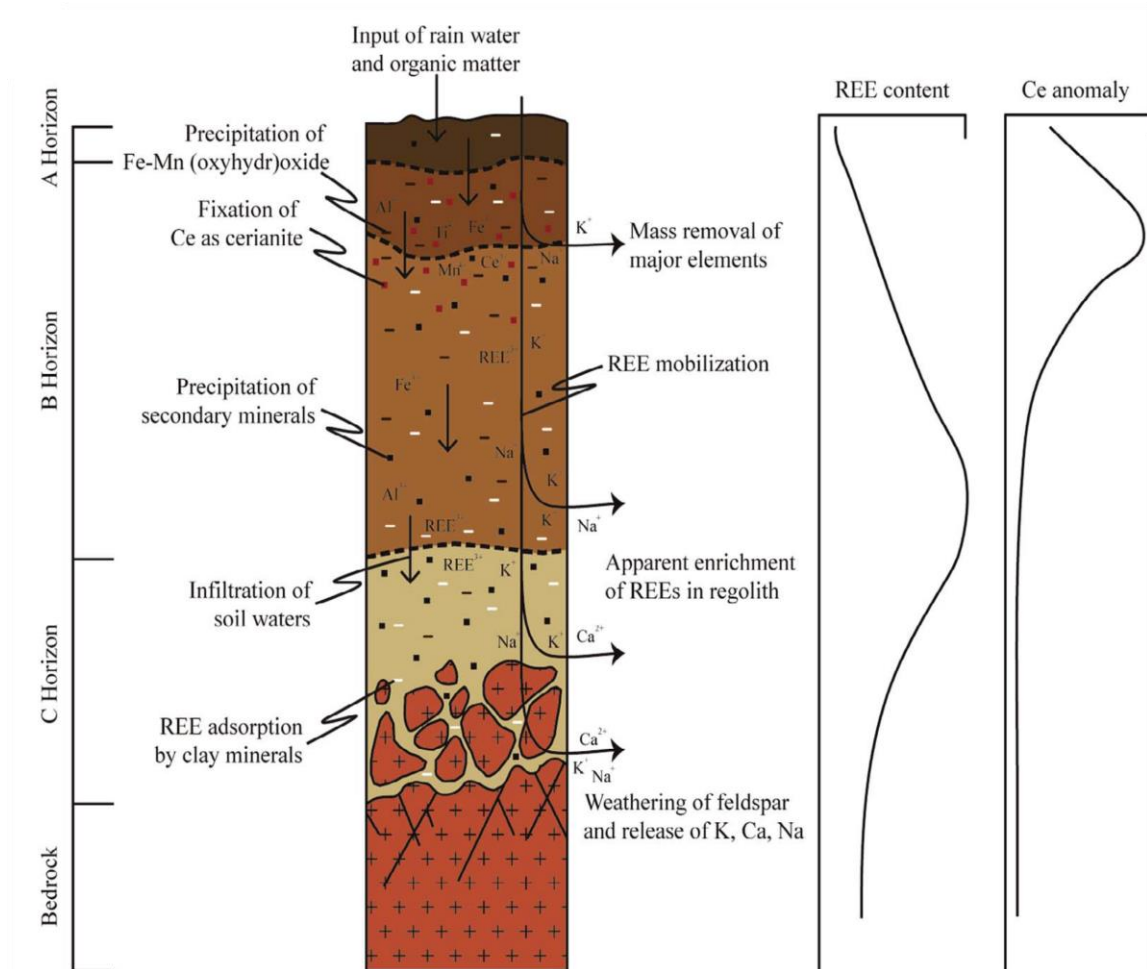


Figure 3.3. Modèle pétrogénétique proposé par Li et al. (2017) pour la formation des dépôts supergènes de REE dans les provinces sud de la Chine. Une tendance générale des concentrations en REE et anomalies de Ce le long du profil est donné à droite.

En milieu supergène, l'oxydation du Ce s'observe par la précipitation de cérianite très peu soluble et très résistante (réduction lente). La cérianite est difficilement quantifiable à l'échelle d'un horizon (DRX), mais observable *in-situ* par techniques MEB, MET, μ XRF (Figure 3.3). Bien que son rôle se base sur des observations micro-environnementales, l'oxyde de Ce est considéré comme un des porteurs majeurs du Ce dans les niveaux oxydés enrichis en REE. Les corrélations spatiales et géochimiques entre Mn, Ce et les anomalies positives en Ce sont nombreuses (Duzgoren-Aydin and Aydin, 2009; Janots et al., 2015; Ram et al., 2019), mais la discrimination entre le rôle exact des oxydes de Fe et de Mn dans les processus oxydatifs du Ce n'est pas contraint (section 2.4.2.2).

3.2.3 Influence de la roche mère et résistivité des minéraux

En général, les concentrations en REE dans les sols dépendent de la nature de la roche mère, telles que granite > sédiments quaternaires > basalte > grès (Hu et al., 2006). Lors du lessivage météorique, la composition initiale de la roche mère (chimie de roche totale) et surtout la distribution primaire des REE sont des paramètres clés sur la spéciation minérale des REE, leur fractionnement et leur enrichissement dans le régolithe associé (e.g. Watanabe et al., 2017). En contexte supergène, la distribution et le fractionnement primaire des REE sont contrôlés par des minéraux accessoires riches en REE, typiquement la monazite, l'allanite et/ou la titanite et la présence de minéraux hydrothermaux secondaires, typiquement des fluorocarbonates (voir chapitre suivant).

L'influence de la géochimie et la minéralogie des REE a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années pour comprendre notamment la formation des dépôts latéritiques à adsorption ionique (IAD) enrichis en HREE (Figure 3.4). Contrairement aux gisements cristallins de types peralcalins, les roches mères des gisements IAD sont des roches granitiques métalumineuses à peralumineuses avec des concentrations en REE comprises entre 150 et 400 ppm typiques de la croûte continentale (Murakami and Ishihara, 2008). Les sols type IAD enrichi en HREE sont issus de granites à biotite et/ou muscovite ($\text{SiO}_2 \sim 75\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 0.02\%$) lors d'une plus grande différenciation magmatique (Hoshino et al., 2016).

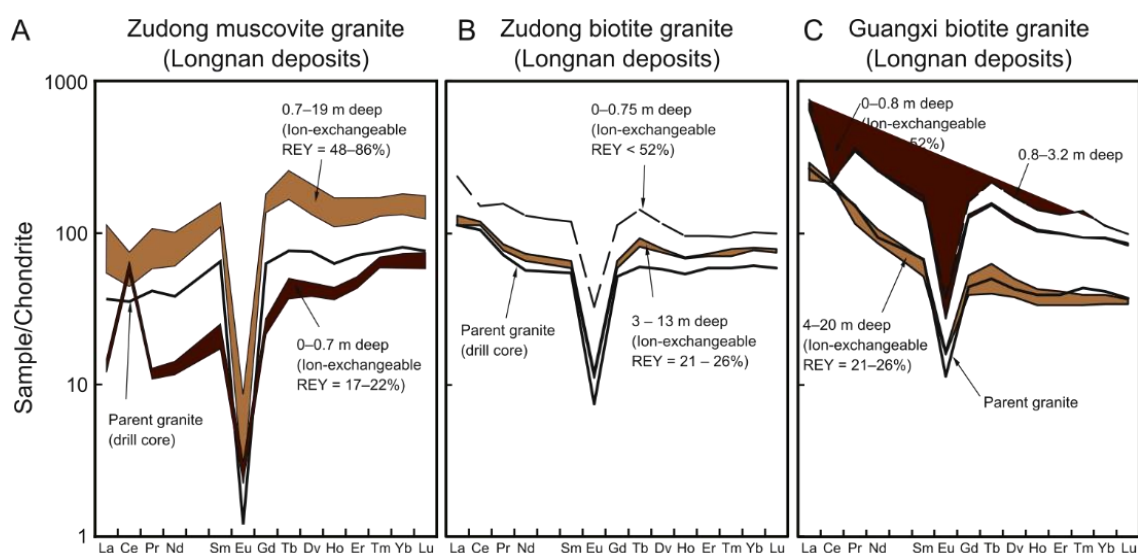


Figure 3.4. Spectres REE normalisés aux chondrites de gisements IAD de la région de Longnan en Chine et les granites parents respectifs. (A) Granite à muscovite (Zudong) ; (B) granite à biotite (Zudong) ; (C) granite à biotite (Guangxi). Modifié d'après Hoshino et al. (2016).

3.2.4 La méthode des extractions séquentielles

3.2.4.1 Principe de la procédure

Dans les systèmes rocheux (roche indurée et profils d'altération), la distribution des REE contenues dans les minéraux accessoires est accessible par investigation microscopique (optique et électronique). Les techniques spectroscopiques utilisant le rayonnement Synchrotron permettent de caractériser l'environnement atomique d'un élément afin de connaître sa spéciation dans le solide (XANES, EXAF, μ XRF). Bien qu'il s'agisse d'un outil puissant, cette approche est logistiquement coûteuse et les analyses sont effectuées individuellement pour chaque élément.

Une approche alternative pour caractériser la fraction de REE adsorbée dans les sols et des éventuels fractionnements entre REE est l'utilisation des techniques d'**extractions séquentielles**, ou **SEP** (*sequential extraction procedure*). Le principe est simple : un même échantillon est soumis à plusieurs attaques chimiques successives afin de dissoudre ou désorber spécifiquement certaines fractions cibles. Les éléments liés intimement à cette fraction, soit en adsorption, soit intégrés dans leur structure cristalline, sont donc extraits dans la solution de lessivage (Figure 3.5). Dans le cas spécifique de l'adsorption à faibles liaisons (physisorption), la réaction ne dissout pas la phase hôte (argiles) mais solubilise les cations par simple échange ionique.

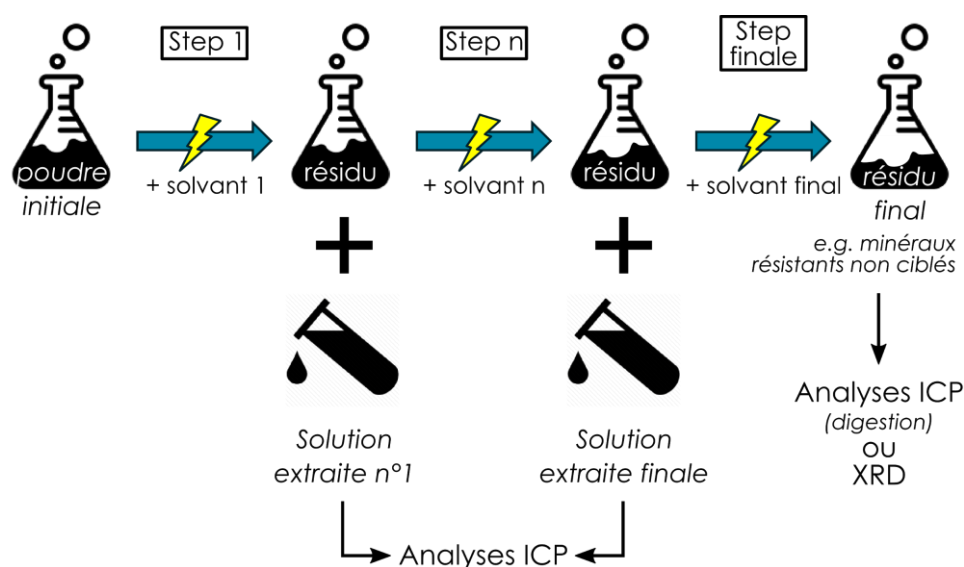


Figure 3.5. Représentation schématique du processus d'extraction séquentielle.

Les solvants utilisés à chaque étape sont donc choisis en fonction des fractions ciblées, déterminées en amont par l'étude de l'échantillon. Le Tableau 3.1 présente une liste des différents réactifs couramment utilisés. Les principes de chaque réaction sont détaillés dans les compilations de Filgueiras et al. (2002) et Hass and Fine (2010).

Tableau 3.1. Aperçu des solvants les plus communs utilisés pour les procédures d'extraction séquentielle.

	Fraction cible	Solvants	Formule
↑ Mobilité des métaux dans l'environnement ↓ Force du solvant	Echangeable		
		Chlorure de magnésium	MgCl ₂
		Chlorure de calcium	CaCl ₂
		Acétate d'ammonium	NH ₄ OAc
		Nitrate de potassium	KNO ₃
		Nitrate de calcium / magnésium	Ca(NO ₃) ₂ / Mg(NO ₃) ₂
	Facilement oxydable <i>matière organique</i>		
		Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂
		Pyrophosphate de sodium	Na ₄ P ₂ O ₇
		Hydroxyde de sodium	NaOH
	Soluble dans l'acide <i>Carbonates</i>		
		Acide acétique	HOAc
		Acétate de sodium	NaOAc
		EDTA	[CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂] ₂
	Facilement, modérément et faiblement réductible <i>Oxydes de Mn, de Fe amorphes et cristallisés</i>		
		Dithionite de sodium + citrate	Na ₂ S ₂ O ₄ + C ₆ H ₈ O ₇
		Hydroxylamine hydrochloride	NH ₂ OH·HCl
		Ammonium oxalate	NH ₄ Ox
Oxydable <i>Oxydes et sulfides</i>			
	Acide nitrique	HNO ₃	

Notes: Ac pour acétate (CH₃CO). Les solvants utilisés pour les oxydes de fer cristallisés dissolvent également les oxydes amorphes et les oxydes de Mn et ces fractions sont séparées dans les protocoles par des concentrations ou des temps de réaction croissants. L'hydroxylamine hydrochloride est souvent additionnée d'autres solvants : HOAc, acide ascorbique. Les concentrations des solvants, le pH ou les temps d'agitation ne sont pas indiqués car dépendent des études, des échantillons et des regroupements de fractions. Le résidu final est digéré par des acides forts.

3.2.4.2 Principaux écueils à l'utilisation des SEP

Défaut de sélectivité

Une des principales remises en cause des protocoles d'extractions séquentielles est l'absence de sélectivité des solvants (Wright et al., 2003). En effet, d'autres phases constitutives du sol peuvent se dissoudre lors des attaques alors qu'elles n'étaient pas visées. C'est pourquoi il est parfois conseillé de différencier les fractions étudiées par mécanisme réactionnel et non par la minéralogie (Tableau 3.1). Cependant, une étude approfondie de l'échantillon permet de mieux contraindre les phases réactives.

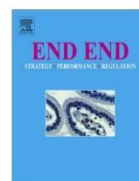
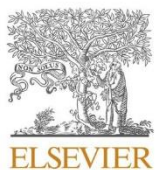
Défaut de réactivité

Pour une attaque donnée, une absence de réactivité de la phase cible peut conduire à un recouvrement partiel des métaux dont on cherche à connaître la spéciation. Ces défauts de réactivité dépendent notamment beaucoup du ratio solides/fluides utilisé à chaque étape et de l'ordre des séquences (Kim and Fergusson, 1991).

Changement de spéciation et ré-adsorption

Un autre problème soupçonné lors de l'utilisation de cette technique est la possible réadsorption ou re-précipitation des métaux d'intérêts lors de leur solubilisation (Sholkovitz, 1989). Cependant, diverses études ont investi ce problème par suivi radiochimique et ont montré que ce phénomène était moins important qu'initialement suspecté (Filgueiras et al., 2002). De plus, l'addition d'agents chélateurs (acétate d'ammonium) réduit la possibilité de changement de spéciation des cations en solutions.

3.3 Article : évaluation de la sélectivité d'une
procédure d'extraction séquentielle appliquée
à la spéciation des REE dans un profil
latéritique (Madagascar)



Evaluation of selectivity of sequential extraction procedure applied to REE speciation in laterite

Axel Denys^{a,*}, Emilie Janots^{a,*}, Anne-Line Auzende^a, Martine Lanson^a, Nathaniel Findling^a, Nicolas Trcera^b

^a Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSSTAR, ISTERre, 38000 Grenoble, France

^b Synchrotron SOLEIL, l'Orme des merisiers, Saint Aubin BP48, 91192, Gif-sur-Yvette cedex, France

ARTICLE INFO

Editor: K Johannesson

Keywords:

Rare Earth Element (REE)
Cerium
Speciation
Sequential extraction procedure (SEP)
Laterite

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) speciation in laterites are commonly estimated from sequential extraction procedure (SEP). In this study, the selectivity of a 5-steps SEP protocol was evaluated on individual synthetic Ce-material and applied to a well-characterized lateritic profile developing over a granite bedrock (Madagascar). The synthetic Ce-materials are representative of laterite minerals: Ce-doped oxyhydroxides and kaolinite, cerianite, Ce-rhabdophane and Ce-bastnäsité. The morphology, specific surface area, Ce sorption concentrations were thoroughly characterized prior to SEP. X-Ray absorption spectroscopy on synthetic material indicates that Ce(III) dominates apart for cerianite and Mn-oxide. The evaluation of the 5-steps SEP scheme shows that reagent selectivity is generally good, but the use of hydroxylamine hydrochloride is strongly discouraged. First, distinction between Ce sorbed at the surface of Mn- and amorphous or crystalline Fe-oxyhydroxides remains ambiguous. Second, Ce-rhabdophane (phosphate) and Ce-bastnäsité (carbonate) dissolve partially with this reagent. These experimental results combined with previous mineralogical and geochemical characterization were fundamental to interpret SEP results in the laterite profile from Madagascar. In the three laterite samples from the A-, B- and C-horizons, it is proposed that REE mainly distribute in authigenic phosphates and Fe- and (Mn-) oxyhydroxides. In the oxidized B-horizon, there is a significant LREE/HREE and Ce(IV)/Ce(III) fractionation between laterite minerals. While LREE-Ce is mainly concentrated in phosphates (alunite-jarosite supergroup), it is proposed that HREE and Ce(IV) uptake is dominated by oxyhydroxides. In the A- and C-horizons, the LREE and HREE speciations are similar, indicating no significant LREE/HREE fractionation in laterite minerals and organic matter. In all horizons, the REE ion exchangeable is negligible, although kaolinite is a main mineral of the A- and B-horizons.

1. Introduction

Rare Earth Elements (REE) are critical metals for the industry (e.g. Goodenough et al., 2017). They are represented by elements from the lanthanide group and Yttrium. Although sometimes associated to this group, Sc generally distributes differently from REE in minerals from crustal rocks (Chassé et al., 2017). Based on progressive ionic radius change, REE are separated into two groups: the Light REE (LREE: La to Eu) and Heavy REE (HREE: Gd to Lu). The HREE are the most valuable economically. Yttrium is considered as HREE, with an ionic radius close to Ho (Pack et al., 2007). Mobilization, distribution and fractionation of REE is actively investigated in weathering profiles for different purposes including the REE cycle in environmental conditions (Öhlander et al.,

1996; Land et al., 1999; Braun et al., 1990, 2017, 2018); as paleoredox indicator (Shields and Stille, 2001; Nakada et al., 2013; Ichimura et al., 2020); characterization of pedogenetic processes (Laveuf and Cornu, 2009), evaluation of REE harmfulness as emerging pollutant (Gwenzi et al., 2018) and the understanding of REE mineralization in laterites (Murakami and Ishihara, 2008; Sanematsu et al., 2013; Estrade et al., 2019).

Sequential extraction procedure (SEP) is a powerful method widely used to determine the REE speciation and fractionation in soils (Öhlander et al., 1996; Land et al., 1999; Bao and Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2009, 2011, 2016; Imai et al., 2013; Chassé et al., 2017; Estrade et al., 2019; Li et al., 2019). This technique consists to extract metals scavenged in different mineral by a sequence of chemical

* Corresponding authors.

E-mail addresses: axel.denys@univ-grenoble-alpes.fr (A. Denys), emilie.janots@univ-grenoble-alpes.fr (E. Janots).

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119954>

Received 25 July 2020; Received in revised form 21 October 2020; Accepted 21 October 2020

Available online 23 October 2020

0009-2541/© 2020 Published by Elsevier B.V.

leaching in solutions with increasing strength. Protocols vary considerably concerning the solvent type and concentration, the solid/liquid ratio, the number of steps, or the extraction sequence (see references in Filgueiras et al., 2002). For most of them, they basically follow standard SEP based on the Tessier's scheme (Tessier et al., 1979) or the BCR method (Rauret et al., 1999), but with optimization depending on the sample type and metal of interest (Zimmerman and Weindorf, 2010). Unfortunately, lack of selectivity, partial recovery or metals re-adsorption/re-precipitation are pitfalls commonly documented, as shown for instance for Cd (Kim and Fergusson, 1991) or Se (Wright et al., 2003). Effectiveness of SEP was previously assessed for REE by Sholkovitz (1989), Rao et al. (2010) and Mittermüller et al. (2016). In carbonate sediments (Sholkovitz, 1989), experiments with different common leaching solutions show that reagents appear non-selective with possible re-adsorption issues. In contrast, Rao et al. (2010) and Mittermüller et al. (2016) conclude of a good SEP effectiveness based on optimized BCR procedures on soil samples and mine tailing materials. To our knowledge, the nonselectivity of common reagents to extract REE sorbed or incorporated by phases other than those targeted by SEP was never addressed.

The aim of this study is to evaluate the efficiency of a 5-steps SEP to determine REE speciation and fractionation in laterites. Commonly, REE in weathered profile distribute between clays (Bao and Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2009, 2013; Fu et al., 2019), Fe and Mn oxyhydroxides (Land et al., 1999; Duzgoren-Aydin and Aydin, 2009; Braun et al., 2018), organic matter (Ma et al., 2007; Davranche et al., 2008) and accessory minerals (Aubert et al., 2001; Murakami and Ishihara, 2008; Braun et al., 2018). Here, the selectivity of the Mn- and Fe-oxyhydroxides and REE-accessory minerals during SEP was addressed through experiments on synthetic Ce-material. Then, SEP was applied to a lateritic weathered profile from Madagascar (Berger et al., 2008), where REE-mineralogy and geochemistry (Berger et al., 2014) and Ce oxidation states (Janots et al., 2015) were already characterized, but REE speciation between the different laterite minerals (clay, oxides, accessory minerals), and more specially the HREE distribution, remain unevaluated.

The SEP scheme used in this study implies conventional reagents but in an original sequence for distinguishing Mn-oxides from amorphous and well-crystallized Fe-oxyhydroxides (Aubert et al., 2004; Imai et al., 2013). Usually, SEP scheme for REE-speciation studies in soils and laterite do not distinguish between Mn- and Fe-oxyhydroxide fraction (Land et al., 1999; Wang et al., 2001; Braun et al., 2018) or between amorphous and well crystallized Fe-oxyhydroxides (Sanematsu et al., 2011; Mihajlovic et al., 2014). For the experiment on single synthetic phases, Ce was chosen to be representative of the REE. Cerium is the most abundant REE and generally dominates the REE budget in laterites. It has two valences and can behave similarly to other LREE as Ce(III) or be fractionated as Ce(IV) under oxidized conditions in laterite minerals, as cerianite and oxyhydroxides (Braun et al., 1990; Janots et al., 2015). In this study, Ce oxidation states were thus determined for the synthetic Ce-material by X-Ray absorption prior to SEP (Janots et al., 2015). Possible selectivity pitfalls deduced from synthetic Ce-material provide precious insights to interpret SEP results in laterites. Confronted with previous geochemical and mineralogical results, the new SEP data on the Madagascar laterite are thus discussed in terms of REE speciation and fractionation.

2. Material

2.1. Synthetic Ce-material

In this study, synthetic Ce-phases representative of laterite minerals were prepared before to SEP by doping experiments and phase synthesis. We used synthetic goethite (α -FeOOH; Montes-Hernandez et al., 2011), δ -MnO₂ (vernadite) synthesized following the protocol of Villalobos et al. (2003a), kaolinite reference KGa-1B (Pruett, 1993), and

commercial reagents for hematite (J. M. Chemicals Ltd. Specpure, Ref: JMC 850), gibbsite (Merck; Ref. 1.01093) and cerianite (Rhône-Poulenc dech 472,088, lot: 80135). The Ce-analogous of rhabdophane (CePO₄·0.6H₂O) and bastnäsité (CeCO₃F) were synthesized using the protocols from Lucas et al. (2004) and Janka and Schleid (2009), respectively.

Goethite, δ -MnO₂, kaolinite, hematite and gibbsite, were doped in Ce using batch equilibrium method adapted from the protocol of Silvester et al. (1997). These products will be further referred as Ce-doped phases. First, 1.5 g of the material was diluted in 150 mL of ultrapure water, previously boiled and degassed with argon, and then stirred under ultrawaves for 30 min maximum. Thus, 300 mL of ultrapure water, freshly boiled and degassed, with the mineral suspension (3.75 g.L⁻¹) and 3.8 g of NaNO₃ (0.1 M) were placed in a jacketed glass reactor thermostated to 20 °C at pH 5 (adjusted with HNO₃ 0.1 mol.L⁻¹) to equilibrate over one night. Cerium(III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O 238,538-100G ALDRICH chemistry) was added dropwise with a speed of 2 mL.min⁻¹, such as to reach a Ce concentration of 2000 mg per kg of solid phase. The pH was constantly adjusted at pH = 5, with NaOH. After equilibrating during 24 h, the solution was centrifuged (13,500 G), and filtered at 0.2 μ m and dried. It is noteworthy that two doping-experiments were done for goethite because we run out of material after the first set of G1 SEP experiment.

2.2. Natural samples: madagascar lateritic profile

The natural samples come from a lateritic profile from the Highlands of central Madagascar. The profile results from the weathering of a tonalitic bedrock (554 ± 1 Ma, Kröner, 2000) under tropical conditions. The parent rock is formed by quartz, feldspar, biotite, and hornblende with magnetite-ilmenite, zircons and apatite as main accessory minerals. Primary REE-mineralogy is mainly made of allanite and chevkinite with late hydrothermal alteration represented by bastnäsité (REE-carbonate) and monazite (Berger et al., 2008). The REE whole-rock content is estimated at 363 ppm, with 50% of Ce, and typical chondrite-normalized REE-pattern with a decreasing slope and a minor positive Ce-anomaly (Ce/Ce* = 1.45; Berger et al., 2014). From bottom to top, the profile can be divided into three C-, B- and A-horizons, corresponding to saprolite, ferruginous zone and soil, based on the whole-rock texture, mineralogy and geochemistry (Eggleton, 2001). The origin of the profile and REE-mass transfer is considered as autochthonous in regard of the flat topography and the Nd-isotopy (Berger et al., 2014).

Evolution of the mineralogy, composition and microstructure of REE-minerals along the profile was described in Berger et al. (2014), based on observations in BSE images and electron probe microanalyses. The C-horizon is the less altered and bedrock mineralogy is still abundant. An important cracks network, filled by clays and oxyhydroxide, affects the primary texture. Primary REE-minerals have been replaced by REE-phosphates of the rhabdophane group that precipitate in the cracks network. In the B-horizon, the magmatic texture is no longer preserved and the secondary minerals attest of precipitation under oxidizing conditions. Primary minerals of quartz, magnetite-ilmenite appear as relict in nodule made by a clay and oxyhydroxides matrix. Identified REE-minerals correspond to REE-rich Al-phosphates of the alunite supergroup and cerianite. Cerianite is preferentially found in association with Mn- and Fe-oxyhydroxides (Janots et al., 2015). The upper A-horizon is composed of weathering resistant minerals embedded in homogeneous fine-grained matrix of clay-minerals and oxyhydroxides. The REE-minerals are phosphates of the alunite supergroup.

In terms of REE geochemistry, mass transfer calculations indicate that REE are transferred from the A-horizon and accumulate in the B-horizon to reach concentrations (2200 ppm) similar to those of ion-adsorption type deposits (Sanematsu et al., 2013; Li et al., 2019). While minor preferential leaching of HREE over LREE is observed in the

A-horizon (Braun et al., 1990; Laveuf and Cornu, 2009; Sanematsu et al., 2011; Berger et al., 2014) no significant enrichment in HREE relative to LREE is observed in the B-horizon. Cerium is the most abundant REE and occurs mainly in its trivalent oxidation state in A- and C-horizons, while it is oxidized in tetravalent form in the B-horizon (Janots et al., 2015).

For this study, we investigated one sample for each of the three weathering horizons (MAB9-3; MAB9-4; MAB9-7). They correspond to fragments or powder of the samples previously described in Berger et al. (2014) and Janots et al. (2015).

3. Method and characterization

3.1. Mineral characterization

Mineral determination in synthetic and natural samples were characterized by X Ray Diffraction (XRD). Samples were ground using a McCrone micronizing mill, oven-dried and prepared as a randomly oriented mount. The XRD patterns were recorded with a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a SolXE Si(Li) solid state detector from Baltic Scientific Instruments using CuK α 1 + 2 radiation. Intensities were recorded at 0.026° 2-theta step intervals from 5 to 90° (10 s counting time per step). Eva Bruker software associated with ICCD pdf database was used first to determine the mineralogy. Mineral assemblages were determined by Rietveld refinement with Profex/BGMN software. Refinement quality is given by the good Rp factor of 8–10%, which quantifies the difference between observed and refined points, calculated point after point.

Transmitted electron microscopy (TEM) was used to characterize material homogeneity and grain morphologies. For that purpose, samples were gently grounded in an agate mortar and ultrasonicated in an ethanol solution. A drop of the solution was then deposited on a carbon-coated copper grid. TEM images were obtained using a high resolution analytical TEM JEOL JEM-2010 with a LaB6 source (CinaM, Marseille, France), at 200 kV and a point-to-point resolution of 1,9 Å.

Specific surface area (ssa) measurements were performed using Belsorp-Max (Bel Japan) volumetric gas sorption instrument. Samples were initially outgassed at 80 °C (hematite, δ -MnO $_2$), 90 °C (goethite), 110 °C (gibbsite) or 150 °C (kaolinite, hematite) for 12 h under vacuum. The specific surface area for 120–1300 mg of powdered samples was estimated from the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation in the $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.25$ interval of relative pressure and using 16.2 Å 2 for cross-sectional area of molecular N $_2$.

Cerium oxidation state in Ce-phases was determined from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) at the Ce L $_{III}$ -edge. The XANES spectra were collected in fluorescence mode on the LUCIA beamline at SOLEIL synchrotron (France), operating with an electron energy of 2.75 GeV and a current of the machine at 430 mA. The setup of the beamline and the parameters of the XANES spectra are identical to that detailed in Janots et al. (2015) using a double crystal monochromator Si(111). Ce-doped phases and Ce reference materials, Ce(IV) (SO $_4$) $_2$ and Ce(III)(NO $_3$) $_3 \cdot 6H_2O$ diluted at 1% Ce with cellulose, were prepared as 5 mm pellets. The XANES spectra were processed with ATHENA software: Ce oxidation state of Ce-doped phases was determined through linear combination fitting using reference material spectra. No XANES data was obtained on Ce-bastnäsité because its synthesis postdates XANES acquisition session (Janots et al., 2015).

3.2. Composition of experimental products

Composition of experimental products (fluid and solid) were analyzed at AcmeLabs (bureau Veritas, Vancouver, Canada) using ICP with mass spectrometry (MS) techniques. The compositions of solutions (Ce, Fe, Mn, Al, Si, P) obtained from SEP applied on synthetic phases

were independently determined by ICP atomic emission spectrometry (AES) at ISTERRE (Grenoble, France). The Fe and Mn concentrations in solutions from the SEP applied to natural samples were also measured by ICP-AES. The ICP-AES results are in good agreement with those obtained by ICP-MS (AcmeLab).

3.3. Sequential extraction procedure (SEP)

Samples were dried at 60 °C in the oven for 48 h and then placed in the desiccator prior to SEP. Between each step, the solution was separated from the solid residue by centrifugation at 3000 rpm for 30 min. The supernatant solution is then filtered through a 0.22 μ m cellulose acetate filter. Filters were rinsed with pure water, dried and weighed to evaluate the mass loss during centrifugation and filtration. The recovered solution was acidified with HNO $_3$ 1 M and stored at 4 °C prior to further analyses. The protocol used in this study is inspired from the review of Gleyzes et al. (2002) consisting in a 5 steps sequential extraction. The SEP were run for different masses of starting solid material depending on material availability and reactivity. In natural samples, a mass around 500 mg of solid sample was used, that is typical of SEP protocols. For synthetic material, a first set of experiments was realized with a solid/solvent ratio relatively similar to that used for natural samples. The initial masses were 250 mg of δ -MnO $_2$ (M1), 250 mg of hematite (H1) and 125 mg of goethite (G1). Limited dissolution using this solid/solvent ratio led to a second set of experiments with lower solid/solvent ratio, by fixing initial masses at 40 mg for all synthetic samples. The sequence of extraction steps are presented below with reactant volumes used for natural samples. The reactant volumes were divided by two for all the SEP experiments on synthetic material.

- **Step 1: ion-exchangeable fraction.** The solid initial sample was treated with 30 mL of 1 M ammonium acetate (NH $_4$ OAc) at neutral pH, for 2 h under continuous agitation (Gupta and Chen, 1975; Castilho and Rix, 1993; Ure, 1996).
- **Step 2: Mn-oxides.** To the residue of step 1 was added 30 mL of 0.1 M hydroxylamine hydrochloride (HaH, NH $_2$ OH,HCl) in 0.01 M HNO $_3$. The mixture was stirred for around only 10 min to minimize the Fe-oxide dissolution (Chao, 1972; Miller et al., 1986; Gleyzes et al., 2002).
- **Step 3: organic fraction (fulvic acid/humic acid).** The residue of step 2 was mixed with 40 mL of 0.1 M sodium pyrophosphate (Na $_4$ P $_2$ O $_7$), at pH 10, and agitated for 2 h (Gleyzes et al., 2002; Hass and Fine, 2010).
- **Step 4: amorphous Fe-oxyhydroxides.** The step 3 residue was then treated with 40 mL of solution containing 0.25 M HaH and 0.25 M HCl for 30 min at 50 °C (Chao and Zhou, 1983).
- **Step 5: crystallized Fe-oxyhydroxides.** Finally, we use 40 mL of 0.3 M sodium citrate (C $_6$ H $_5$ Na $_3$ O $_4 \cdot 2H_2O$), with 4 mL of 1 M sodium bicarbonate (NaHCO $_3$) and 1 g of sodium dithionite to digest the step 4 residue. The mixture was heated at 80 °C in a bain-marie and constantly agitated during the first minute, and every 5 min during 15 min (Mehra and Jackson, 1960). The treatment was repeated two times to ensure full dissolution.

In comparison to natural samples, an extraction of water-soluble fraction was also performed for the synthetic phases (referred step 0). Experimentally, pure water was added to the initial samples and agitated for 1 h. The extracted solution was separated by centrifugation during 45 min at 4000 rpm and with decantation over one day.

All experiments were duplicated. Element concentrations of extracted solutions are coherent, and average concentrations of the two duplicates for the experiments onto synthetic phases and one Madagascar duplicate analyzed outside our laboratory.

4. Results

4.1. Synthetic Ce-phases

4.1.1. Ce-doped phases

Synthetic δ -MnO₂ is formed by nanometric aggregates of ultrathin sheets (Fig. 1a). They are distinguishable on the edges where the morphology is typically wrinkled, with high specific area of 128 m².g⁻¹ (Table 1). The concentration of adsorbed Ce onto δ -MnO₂ is about 1980 ppm (Table 1). XANES spectra, with dominant peaks at 5731 eV and 5740 eV indicate for Ce(IV) representing 80% of total Ce (Fig. 2, Table 1). Two sets of SEP experiments were done for δ -MnO₂. In the M1 experiment, at high solid/solvent ratio, only 38% of the Mn is recovered

at step 2 expected to dissolve the Mn-oxides (Fig. 3a). Other 4% and 38% are extracted at steps 3 and 4. No Ce is extracted at step 2, but all Ce is extracted at step 4. In order to understand the processes involved at step 2, the M1 experiment was reconducted only at step 2 in the same conditions, and we analyzed the residue by XRD and TEM. The TEM image (Fig. 1b) shows a new nanocrystalline phase with a typical cubic morphology, identified as hausmannite (Mn₃O₄) with XRD. This means that step 2 led to a phase transition of δ -MnO₂ into hausmannite at high solid/solvent ratio. In a second set of experiments (M2), the solid/solvent ratio was lowered by around 6, and dissolution of the synthetic δ -MnO₂ is complete at step 2 (Fig. 3a and Table 2). Concerning the Ce, 98% of the Ce is recovered at step 2, as expected (Fig. 3a).

The synthetic goethite is mainly composed of well crystallized acicular

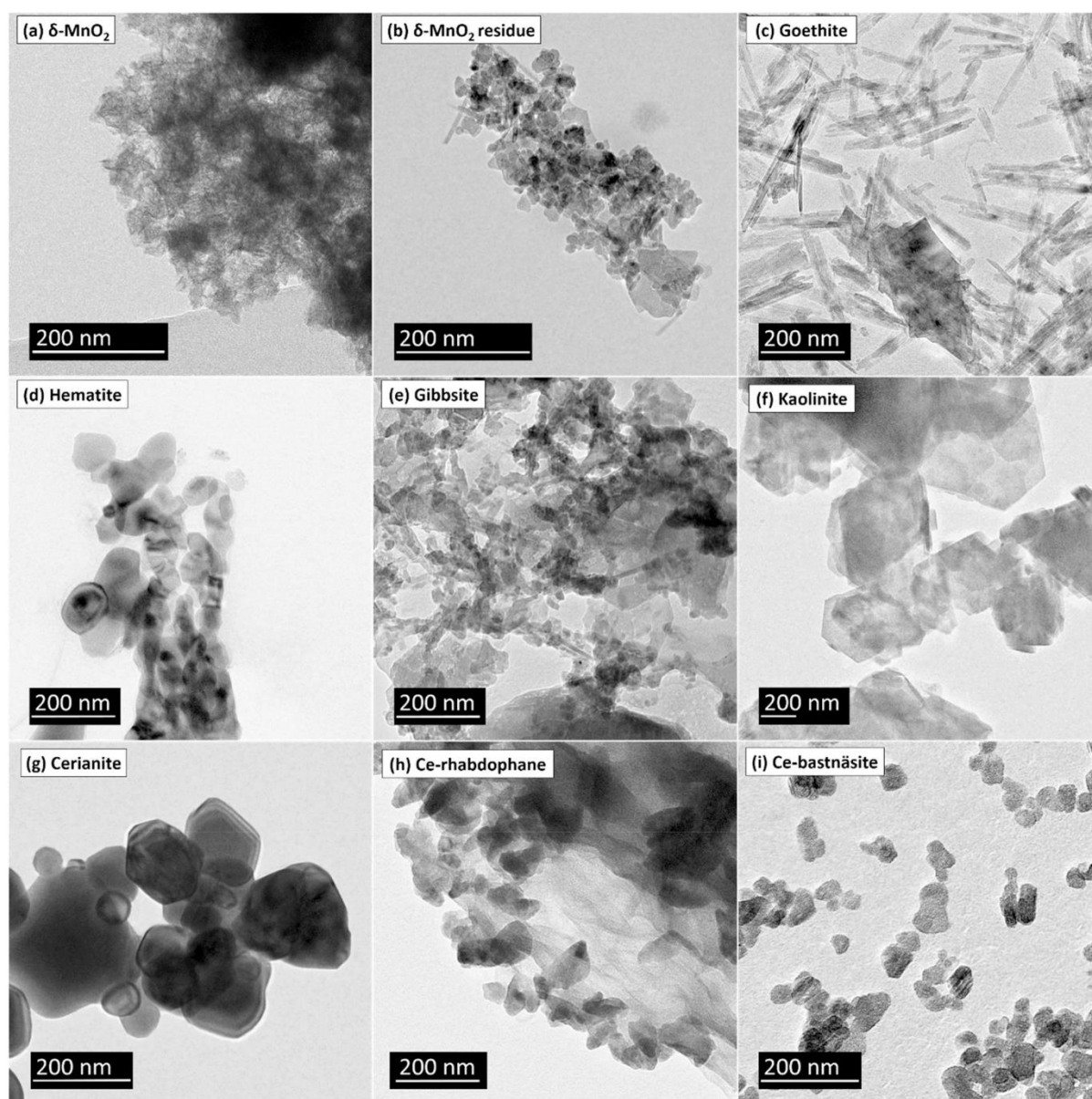


Fig. 1. TEM micrographs of the synthetic-material: (a) nanometric aggregates of ultrathin sheets of δ -MnO₂ particles, (b) Hausmannite forms in M1 experiment, (c) acicular goethite, (d) hematite, (e) gibbsite, (f) hexagonal kaolinite sheets stacking, (g) cerianite, (h) Ce-rhabdophane and (i) Ce-bastnäsite.

Table 1
Ce-sorption results of Ce-doped phases and Ce(IV)/Ce_{total} ratio determined by XANES ($\pm 5\%$) for synthetic Ce-phases.

Phase	Label	N ₂	Ce-	Ce sorbed/	Ce(IV)/
		ssa ^a	sorbed	ssa	Ce
		m ² .g ⁻¹	ppm	μg.m ⁻²	(%)
Goethite-1	G1	n.d.	500	n.d.	6.4
Goethite-2	G2	107	230	2	–
Hematite	H1	2	11	5	52
δ-MnO ₂	M1 + M2	128	1980	15	81
Gibbsite		< 1	2.5	< 2	–
Kaolinite		12	295	25	44
Cerianite					82
Ce-rhabdophane					6.8
Ce-bastnäsite					N.A.

^a ssa specific surface area.

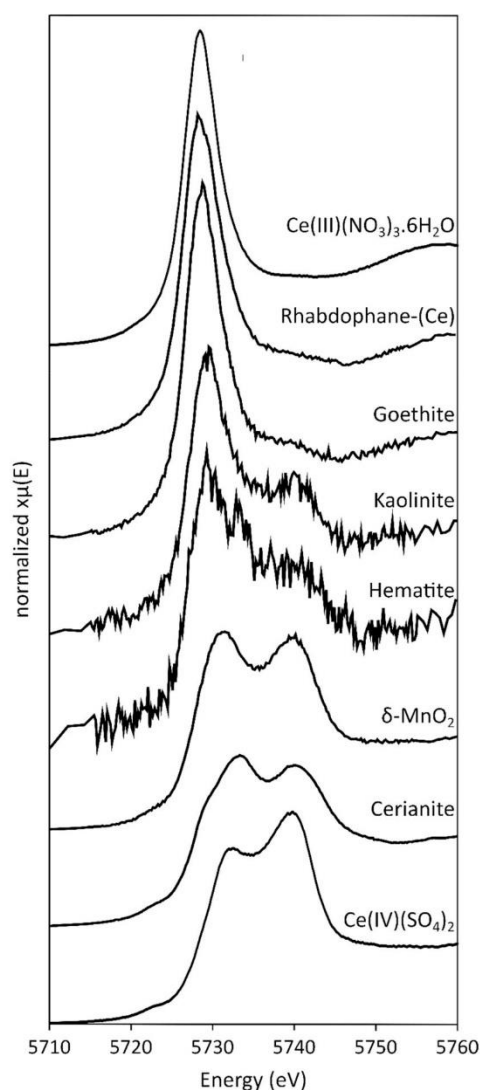


Fig. 2. Normalized XANES spectra at Ce L_{III}-edge of the synthetic Ce-material. Standard materials of Ce(IV)(SO₄)₂ and Ce(III)(NO₃)₃·6H₂O were used to fit XANES spectra and estimate Ce oxidation states before SEP.

needles with a crystal length in the range of 30 to 300 nm and a constant width of around 60 nm (Fig. 1c), for a specific surface area of 107 m².g⁻¹. Scarce and isolated globular particles of hematite (50 μm) in the grain-mass have been identified under MET and confirmed with DRX analyses, as already described in the synthesis reference (Montes-Hernandez et al., 2011). The two identical doping experiments (G1 and G2) give distinct Ce concentrations of 500 and 230 ppm in the initial Ce-doped goethite (Table 1), attesting of possible Ce concentrations heterogeneity in the initial material. XANES spectrum (Fig. 2) obtained on G1 shows an exclusive absorption of Ce(III). As for synthetic δ-MnO₂, two sets of SEP experiments were done for goethite. For the G1 experiment, there is insignificant dissolution until step 5, at which sample G1 dissolved only partially (less than 20% of Fe recovery). Cerium is leached at steps 0 (19%), 2 (27%), 4 (16%) and 5 (17%), to reach a total of 80% close to a full recovery (Fig. 3b). In the experiment with lower solid/solvent ratio (G2), goethite was completely dissolved at step 5. As in G1, Ce extraction occurs at steps 0 (25%), 2 (70%) and 4 (46%), for a total of 140% recovery based on an initial Ce concentration of 230 ppm. This high recovery rate is attributed to initial Ce heterogeneity, possibly correlated to the large variability of the surface area and possible hematite presence.

Hematite consists of well crystallized ovoid grains, ranging from 20 to 100 nm in diameter (Fig. 1d). The Ce-concentration is low at 10.6 ppm for a specific surface of 2 m².g⁻¹ (Table 1). The poor quality XANES spectrum (Fig. 2) for hematite shows a low signal to noise ratio because of the low Ce content but suggests around 50% of Ce(IV) (Table 1). For the SEP experiment (H1), at high solid/solvent ratio, hematite dissolves only minorly at step 5 (around 10%, Fig. 3c). The Ce was below detection limit after each extraction step, probably due to the initial low concentration in hematite.

Kaolinite occurs as well-shaped hexagonal crystals from 200 to 600 nm in length (Fig. 1f), with a specific surface of 12 m².g⁻¹ (Table 1). The Ce content doped in kaolinite reaches 295 ppm (Table 1). XANES spectrum indicates for both oxidations states with around 44% of Ce(IV) (Table 1). No Al is significantly leached during SEP (Fig. 3d), confirming no kaolinite dissolution during the experiment. Cerium is only extracted at step 1, for a total recovery ratio of 71% (Fig. 3d).

In gibbsite, Ce concentrations are below ICP-MS detection limit, and specific surface area very low (Table 1). No significant dissolution was noticed during SEP ([Al]_{extracted} < 1% at step 4, Table 2, Fig. 3e).

It is noteworthy that no cerianite precipitation was detected by TEM in any of the Ce-doped phases.

4.1.2. Synthetic Ce-analogous phases

The TEM image of cerianite (Fig. 1g) reveals well crystallized and euhedral crystals whose sizes are from 50 to 300 nm. The XANES confirms the exclusive presence of Ce(IV) (Fig. 2), as expected in Ce(IV)O₂. During SEP (Fig. 3f), Ce is modestly extracted at steps 4 (1700 ppm) and 5 (3820 ppm). Both cumulated represents 0.8% of the cerianite initial mass.

Common morphology of Ce-rhabdophane consists of agglomerated needle-like crystals (50–100 nm) typical of the fibrous morphology of this phase (Fig. 1h). Besides the fibers, Ce-rhabdophane can occur as globular grains between 30 and 120 nm. In Ce-rhabdophane, Ce is under trivalent oxidation state (Table 1; Fig. 2). Cerium and P were analyzed in the leachates of the SEP experiments (Table 2). Because P enters the composition of the reagent used in step 3 (sodium pyrophosphate), the P extracted at this step is obviously overestimated. Consequently, its concentration is excluded from the reported results at this step. As shown in Fig. 3g, P is measured in the solutions extracted at step 0 (11%), step 2 (30%) and at step 4 (52%). The presence of P in step 0 is attributed to the presence of hydrosoluble H₃PO₄, remaining from the synthesis (Lucas et al., 2004). The Ce recovery is abundant at step 2 (5%) and more importantly at step 4 (47%).

The TEM image (Fig. 1i) shows that Ce-bastnäsite mainly consists of nanometric grains (10–50 nm). Results of SEP show significant Ce-bastnäsite dissolution for steps 2 (10%), 4 (15%) and 5 (5%).

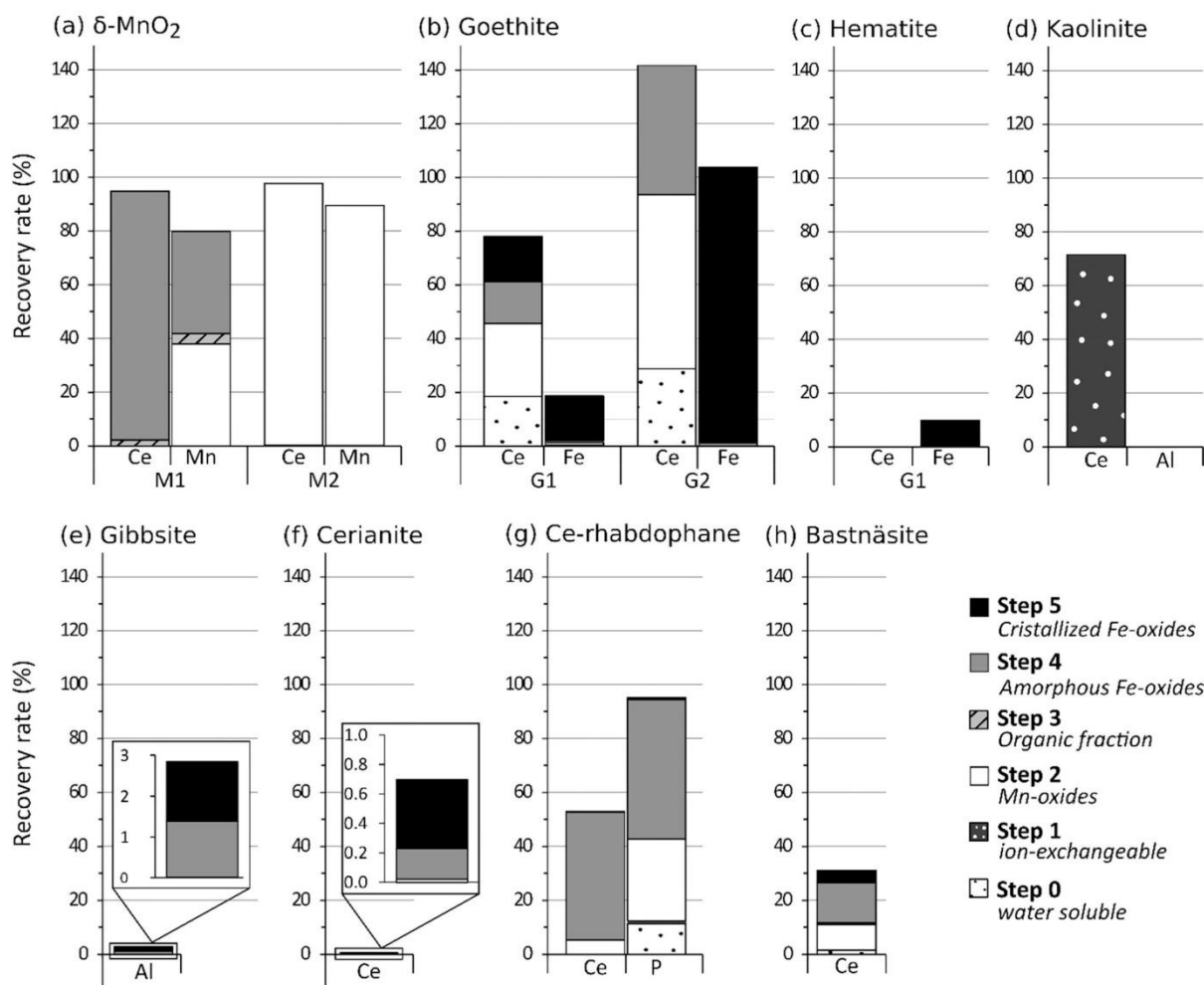


Fig. 3. SEP recovery rate of Ce and the main constituents of the synthetic Ce-materials (see methods, in %). (a) δ -MnO₂ experiments M1 and M2; (b) Goethite experiments G1 and G2; (c) hematite; (d) kaolinite; (e) gibbsite; (f) cerianite; (g) Ce-rhabdophane and (h) bastnäsite. Given low recovery rates for gibbsite and cerianite, adjusted scale detail is given in respective inserts.

Table 2
Results of SEP on synthetic phases.

Sample	Label	m _i (mg)	Step					Ce content (ppm) X content (wt%)		Total
			0	1	2	3	4	5		
δ -MnO ₂ [X = Mn]	M1	255	2.6 0.03	b.d. 2.3	b.d. 18	41.9 1.8	1835 18	b.d. 0.1	1880 41	
	M2	41	4.6 0.06	b.d. b.d.	1930 43	- -	- -	- -	1940 43	
Goethite [X = Fe]	G1	126	93 b.d.	b.d. b.d.	136 0.1	b.d. 0.7	77.7 0.4	84 11	390 12	
	G2	41	62 -	b.d. b.d.	153 0.02	b.d. b.d.	111 0.8	b.d. 65	326 65	
Hematite [X = Fe]	H1	254	b.d. b.d.	b.d. b.d.	b.d. b.d.	b.d. 0.01	b.d. 0.03	b.d. 6.9	b.d. 6.7	
Kaolinite [X = Al]		42	b.d. b.d.	211 b.d.	b.d. b.d.	b.d. 0.01	b.d. 0.01	b.d. b.d.	211 0.02	
Gibbsite [X = Al]		250	b.d. b.d.	b.d. b.d.	b.d. b.d.	b.d. b.d.	b.d. 0.5	b.d. 0.5	b.d. 1.0	
Cerianite		40	b.d.	b.d.	161	b.d.	1700	3820	5690	
Ce-rhabdophane [X = P]		40	b.d. 1.6	b.d. 0.2	27,700 4.26	619 -	247,000 7.3	1910 0.1	277,000 13	
Bastnäsite		40	8700	b.d.	61,900	4180	94,700	28,700	198,000	

b.d. below detection.

4.2. Madagascar profile

4.2.1. Mineral characterization

Mineral modal compositions were obtained by Rietveld refinement

on the X-ray diffractograms (Fig. 4). Caution for values under 2% should be taken, but presented results are supported with microscopic evidences from Berger et al. (2014). Discrimination between kaolinite and halloysite is not possible, and kaolinite refers here to kaolin group

mineral (included kaolinite and halloysite indifferently). The C-horizon is mainly composed of primary mineral relicts of the parent rock: feldspars dominates (34% plagioclase and 31% microcline), with amphibole (14% hornblende) and quartz (14%). Magnetite/ilmenite (5%), gibbsite (1.4%) and fluorapatite (0.6%) were detected as accessory minerals. In the B-horizon, amphibole disappears and feldspars concentration decreases to 4.5%. Quartz concentrations relatively increase towards the top of the profile. It represents 14% in the B-horizon where it is associated with kaolinite (41%), gibbsite (20%) and Fe-oxyhydroxide (15% goethite and 2% hematite). Although Mn-rich domains are observed in-situ as mixture with Fe-oxyhydroxides (e.g. Janots et al., 2015), Mn-oxides are not detected by XRD. The intergrown crystal of magnetite/ilmenite is still present (2%) as accessory minerals in the B-horizon. REE-minerals from the alunite-jarosite supergroup are detected at around 1% by XRD. The A-horizon is mainly composed of quartz (38%) and kaolinite (31%). Thus come gibbsite (10%), goethite (8%) and feldspar (6%). Accessory minerals are concentrated such as: magnetite/ilmenite (3.6%), hematite (1.3%) and zircon (< 1%). REE-minerals of the alunite-jarosite supergroup is again detected (< 1%). From Rietveld refinement, the presence of a pure Gd-phase is detected. Given the very few quantities refined (<0.5% with Rp = 14%), it is likely to be the pure Gd-sulfate observed in-situ by Berger et al. (2014).

4.2.2. SEP results

In the C-horizon, the total extracted of each individual REE is comprised between 55 and 101% depending on the REE with a higher recovery for HREE (82%) than LREE (77%, Table 3). The main REE released occurred at step 4 for 53%, then step 3 for around 9%. At step 5, only La, Ce, Pr, Nd, Gd and Y are detected for recovery rates comprise between 8 and 15% (Fig. 5c). Extraction at other steps are negligible (<1%). While REE are mainly extracted at step 4, Fe₂O₃ recovery rate is less than 10% at that step (Table 4). In contrast, Al₂O₃ recovery rate is of 20% (Table 4) at step 4. Iron is mostly leached at step 5, representing around 65% of the total Fe₂O₃ recovery. No fractionation between LREE and HREE is observed at the different steps (3.2 < La/Y < 4.3, Table 3). All chondrite-normalized spectra show a negative slope from the LREE

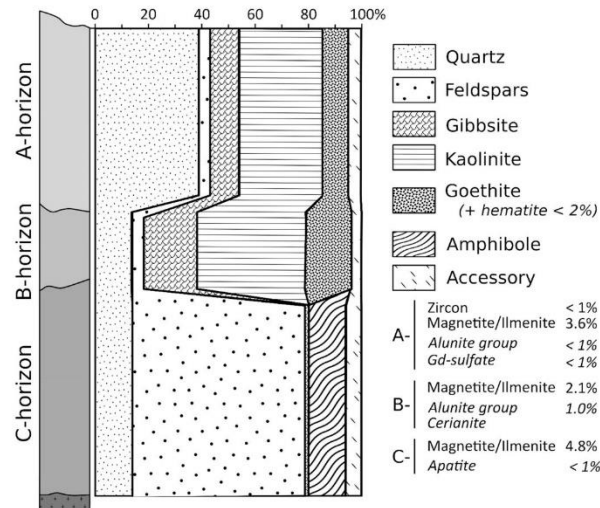


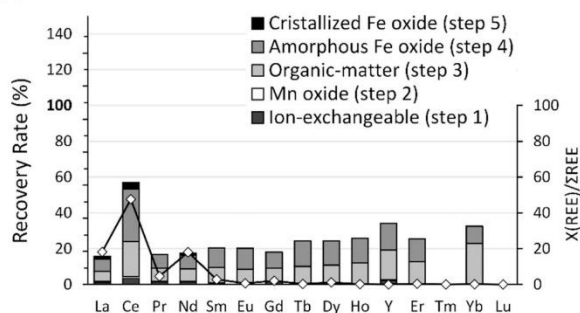
Fig. 4. Simplified lateritic profile from Madagascar, with mineral compositions obtained by Rietveld refinement on X-Ray diffractograms (in %). In B-horizon, Fe-oxyhydroxides fraction is mainly represented by goethite (15 ± 0.5%). Detail of the accessory minerals are detailed below the legend. Minerals in italic are REE-minerals. Values under 1% are coherent with observations from Berger et al. (2014). Cerianite (B-horizon) and rhabdophane (C-horizon) were observed in the profile (Berger et al., 2014) but not detected with XRD.

Table 3
REE concentration (ppm), total recovery rate (in %), Ce anomaly and La/Y ratio after SEP.

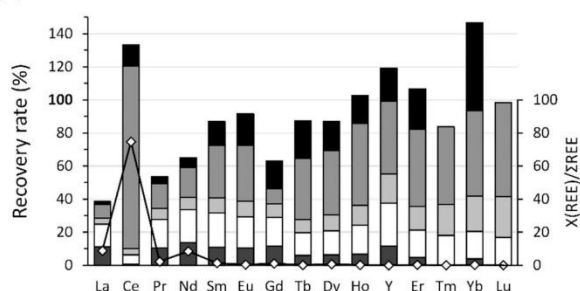
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREE	LREE-Ce	HREE	Ce/Ce*	La/Y
A-Horizon																					
Step 1	0.31	0.92	6.43	0.26	0.97	0.10	b.d.	0.15	b.d.	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	9.18	8.67	2.24	0.51	3.21	3.00
Step 2	0.05	0.26	1.31	0.05	0.14	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1.80	1.76	0.44	0.05	2.89	5.50
Step 3	2.17	3.86	35.1	1.27	4.75	0.90	0.22	0.57	0.10	0.42	0.07	0.20	b.d.	b.d.	b.d.	49.8	46.1	11.0	3.73	3.83	1.78
Step 4	1.95	4.55	52.4	1.31	5.19	1.17	0.31	0.73	0.14	0.59	0.08	0.20	b.d.	b.d.	b.d.	68.7	65.0	12.5	3.77	5.19	2.33
Step 5	b.d.	1.18	6.28	b.d.	0.79	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	8.25	8.25	1.96	b.d.	b.d.	b.d.
Sum	4.47	10.8	102	2.88	11.8	2.17	0.53	1.45	0.24	1.06	0.16	0.39	b.d.	b.d.	b.d.	138	130	28.2	8.06	4.41	2.41
Recovery	34	16	57	17	18	21	20	18	24	24	26	26	-	33	17	37	17	27	27	38	17
B-Horizon																					
Step 1	5.21	21.3	10.9	5.03	25.3	3.04	0.74	2.52	0.17	0.82	0.13	0.26	b.d.	b.d.	b.d.	75.7	66.4	55.4	9.28	0.26	4.10
Step 2	11.8	26.6	92.0	8.18	36.7	5.76	1.30	3.81	0.40	1.93	0.34	0.90	0.12	0.72	0.10	191	170	78.5	20.1	1.51	2.25
Step 3	7.95	7.11	61.8	3.14	13.8	2.58	0.67	1.80	0.23	1.24	0.23	0.78	0.13	0.92	0.15	102	89.1	27.3	13.4	3.16	0.89
Step 4	19.9	15.7	181.0	7.13	33.5	8.84	2.36	2.00	1.08	5.13	0.96	2.55	0.31	2.26	0.34	191.2	187.7	67.5	34.6	41.4	0.79
Step 5	8.95	3.65	208	1.99	10.6	3.98	1.33	3.65	0.66	2.32	0.33	1.33	b.d.	2.32	b.d.	249	230	21.6	19.6	18.7	0.41
Sum	55.8	74.4	2183	25.5	120	44.2	6.40	13.8	2.00	11.4	2.00	5.8	0.56	6.40	0.58	2530	2433	250	97.0	12.1	1.38
Recovery	119	39	133	54	65	87	62	63	87	87	103	107	84	147	98	115	116	55	101	1.84	4.00
C-Horizon																					
Step 1	0.37	1.47	4.74	0.26	1.42	0.21	b.d.	0.11	b.d.	0.05	b.d.	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	8.74	8.11	3.37	0.63	1.28	4.31
Step 2	0.34	1.46	3.58	0.31	1.25	0.18	b.d.	0.10	b.d.	0.08	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	b.d.	7.34	6.79	3.21	0.55	1.10	4.20
Step 3	1.59	6.69	15.3	1.69	7.11	1.15	0.22	0.54	0.19	0.38	0.10	0.16	b.d.	0.10	b.d.	35.2	32.2	16.9	3.06	1.10	3.18
Step 4	12.3	39.1	94.1	10.2	42.0	7.33	1.64	4.44	0.81	2.91	0.60	1.27	0.16	1.01	0.16	218	194	100	23.6	2.01	3.25
Step 5	2.00	6.50	26.0	1.50	7.00	b.d.	b.d.	1.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	44.0	41.0	15.0	3.00	2.01	3.25
Sum	16.6	55.2	144	13.9	58.8	8.87	1.86	6.19	1.00	3.48	0.69	1.51	0.16	1.11	0.16	313	282	139	30.9	1.25	3.33
Recovery	101	77	82	70	69	55	52	62	82	63	87	72	67	83	87	77	77	72	82	1.25	3.33

Ce/Ce*: CeN/(LaN+PrN)^{0.5}, where N is normalized by C1-chondrite (Sun and McDonough 1989). b.d. below detection.

(a) A-horizon



(b) B-horizon



(c) C-horizon

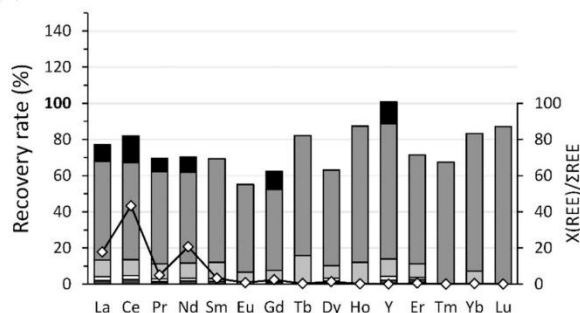


Fig. 5. REE recovery rate at the different SEP steps (in %) and concentration of single REE versus the total REE ($X(\text{REE})/\Sigma\text{REE}$, black line, in %). Cerium is systematically the most abundant REE (43% to 73%).

to the HREE (Fig. 6c), similar to the whole-rock pattern. However, Tb has higher extraction rates than other REE. There is a slight increase in the Ce-anomaly (Ce/Ce^*) in the solutions extracted by SEP (1.1–2.0) compared to the whole-rock composition (1.1).

In the B-horizon, Ce is mainly oxidized in its tetravalent form and behaves differently from the trivalent REE. Therefore, we distinguish Ce (in its trivalent and tetravalent forms) from the other LREE that are strictly trivalent and referred further as LREE-Ce (minus). Individual extracted REE recovery varies between 39 and 147%, with higher rate for HREE (101%) than LREE-Ce (55%). Recovery rates above 100%, as for Ce (133%), are assumed to be accounted by heterogeneity in initial starting material compared to values presented in Berger et al. (2014) used as references for normalization. The REE extractions rates for the different steps are such as they are mainly extracted at step 4 (87%), then step 5 (11%), step 2 (9%), step 3 (5%) and finally step 1 (4%). The importance of steps 4 and 5 is maximal for Ce, which is extracted at 110% and 13% respectively. In comparison, HREE and LREE-Ce are less

Table 4

Major elements concentration in SEP experimental solutions (wt%) and total extraction recovery rate (in %) after SEP.

Horizon		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
A-horizon	step 1	<0.01	b.d.	<0.01	0.01
	step 2	0.04	0.01	0.01	0.01
	step 3	0.27	0.76	0.27	0.01
	step 4	0.36	2.87	0.38	0.01
	step 5	0.79	2.21	6.11	0.01
	Sum	1.46	5.86	6.77	0.04
	Extracted	3	29	72	22
B-horizon	Step 1	0.07	b.d.	<0.01	0.02
	step 2	0.04	0.07	0.07	0.37
	step 3	0.09	0.31	0.13	0.14
	Step 4	0.56	2.42	0.50	0.11
	step 5	1.61	4.84	20.6	0.04
	Sum	2.38	7.64	21.3	0.67
	Extracted	9	26	109	98
C-horizon	step 1	0.01	<0.01	b.d.	<0.01
	step 2	0.05	0.05	0.01	<0.01
	step 3	0.14	0.34	0.06	0.01
	step 4	1.67	3.41	0.77	0.02
	step 5	2.31	0.48	5.26	0.01
	Sum	4.18	4.28	6.10	0.03
	Extracted	8	26	75	27

b.d. below detection.

extracted during these steps, with recovery rates increasing progressively with atomic number (Fig. 5b). A similar trend indicating a preferential fractionation of HREE compared to LREE-Ce, is also seen for step 3. Extraction rates increase all along the lanthanide series (except Ce), from 8% (La) to 57% (Lu), 2% (La) to 53% (Yb), and 4% (La) to 25% (Lu), for steps 4, 5 and 3 respectively. This is characterized by a La/Y ratio between 0.4 (step 5) and 0.9 (step 3) and by severe positive Ce anomalies reaching 41 (step 4), 19 (step 5) and 3.2 (step 3, Table 3). A negative Gd-anomaly is seen at step 4 ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 0.3$). In the leachates of step 1, the recovery ratio of LREE-Ce is comprised between 11% (La) and 14% (Nd) and then decreases for the HREE from 12% (Gd) to below the detection limit (Lu). At step 1, the slope of HREE is strongly negative ($\text{Gd}_{\text{CN}}/\text{Yb}_{\text{CN}} = 12$) and HREE are depleted in comparison of LREE ($\text{La}/\text{Y} = 4.1$). There is no specific fractionation between LREE-Ce and HREE at step 2, with minimum of 6% (Ce) and maximum of 26% (Y, Fig. 5b). The Fe₂O₃ recovery is relatively low at step 4 (3%), whereas Fe₂O₃ is totally leached at step 5 (Table 2). Concerning MnO, it is mainly recovered at step 2 (54%), and then extracted at steps 3 (21%) and 4 (15%) to reach a total recovery of 98% (Table 2). The Al₂O₃ is significantly leached at step 4 (8%) and step 5 (17%), for a total recovery of 27%.

In the A-horizon, several REE concentrations in the solutions are below the ICP-MS detection limit, especially in the leachates of steps 1, 2 and 5. The total extracted REE recovery is in the range of 16–57% (Fig. 5a). The LREE-Ce are less extracted (17%) than the HREE (27%), with Ce being the most leached (57%; Fig. 5a). The main leaching occurs at step 4, with extraction rate increasing from La (7%) to Tb (14%), and decrease slightly to Yb (10%, Fig. 5a). Cerium shows higher extraction rate (29%). The extraction rates at step 3 are similar to step 4 for LREE-Ce, but Ce is slightly smaller (20%) while Yb higher (23%). Extractions rates for the other steps are typically below few %. In the leachates, REE are slightly depleted in HREE in comparison to the whole-rock, with La/Y ratio ranging between 1.8 (step 3) and 3.0 (step 1). Each leached fraction presents a positive Ce anomaly, from $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2.9$ (step 2) to 5.2 (step 4, Table 3). Concerning the major elements, Fe₂O₃ is mainly extracted at step 5 for 65%. The total recovery rate of Al₂O₃ is of 30%, mainly distributed between steps 4 (16%) and 5 (11%).

4.2.3. Residue modal composition

In all the horizons, minerals of the solid final residue are similar to the initial sample (XRD), indicating for limited dissolution of the main mineral assemblage, excepted for Mn-, Al- and Fe-oxyhydroxides

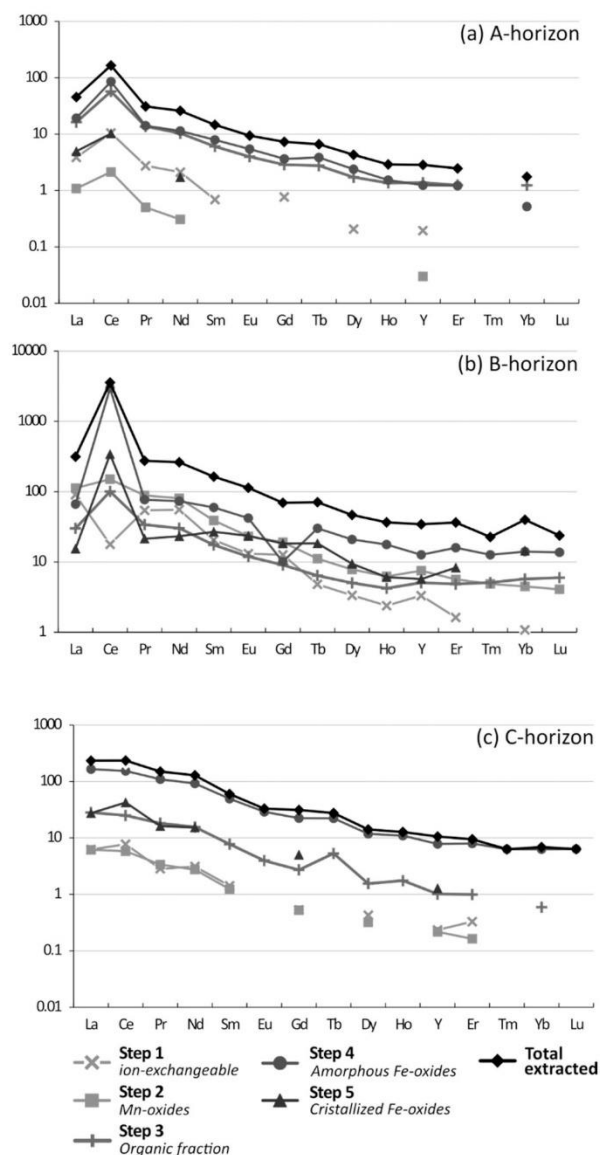


Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns of SEP experimental solutions in (a) A-horizon, (b) B-horizon and (c) C-horizon. Vertical scale for (b) is one order magnitude higher than the two other horizons. Note that some patterns are incomplete due to REE concentrations below ICP-MS detection limit.

(Fig. 7). In the C-horizon, there is a noteworthy diminution of gibbsite (1.4% to <0.5%), magnetite (2.5% to <1%) and apatite (< 1% to <0.5%) in comparison of initial content (Table 5, Fig. 7). In the B-horizon, goethite is totally absent from the residue (Table 5, Fig. 7), and hematite is barely detected. All other minerals line up when normalized to quartz, but not in the 1:1 line due to a quartz decrease in the B-horizon residue (14% to 4.3%, Table 5). In the C-horizon, goethite content decreases but is still present in the residue (from 8.3% to 4.9%), as for gibbsite and hematite (Table 5). All others phases increase proportionally to quartz. Importantly, mineral of the alunite-jarosite group (florencite) is preserved in the residue of the A- and B-horizons.

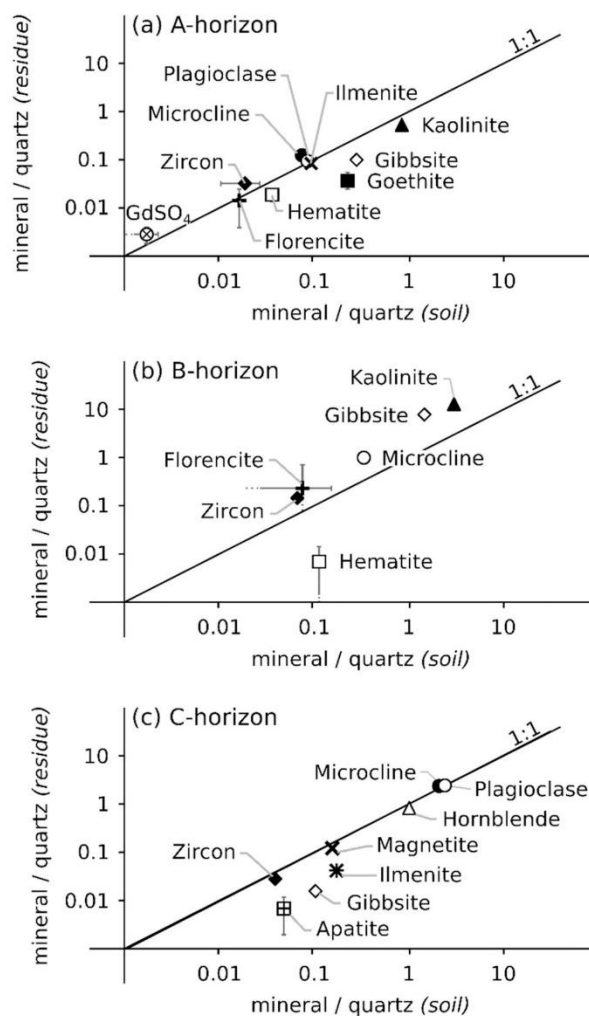


Fig. 7. Modal abundance normalized to quartz in the residue versus initial sample. Values determined with Rietveld refinement of X-Ray diffractograms. Quartz is assumed insensitive to SEP, but underrepresented in residue compared to initial sample in B-horizon (b). In B-horizon, goethite is totally absent from the residue.

5. Discussion

5.1. Insights from experiments on synthetic material

5.1.1. Cerium sorption and oxidation states in synthetic materials

Generally, retention capacity correlates in first order with surface specific area (Table 1). Under the doping conditions, the capacity to sorbe Ce decreases such as: δ -MnO₂ (1980 ppm) > goethite (230–500 ppm) > kaolinite (295 ppm) > hematite (11 ppm) > gibbsite (2.5 ppm). The highest retention of δ -MnO₂ is related to its high specific surface area favored by the hexagonal layer symmetry (Ohta and Kawabe, 2000; Takahashi et al., 2007; Grangeon et al., 2017). For goethite, two different Ce concentrations of 230 and 500 ppm were measured for an identical doping protocol (Table 1). TEM images show that goethite occurs as crystals with a size ranging from 30 to 300 nm (Fig. 1e). The variability of the crystal size implies a variation of the surface area available for sorption which was measured as an average of 107 m²·g⁻¹, but could vary from 10 to 134 m²·g⁻¹ (Montes-Hernandez et al., 2011;

Table 5
Rietveld refinement from XRD on natural initial samples (Ini) and their respective SEP residue (Res).

	R _{exp}	R _p	Oz		Mc		Pl		Kln		Gbs		Gth		Hem		Ilm		Mag		Hbl		Zrn		Fc		Ap		GdSO ₄	
			%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD
A-hor.	9.3	9.6	38	0.3	2.7	0.2	3.1	0.2	31	1.2	10	0.3	8.3	0.3	1.3	0.1	3.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	n.d.	0.7	0.03	0.59	0.1	n.d.	0.06	0.03
Res	9.1	10	49	0.6	6.1	0.3	4.6	0.3	26	1.3	4.9	0.3	4.9	0.3	0.9	0.1	4.1	0.1	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	1.6	0.1	0.70	0.5	n.d.	0.14	0.03
B-hor.	7.1	7.6	14	0.3	4.5	0.2	n.d.	41	1.6	20	0.4	15	0.5	1.5	0.1	2.1	0.1	2.1	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	0.1	1.0	1.0	n.d.	n.d.	n.d.
Res	7.5	10	4.3	0.2	4.3	0.3	n.d.	46	1.2	34	0.7	n.d.	0.03	0.03	0.03	0.03	2.2	0.1	2.5	0.1	2.5	0.1	14	0.2	0.6	0.1	1.0	1.7	n.d.	n.d.
C-hor.	9.2	9.2	14	0.1	31	0.3	34	0.3	n.d.	1.4	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.2	0.1	2.5	0.1	2.5	0.1	14	0.2	0.5	0.1	1.0	1.7	n.d.	n.d.
Res	8.8	9.2	15	0.2	35	0.4	36	0.4	n.d.	0.2	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.8	0.1	0.6	0.1	0.6	0.1	12	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	n.d.

Hor. Horizon; SD: estimated standard deviation of Rietveld fit; n.d. not detected. Abbreviations such as: Qz: quartz; Mc: microcline; Pl: plagioclase; Kln: kaolinite; Gbs: gibbsite; Gth: goethite; Hem: hematite; Ilm: ilmenite; Mag: magnetite; Hbl: hornblende; Zrn: zircon; Fc: feroxcite; Ap: apatite.

Liu et al., 2014). These variations in their surface site density and the distribution of functional group (Villalobos et al., 2003b; Liu et al., 2014) is assumed to account for the initial heterogeneous Ce concentrations measured in goethite samples (Table 1). This may account for inconsistent recovery rates for samples with high goethite concentrations that are assumed to cause an overvaluation of the REE extracted in the G2 experiment (Fig. 3b) or in the B-horizon (Fig. 5b). Despite a relatively low specific surface area of 12 m².g⁻¹ typical of KGa-1B (13 m².g⁻¹, Dogan et al., 2006), kaolinite shows relatively high Ce-concentrations, which may be due to high cation exchange capacity on basal planes and broken bonds around the edges (Ma and Eggleton, 1999). With low surface area (Table 1), hematite and furthermore gibbsite have low abilities to sorbe REE at their surface (Rabung et al., 1998; Gimenez et al., 2007), although structural incorporation is not ruled out (e.g. Qin et al., 2020). The TEM images exclude cerianite coprecipitation during sorption experiments (Fig. 1).

In this study, Ce oxidation states are coherent with observations in natural environments (Table 1; Fig. 2). In Ce-phases, Ce is structurally incorporated in its tetravalent form only in cerianite. In sorption experiments, oxidation of Ce(III) at δ-MnO₂ surface is coherent with the positive Ce-anomaly commonly observed in manganese oxides and experiments (Koppi et al., 1996; Ohnuki et al., 2008; Feng, 2010), through a proton transfer between Mn(IV) and Ce(III) (Ohta and Kawabe, 2000; Takahashi et al., 2000, 2007). Higher uptake of Ce(IV) compared to Ce(III) onto clay minerals was already documented experimentally (Laufer et al., 1984; Klika et al., 2017). This seems more complex for Fe-oxhydroxides where both oxidations sates can be found in nature (Bau, 1999; Bau and Koschinsky, 2009; Yu et al., 2017), but occur here simply in trivalent form (De Carlo et al., 1997). Importantly, the dominance of Ce(III) in synthetic Ce-material suggests that its behavior during SEP experiments is representative of other trivalent REE (Table 1; Fig. 2).

5.1.2. Evaluation of selectivity of a 5-steps SEP applied to synthetic Ce-material

Many reviews have addressed the variety of SEP protocols and the importance of the steps sequence chosen depending on the material to characterize (Zimmerman and Weindorf, 2010). The SEP scheme developed in this study used common reagents with a sequence optimized to target typical laterite minerals and organic matter. SEP results indicate that reagents of steps 1, 3 and 5 are well selective and dissolve only and completely the target phases when reagent efficiency is not limited by high solid/solvent ratio (Fig. 3b). No significant amount of Ce is released at water-soluble **step 0**, for all samples except goethite (Fig. 3b). That suggests for reminiscence of Ce in hydrosoluble form although Ce-doped goethite was rinsed and freeze-dried at the end of the doping protocol. The exchangeable Ce (**step 1**) were determined using NH₄OAc as solvent (Mittermüller et al., 2016; Braun et al., 2018). Numerous reagents are used for determining exchangeable REE, such as MgCl₂ (Estrade et al., 2019), ammonium sulfate (Wu et al., 1990; Moldoveanu and Papangelakis, 2012; Sanematsu and Kon, 2013; Sanematsu et al., 2013, 2015, 2016; He et al., 2019; Borst et al., 2020), ammonium nitrate (Mihajlovic et al., 2015), calcium nitrate (Imai et al., 2013) or sodium acetate (Sanematsu and Kon, 2013; Qin et al., 2020). Here, acetate solvent was preferred to avoid re-adsorption or extracted metal precipitation (Castilho and Rix, 1993; Filgueiras et al., 2002), as approved by the BCR (Ure, 1996). Although previous studies have reported the ability of acetate to dissolve other components such as carbonates (Gleyzes et al., 2002), Mn-oxides or Fe-/Mn-carbonates (see references in Hass and Fine, 2010), no Ce concentration is measured at step 1 for all other experiments with synthetic Ce-phases indicating for no other desorption or dissolution at that step. Efficiency of **step 1** to release the exchangeable REE is rather good with extraction of around 70% of the Ce sorbed by kaolinite (Fig. 3d). The non-extracted part could result of formation of inner-sphere complexes (Coppin et al., 2002), that could be more important for Ce(IV) (Klika et al., 2017). It has been

previously shown that **step 3** can dissolve some Mn-oxide and partially amorphous Fe-oxides or carbonates (Gleyzes et al., 2002; Hass and Fine, 2010). It is why it was realized after the step 2 treatment. This shows to be efficient with no Ce release at step 3 except for the M1 experiments where hausmannite formed from δ -MnO₂ dissolves partially. There is no Ce released for all other experiments at step 3, also for Ce-bastnäsite (carbonate). At **step 5**, goethite fully dissolves for experiments with the lowest solid/solvent ratio (G2), coherently with the results of Sholkovitz (1989) and Trolard et al. (1995), while other synthetic phases dissolve minimally.

An originality of the SEP is to evaluate REE distribution between the Mn-oxides (step 2), amorphous (step 4) and well-crystallized Fe-oxyhydroxides (step 5). This 5-steps scheme, inspired from Chao (1972) and Gleyzes et al. (2002), was established because REE speciation between the oxyhydroxides is relatively unknown in laterite, as in the profile from Madagascar (Janots et al., 2015). Few studies already discriminate between these three fractions but using preferentially oxalate-based solutions instead of HaH (Miller et al., 1986; Aubert et al., 2004; Imai et al., 2013), which was here preferred because of the low solubility of REE-oxalate-complexes (Mittermüller et al., 2016). While SEP results suggest that the use of HaH at step 2 is efficient to extract REE from Mn-oxides in experiments with low solid/solvent ratio (Fig. 3a), this solvent appears poorly selective to the synthetic Ce-phases at steps 2 and moreover at step 4. Most Ce doped by goethite is released at these steps, although goethite shows limited dissolution (<1%; Fig. 3b). Similar conclusions were also reached for Cd, where the Cd sorbed in goethite was partially leached (~20%) using HaH solution in acetic acid (Kim and Fergusson, 1991). It shows that when sorbed by surface complexation (e.g. Fendorf and Fendorf, 1996; Manceau et al., 2002) rather than incorporated structurally, metals may be released from goethite before its dissolution. Not only goethite, but also Ce-rhabdophane (5.3% and 47%), and in a lesser proportion of Ce-bastnäsite (10% and 15%) dissolve significantly at steps 2 and 4. Those results suggest the potential dissolution of rhabdophane or REE-carbonates (bastnäsite, parisite, synchysite) in natural samples using HaH as reagent. This was also shown for apatite (Leleyter and Baraud, 2006), especially in natural spodosol (Land et al. (1999)). In contrast to other synthetic material, cerianite dissolution is negligible at that step.

For steps 2, and 5, the solid/solvent ratio seems crucial to insure full dissolution and no possible readsorption by phase transformation (Sholkovitz, 1989; Leleyter and Baraud, 2006; Josso et al., 2018). In the series of experiments with high solid/solvent ratio (M1; Fig. 1b), there is a phase transformation of δ -MnO₂ into hausmannite at step 2 (e.g. Lefkowitz et al., 2013) with re-adsorption or co-precipitation of Ce into hausmannite that is then released fully at step 4. Similarly, goethite (G1) and hematite (H1) only dissolve partially for experiments with the highest solid/solvent ratio at step 5. This shows the importance to consider the solid/solvent ratio for rocks that contain significant amount of Fe or Mn as it is the case for duricrust in laterites or Fe- and Mn-polymetallic nodules (Jiang et al., 2011; Surya Prakash et al., 2012; Mikhailik et al., 2017).

5.2. REE speciation and fractionation in the weathering profile from Madagascar

5.2.1. REE speciation in lateritic minerals

In the laterite profile of Madagascar, REE recovery rate varies strongly depending on the horizons. In the A- and B-horizons, moderate recovery rates of REE and LREE-Ce are attributed to the presence of phosphates of the alunite-jarosite group. In the weathering course, primary accessory minerals hosting the REE commonly alter into phosphates (Bao and Zhao, 2008; Berger et al., 2014; Sanematsu et al., 2015; Braun et al., 2018), which are generally assumed to contain significant REE in laterites developed upon granites (Banfield and Eggleton, 1989; Braun et al., 1993; Ma et al., 2007), basalt (Sanematsu et al., 2011) or carbonatite (Nasraoui et al., 2000). Recently, Braun et al. (2018)

estimated that phosphates (rhabdophane and alunite-jarosite) account for around 25% of the REE by combining SEP, mass balance calculation and microscopic evidences in an Indian ferrisol. Based on REE recovery rates, REE-phosphates of the alunite-jarosite supergroup is proposed to account for around 65% of the REE and 45% of the LREE-Ce in the A- and B- horizons (Berger et al., 2014), respectively. While no experiment was led on synthetic mineral representative of the alunite-jarosite group, its apparent persistence in the residue (florencite; Fig. 7a and b) attests of its SEP resistivity. In the C-horizon, the REE contained by phosphates such as rhabdophane or fluorapatite (Berger et al., 2014) is estimated around 25% based on REE extracted through SEP. In this study, we show however significant experimental dissolution of Ce-rhabdophane (Fig. 3g) at step 4 of the SEP. Phosphate dissolution at step 4 is also suggested by the lower abundance of fluorapatite in the residue of the C-horizon (Fig. 7c), as already suggested by the apatite reactivity in HaH (Land et al., 1999; Leleyter and Baraud, 2006). Phosphate contribution is thus proposed to be underestimated in the Madagascar profile due to dissolution during SEP in HaH solutions.

Apart from authigenic phosphates, Fe- and Mn- oxyhydroxides are also known to efficiently scavenge REE and Sc in laterites (Nasraoui et al., 2000; Chassé et al., 2017; Braun et al., 2017, 2018; Qin et al., 2020). In the Madagascar profile, the distribution related to the oxyhydroxides is controversial. The Mn-oxides, dissolve relatively well at step 2 in the oxidized B-horizon (57% of Mn recovery, Table 2) but with low REE content (Fig. 5b). However, this low REE uptake by Mn-oxide remains ambiguous due to possible goethite desorption (Fig. 3b), Mn-oxide phase transformation (Fig. 1b) and re-adsorption (Sholkovitz, 1989; Takahashi et al., 2007). In comparison, step 4 is efficient to extract REE in the C- and B-horizons: 77% of the REE in the C-horizon, 110% of Ce and 36% of HREE in the B-horizon. Based on the minor Fe contents released at step 4 (Table 4), dissolution of amorphous Fe-oxyhydroxides can be ruled out. The experimental Ce desorption from goethite in HaH (Fig. 3b) suggests instead that REE extracted at step 4 may be scavenged by Fe-oxyhydroxides in the oxidized B-horizon (Fig. 4), as proposed in numerous studies for REE (Koeppenkastrup and De Carlo, 1993; Zhenghua et al., 2001; Compton et al., 2003; Faris et al., 2019; Braun et al., 2018) and Sc (Chassé et al., 2017). In the Madagascar laterite, REE desorption is proposed to be dominant compared to structural incorporation in Fe-oxyhydroxides (Chassé et al., 2017) because minor REE are release at step 5 except for few HREE (Tables 4 and 5). The variations in Fe-oxyhydroxides crystal sizes and thus sorption capacities (Fig. 1c; Montes-Hernandez et al., 2011) could be at the origin of local heterogeneities in REE concentrations (Duzgoren-Aydin and Aydin, 2009). Combined with low mass sample used for SEP, this may be at the origin of inaccurate recovery rates, as obtained in the B-horizon. In the C-horizon, where goethite is not detected by XRD, dissolution of authigenic phosphates are thought to be more relevant than goethite (see discussion above). Despite of apparent gibbsite resistivity to SEP (Fig. 3e), leaching of significant Al for the three horizons at step 4 indicates partial dissolution of an Al-phase that could correspond to gibbsite, based on residue mineral abundances of A- and C-horizons (Fig. 7). This Al-oxyhydroxide dissolution is not assumed to contribute significantly to REE budget, because of the generally low specific surface area of gibbsite (Table 1) and the lack of correlation between REE and Al in the three weathering horizons.

After authigenic phosphates and oxides, REE association with organic compounds (step 3) reaches 13% of the total REE in the most superficial A-horizon, though vegetation is rare above the investigated profile. Although less important in the deeper B- and C-horizons, organic compounds may play a role on REE mobilization through organic ligand complexation (Davranche et al., 2005, 2008; Wan and Liu, 2006; Armstrong and Wood, 2012).

Common REE uptake by clays in laterites is generally attributed to the cation exchange capacity of kaolinite and halloysite (Li et al., 2017). While kaolinite is a main mineral (30–40%) of the A- and B-horizons (Fig. 4), REE in the ion-exchange form are below few % in the

Madagascar profile. This result diverges strongly from previous SEP studies in laterites developed over granitic or mafic rocks (Bao and Zhao, 2008; Imai et al., 2013; Sanematsu and Kon, 2013; Sanematsu et al., 2009, 2011; Li et al., 2017; Fu et al., 2019), particularly when kaolinite is abundant (Wu et al., 1990; Estrade et al., 2019). There is little documentation on limited uptake at kaolinite surface, but similar conclusions were reached in Indian ferrisol (Braun et al., 2018) and carbonatite laterite in DR Congo (Nasraoui et al., 2000), where REE distribute between phosphates and oxides despite the presence of kaolinite. As initially proposed by Sanematsu et al. (2015), precipitation of REE-phosphates (combined with Fe-oxyhydroxides) appears thus to hamper REE sorption at the surface of clay.

Although cerianite was microscopically observed in the B-horizon and considered as a main host for tetravalent Ce (Berger et al., 2014), high Ce recovery rate SEP indicate otherwise. According to SEP on synthetic material, cerianite is resistant to SEP and should remain in the solid residue (Fig. 3f).

5.2.2. Fractionation of HREE/LREE and Ce during weathering

The HREE/LREE fractionation during weathering is an important question behind petrogenetic models of ion-adsorption deposits (Hoshino et al., 2016; Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017). HREE enrichment compared to LREE (Wu et al., 1990), has been recently suggested to be first inherited from magmatic processes (Bao and Zhao, 2008; Berger et al., 2014; Sanematsu et al., 2013, 2015, 2016; Estrade et al., 2019), but REE mass transfer and redistribution during weathering is not excluded to amplify the HREE fractionation (Sanematsu et al., 2016; Watanabe et al., 2017). Experimentally, clays minerals could favor REE fractionation by selective HREE absorption (Coppin et al., 2002). This is supported by some studies on natural cases showing that ion-exchangeable HREE is higher than the LREE, but this far from systematic (Imai et al., 2013; Murakami and Ishihara, 2008; Sanematsu and Kon, 2013; Sanematsu et al., 2009, 2016). In the lateritic profile from Madagascar, there is no significant HREE/LREE fractionation in the whole-rock compositions of weathered horizons compared to that of the bedrock (Berger et al., 2014). In the A- and C-horizons, HREE reveal to distribute similarly to LREE in authigenic phosphates and oxyhydroxides. This is different in the B-horizon, where HREE fractionate from LREE between the different mineral fractions. Phosphates of the alunite-jarosite supergroup fractionate preferentially the LREE (Fig. 5a and Berger et al., 2014), whereas there is a preferential HREE uptake by oxyhydroxides (steps 4 and 5; Fig. 5b and Table 3). This is coherent with previous studies in soils or within the water column indicating HREE speciation onto crystallized Fe-oxyhydroxide (Land et al., 1999; Verplanck et al., 2004; Gammons et al., 2005; Liu et al., 2017) and LREE-rich composition of authigenic phosphates (Braun et al., 2018). Clays show equivalent REE scavenging, though moderately higher LREE-Ce contribution as exchangeable cation is seen in the B-horizon (Fig. 5b).

In the B-horizon, there is a severe positive Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 4.14$), compared to the bedrock ($Ce/Ce^* = 1.45$), and the other horizons ($Ce/Ce^* = 1.12-1.26$, Berger et al., 2014). Laterites profiles commonly show changes in the Ce anomaly (Ce/Ce^*) due to Ce oxidation in its tetravalent form, which leads to its fractionation from other trivalent REE (e.g. Braun et al., 1993; Braun et al., 1990; Ma et al., 2007; Sanematsu et al., 2013). In uppermost weathering horizons (A- or B-), preferential Ce(IV) fixation during leaching under oxidizing conditions can generate a Ce-positive anomaly (Sanematsu and Watanabe, 2016). In turn, Ce immobilization can induce a negative Ce-anomaly in counter-part fluids that can be transferred further down to the deeper horizons or evacuate in stream waters (Leybourne and Johannesson, 2008). This explained for the negative Ce-anomaly that is found in some other laterites with high ion exchangeable REE (Sanematsu et al., 2013, 2016). In the laterite profile of Madagascar, tetravalent Ce fractionation was attributed to a precipitation under oxidized conditions in the B-horizon (Janots et al., 2015). Despite of microscopic evidences of cerianite, SEP suggests REE uptake by oxyhydroxides (Fig. 5b), with much higher

retention capacities for Ce(IV) compared to other trivalent REE. Only the ion exchangeable fraction in the B-horizon shows a negative Ce-anomaly (Fig. 6b), possibly due to preferential Ce(IV) fixation through non-exchangeable complexes (Laufer et al., 1984). As already proposed by Janots et al. (2015) in the Madagascar profile, and more recently in a modern weathering profile from Central Japan (Ichimura et al., 2020), this shows that whole-rock compositions are not necessarily representing the Ce redox state and possible fractionation between mineral phases during alteration.

6. Conclusion

In conclusion, the selectivity of the 5-steps SEP developed in this study is generally good, but not for the use of hydroxylamine hydrochloride. Especially, the dissolution of Ce-rhabdophane or Ce-carbonates and Ce(III)-desorption from well-crystallized goethite using this reagent may lead to erroneous interpretations in natural samples. In samples with limited organic material, a simplified 2-steps SEP scheme (e.g. steps 1, 5) is alternatively recommended to distinguish the speciation at clay surface and in Fe- and Mn-oxyhydroxides from speciation in accessory minerals that will remain in the residue (e.g. Chassé et al., 2017; Estrade et al., 2019). Distinction of sorption mechanisms in Mn- or Fe-oxyhydroxides seems better by XAS methods but for single REE (Chassé et al., 2017; Qin et al., 2020). In the laterite profile from Madagascar, the SEP results bring some important insights on REE speciation and fractionation. REE distribute in authigenic phosphates (alunite-jarosite and rhabdophane) and oxyhydroxides, with no evidence of HREE/LREE fractionation in the C- and A-horizons. In the B-horizon, LREE-Ce distribute also in minerals of the alunite-jarosite, whereas Ce and HREE are preferentially uptake by oxyhydroxides. Positive Ce-anomaly usually attributed to Ce(IV) immobilization through cerianite precipitation appears here rather produced by oxidative scavenging at the surface of oxyhydroxides. In all the samples, the REE ion exchangeable fraction is low, although kaolinite is a main mineral of the A- and B-horizon. This indicates that precipitation of secondary phosphates and Fe-oxyhydroxides may adversely affect the fixation of exchangeable REE at clay surface, its bioavailability (Braun et al., 2018), and possible formation of ion-adsorption type deposits.

Acknowledgement

This study is an integral part of the first author's thesis project financially supported by Université Grenoble Alpes (France), the TelluS Program of CNRS/INSU and the Projet ANR-MONA-12-JS06-0001-01. We are very grateful to A. Berger for providing the three samples from the laterite of Madagascar and F. Brunet, C. Cordier and A. Fernandez-Martinez (ISTerre, France) for relevant discussions. This paper profited from insightful comments of four anonymous reviewers and editorial handling by K. Johannesson and D. Kumar.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Armstrong, C.R., Wood, S.A., 2012. Effect of fulvic acid on neodymium uptake by goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 387, 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.060>.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 387–406. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00546-9).
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Appl. Geochem.* 19, 899–916. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.005>.

- Banfield, J.F., Eggleton, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clay Clay Miner.* 37, 113–127. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370202>.
- Bao, Z., Zhao, Z., 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geol. Rev.* 33, 519–535. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9).
- Bau, M., Koschinsky, A., 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochim. J.* 43, 37–47. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0005>.
- Berger, A., Gnoss, E., Janots, E., Fernandez, A., Giese, J., 2008. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chem. Geol.* 254, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.006>.
- Berger, A., Janots, E., Gnoss, E., Frei, R., Bernier, F., 2014. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Appl. Geochem.* 41, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.013>.
- Borst, A.M., Smith, M.P., Finch, A.A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N.J., Goodenough, K.M., Xu, C., Kynický, J., Geraki, K., 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nat. Commun.* 11, 4386. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Müller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 781–795. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S).
- Braun, J.-J., Pagel, M., Herbillin, A., Rosin, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic laterite profile: a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4419–4434. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90492-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90492-F).
- Braun, J.-J., Riotte, J., Battacharya, S., Violette, A., Prunier, J., Bouvier, V., Candaudap, F., Maréchal, J.-C., Ruiz, L., Panda, S.R., Subramanian, S., 2017. REY-Th-U Solute Dynamics in the critical Zone: combined Influence of Chemical Weathering, Atmospheric Deposit Leaching, and Vegetation Cycling (Mule Hole Watershed, South India). *Geochim. Geophys. Geosyst.* 18, 4409–4425. <https://doi.org/10.1002/2017GC007158>.
- Braun, J.-J., Riotte, J., Battacharya, S., Violette, A., Oliva, P., Prunier, J., Maréchal, J.-C., Ruiz, L., Audry, S., Subramanian, S., 2018. REY-Th-U dynamics in the critical zone: combined influence of reactive bedrock accessory minerals, authigenic phases, and hydrological sorting (Mule Hole Watershed, South India). *Geochim. Geophys. Geosyst.* 19, 1611–1635. <https://doi.org/10.1029/2018GC007453>.
- Castilho, P.D., Rix, L., 1993. Ammonium Acetate Extraction for Soil Heavy Metal Speciation; Model aided Soil Test Interpretation. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 59–64. <https://doi.org/10.1080/03067319308027611>.
- Chao, T.T., 1972. Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxylamine Hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36, 764. <https://doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600050024x>.
- Chao, T.T., Zhou, L., 1983. Extraction Techniques for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225. <https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700020010x>.
- Chassé, M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Calas, G., 2017. Scandium speciation in a world-class laterite deposit. *Geochim. Persp. Lett.* 105–114. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1711>.
- Compton, J.S., White, R.A., Smith, M., 2003. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.* 201, 239–255. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0).
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* 182, 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2).
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M., 2005. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4825–4835. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.005>.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D., Gaertner, D., 2008. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chem. Geol.* 247, 154–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.010>.
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., 1997. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquat. Geochem.* 3, 357–389. <https://doi.org/10.1023/A:1009664626181>.
- Dogan, A.U., Dogan, M., Onal, M., Sarikaya, Y., Aburub, A., Wurster, D.E., 2006. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clay Clay Miner.* 54, 62–66. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540108>.
- Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A., 2009. Distribution of rare earth elements and oxyhydroxide phases within a weathered felsic igneous profile in Hong Kong. *J. Asian Earth Sci.* 34, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2008.03.010>.
- Eggleton, R.A., 2001. The Regolith Glossary: Surficial Geology, Soils, and Landscapes. Cooperative Research Centre for Landscape Evolution and Mineral Exploration. Floreat Park, W.A.
- Estrade, G., Marquis, E., Smith, M., Goodenough, K., Nason, P., 2019. REE concentration processes in ion adsorption deposits: evidence from the Ambohimirahavavy alkaline complex in Madagascar. *Ore Geol. Rev.* 112, 103027. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103027>.
- Faris, N., Ram, R., Tardio, J., Bhargava, S., Pownceby, M.I., 2019. Characterisation of a ferruginous rare earth bearing laterite ore and implications for rare earth mineral processing. *Miner. Eng.* 134, 23–36. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.019>.
- Fendorf, S., Fendorf, M., 1996. Sorption Mechanisms of Lanthanum on Oxide Minerals. *Clay Clay Miner.* 44, 220–227. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440207>.
- Feng, J.-L., 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. *Chem. Geol.* 271, 112–132. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.003>.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>.
- Fu, W., Li, X., Feng, Y., Peng, M., Peng, Z., Yu, H., Lin, H., 2019. Chemical weathering of S-type granite and formation of Rare Earth Element (REE)-rich regolith in South China: critical control of lithology. *Chem. Geol.* S0009254119302268. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.006>.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., Shope, C.L., Baffico, G., 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chem. Geol.* 222, 249–267. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.06.002>.
- Gimenez, J., Martinez, M., Depablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *J. Hazard. Mater.* 141, 575–580. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.020>.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *trends in analytical chemistry*, 21, p. 17. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9).
- Goodenough, K.M., Wall, F., Merriman, D., 2017. The rare earth elements demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Nat. Resour. Res.* 27, 201–216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>.
- Grangeon, S., Warmont, F., Tourmassat, C., Lanson, B., Lanson, M., Elkaim, E., Claret, F., 2017. Nucleation and growth of feitknechtite from nanocrystalline vernadite precursor. *ejm* 29, 767–776. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2665>.
- Gupta, S.K., Chen, K.Y., 1975. Partitioning of Trace Metals in Selective Chemical Fractions of Nearshore Sediments. *Environ. Lett.* 10, 129–158. <https://doi.org/10.1080/00139307509435816>.
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>.
- Hass, A., Fine, P., 2010. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials—a critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 365–399. <https://doi.org/10.1080/10643380802377992>.
- He, Z., Zhang, R., Nie, W., Zhang, Z., Chi, R., Xu, Z., Wu, M., Qu, J., 2019. Leaching process and mechanism of weathered crust elution-deposited rare Earth ore. *Mining, Metallurgy & Exploration*. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-00116-5>.
- Hoshino, M., Sanematsu, K., Watanabe, Y., 2016. REE Mineralogy and Resources, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, pp. 129–291. <https://doi.org/10.1016/b.sbspcr.2016.03.006>.
- Ichimura, K., Sanematsu, K., Kon, Y., Takagi, T., Murakami, T., 2020. REE redistributions during granite weathering: Implications for Ce anomaly as a proxy for paleoredox states. *Am. Mineral.* 105, 848–859. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7148>.
- Imai, A., Yonezu, K., Sanematsu, K., Ikuno, T., Ishida, S., Watanabe, K., Pisutha-Arnon, V., Nakapadungrat, S., Boosayak, J., 2013. Rare Earth elements in Hydrothermally Altered Granitic Rocks in the Ranong and Takua Pa Tin-Field, Southern Thailand: REE in hydrothermally altered granite, southern Thailand. *Resour. Geol.* 63, 84–98. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2012.00212.x>.
- Janka, O., Schleid, T., 2009. Facile Synthesis of Bastnäsite-Type LaF[CO₃] and Its Thermal Decomposition to LaOF for Bulk and Eu³⁺-Doped Samples. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 357–362. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800931>.
- Janots, E., Bernier, F., Brunet, F., Muñoz, M., Trecura, N., Berger, A., Lanson, M., 2015. Ce (III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 153, 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.009>.
- Jiang, X., Lin, X., Yao, D., Guo, W., 2011. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts. *Sci. China Earth Sci.* 54, 197–203. <https://doi.org/10.1007/s11430-010-4070-4>.
- Josso, P., Roberts, S., Teagle, D.A.H., Pourret, O., Herrington, R., Ponce de Leon Albarran, C., 2018. Extraction and separation of rare earth elements from hydrothermal metalliferous sediments. *Miner. Eng.* 118, 106–121. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.014>.
- Kim, N., Fergusson, J., 1991. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *Sci. Total Environ.* 105, 191–209. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90341-B](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90341-B).
- Klika, Z., Seidlerová, J., Kolomazník, I., Hundáková, M., 2017. Vermiculite as efficient sorbent of CeIII and CeIV. *Environ. Chem.* 14, 39. <https://doi.org/10.1071/EN16112>.
- Koepenkaströf, D., De Carlo, E.H., 1993. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1796–1802. <https://doi.org/10.1021/es00046a006>.
- Koppi, A.J., Edis, R., Field, D.J., Geering, H.R., Klessa, D.A., Cockayne, D.J.H., 1996. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1695–1707.

- Kröner, A., 2000. Age and magmatic history of the Antananarivo Block, Central Madagascar, as derived from zircon geochronology and Nd isotopic systematics. *Am. J. Sci.* 300, 251–288. <https://doi.org/10.2475/ajs.300.4.251>.
- Land, M., Öhlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem. Geol.* 160, 121–138. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00064-9).
- Lauffer, F., Yariv, S., Steinberg, M., 1984. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. *Clay Miner.* 19, 137–149.
- Laveuf, C., Cornu, S., 2009. A review on the potentiality of rare Earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>.
- Lefkowitz, J.P., Rouff, A.A., Elzinga, E.J., 2013. Influence of pH on the Reductive Transformation of Birnessite by Aqueous Mn(II). *Environ. Sci. Technol.* 47, 10364–10371. <https://doi.org/10.1021/es402108d>.
- Leleyter, L., Baraud, F., 2006. Selectivity and Efficiency of the Acido-soluble Extraction in Sequential Extraction Procedure. *Int. J. Soil Sci.* 1, 168–170. <https://doi.org/10.3923/ijss.2006.168.170>.
- Leybourne, M.L., Johannesson, K.H., 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5962–5983. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.022>.
- Li, Y.H.M., Zhao, W.W., Zhou, M.-F., 2017. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: an integrated genetic model. *J. Asian Earth Sci.* 148, 65–95. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2017.08.004>.
- Li, M.Y.H., Zhou, M.-F., Williams-Jones, A.E., 2019. The Genesis of Regolith-Hosted Heavy rare Earth Element deposits: Insights from the World-Class Zudong Deposit in Jiangxi Province, South China. *Econ. Geol.* 114, 541–568. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4642>.
- Liu, H., Chen, T., Frost, R.L., 2014. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere* 103, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>.
- Liu, H., Pourret, O., Guo, H., Bonhoure, J., 2017. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. *Appl. Geochem.* 87, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.020>.
- Lucas, S., Champion, E., Bregroux, D., Bernache-Assollant, D., Audubert, F., 2004. Rare earth phosphate powders RePO₄·nH₂O (Re=La, Ce or Y)—part I. Synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry* 177, 1302–1311. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.003>.
- Ma, C., Eggleston, R.A., 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clay Clay Miner.* 47, 174–180. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470207>.
- Ma, J.-L., Wei, G.-J., Xu, Y.-G., Long, W.-G., Sun, W.-D., 2007. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3223–3237. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.035>.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Rev. Mineral. Geochem.* 49, 341–428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: *Clays and Clay Minerals*. Elsevier, pp. 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>.
- Mihajlovic, J., Stärk, H.-J., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. *Geoderma* 228–229, 160–172. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.12.009>.
- Mihajlovic, J., Stärk, H.-J., Wennrich, R., Du Laing, G., Rinklebe, J., 2015. Rare Earth elements in two Luvisols developed from Loess under Arable and Forest Land Use in Bavaria, Germany: Concentrations, stocks, and potential Mobilities. *Soil Sci.* 180, 107–123. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000117>.
- Mikhailik, P.E., Mikhailik, E.V., Zarubina, N.V., Blokhin, M.G., 2017. Distribution of rare-earth elements and yttrium in hydrothermal sedimentary ferromanganese crusts of the Sea of Japan (from phase analysis results). *Russ. Geol. Geophys.* 58, 1530–1542. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.11.013>.
- Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W., 1986. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 598–601. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030011x>.
- Mittermiller, M., Saatz, J., Daus, B., 2016. A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials. *Chemosphere* 147, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.101>.
- Moldoveanu, G.A., Papangelakis, V.G., 2012. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy* 117–118, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.007>.
- Montes-Hernandez, G., Beck, P., Renard, F., Quirico, E., Lanson, B., Chiriac, R., Findling, N., 2011. Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 °C). *Cryst. Growth Des.* 11, 2264–2272. <https://doi.org/10.1021/cg1016802>.
- Murakami, H., Ishihara, S., 2008. REE Mineralization of Weathered Crust and Clay Sediment on Granite Rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and the Southern Jiangxi Province, China. *Resour. Geol.* 58, 373–401. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00071.x>.
- Nakada, R., Takahashi, Y., Tanimizu, M., 2013. Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 103, 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.045>.
- Nasraoui, M., Toulkeridis, T., Clauer, N., Bilal, E., 2000. Differentiated hydrothermal and meteoric alterations of the Lueshe carbonatite complex zDemocratic Republic of Congo/ identified by a REE study combined with a sequential acid-leaching experiment. *Chem. Geol.* 165, 109–132.
- Öhlander, B., Land, M., Ingri, J., Widerlund, A., 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Appl. Geochem.* 11, 93–99. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00044-5](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00044-5).
- Ohnuki, T., Ozaki, T., Kozai, N., Nankawa, T., Sakamoto, F., Sakai, T., Suzuki, Y., Francis, A.J., 2008. Concurrent transformation of Ce(III) and formation of biogenic manganese oxides. *Chem. Geol.* 253, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.013>.
- Ohta, A., Kawabe, I., 2000. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ-MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ-MnO₂. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 65, 695–703. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00578-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00578-0).
- Pack, A., Russell, S.S., Shelley, J.M.G., van Zuilen, M., 2007. Geo- and cosmochemistry of the twin elements yttrium and holmium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4592–4608. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.010>.
- Pruett, R.J., 1993. Sampling and Analysis of KGa-1B Well-Crystallized Kaolin Source Clay. *Clay Clay Miner.* 41, 514–519. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410411>.
- Qin, H.-B., Yang, S., Tanaka, M., Sanematsu, K., Arcilla, C., Takahashi, Y., 2020. Chemical speciation of scandium and yttrium in laterites: New insights into the control of their partitioning behaviors. *Chem. Geol.* 119771. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119771>.
- Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J.-I., Beck, H.P., 1998. Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model. *J. Colloid Interface Sci.* 208, 153–161. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5788>.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., 2010. Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Anal. Chim. Acta* 662, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.01.006>.
- Reuret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>.
- Sanematsu, K., Kon, Y., 2013. Geochemical characteristics determined by multiple extraction from ion-adsorption type REE ores in Dingnan County of Jiangxi Province, South China. *Bull. Geol. Surv. Jpn* 64, 18. <https://doi.org/10.9795/bullgsj.64.313>.
- Sanematsu, K., Watanabe, Y., 2016. Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits, in: *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits. Reviews in Economic Geology, USA*.
- Sanematsu, K., Murakami, H., Watanabe, Y., Duangsuirigna, S., Siphandone, V., 2009. Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60, 527–558. <https://doi.org/10.9795/bullgsj.60.527>.
- Sanematsu, K., Moriyama, T., Sotouky, L., Watanabe, Y., 2011. Mobility of rare earth elements in Basalt-Derived Laterite at the Bolaven Plateau, Southern Laos: Mobility of rare earth elements in laterite. *Resour. Geol.* 61, 140–158. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2011.00155.x>.
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., Watanabe, K., Watanabe, Y., 2013. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. *Mineral. Deposita* 48, 437–451. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0380-5>.
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., 2015. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *J. Asian Earth Sci.* 111, 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2015.05.018>.
- Sanematsu, K., Ejima, T., Kon, Y., Manaka, T., Zaw, K., Morita, S., Seo, Y., 2016. Fractionation of rare-earth elements during magmatic differentiation and weathering of calc-alkaline granites in southern Myanmar. *Mineral. Mag.* 80, 77–102. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.053>.
- Shields, G., Stille, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.* 175, 29–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00362-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00362-4).
- Sholkovitz, E.R., 1989. Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements. *Chem. Geol.* 77, 47–51. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90014-4).
- Silvester, E., Manceau, A., Drits, V.A., 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite; II, results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *Am. Mineral.* 82, 962–978. <https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1013>.
- Surya Prakash, L., Ray, D., Paropkari, A.L., Mudholkar, A.V., Satyanarayanan, M., Sreenivas, B., Chandrasekharan, D., Kota, D., Kamesh Raju, K.A., Kaisary, S., Balaran, V., Gurav, T., 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe–Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chem. Geol.* 312–313, 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.024>.
- Takahashi, Y., Shimizu, H., Usui, A., Kagi, H., Nomura, M., 2000. Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorption near-edge structure (XANES). *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2929–2935. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00403-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00403-8).
- Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M.A., Usui, A., 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 984–1008. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.016>.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.

- Trolard, F., Bourrie, G., Jeanroy, E., Herbillon, A.J., Martin, H., 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1285–1297. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00043-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00043-Y).
- Ure, A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.* 178, 3–10. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04791-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04791-3).
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Appl. Geochem.* 19, 1339–1354. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.016>.
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., Sposito, G., 2003a. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2649–2662. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00217-5).
- Villalobos, M., Trotz, M.A., Leckie, J.O., 2003b. Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.044>.
- Wan, Y., Liu, C., 2006. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 290, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.010>.
- Wang, Q., Huang, B., Guan, Z., Yang, L., Li, B., 2001. Speciation of rare earth elements in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visible and ICP-MS detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370, 1041–1047.
- Watanabe, Y., Kon, Y., Echigo, T., Kamei, A., 2017. Differential fractionation of rare Earth elements in oxidized and reduced granitic rocks: implication for heavy rare earth enriched ion adsorption mineralization: differential fractionation of REEs in granites. *Resour. Geol.* 67, 35–52. <https://doi.org/10.1111/rge.12119>.
- Wright, M.T., Parker, D.R., Amrhein, C., 2003. Critical Evaluation of the Ability of Sequential Extraction Procedures to Quantify Discrete Forms of Selenium in Sediments and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4709–4716. <https://doi.org/10.1021/es0342650>.
- Wu, C., Dianhao, H., Zhongxun, G., 1990. REE Geochemistry in the Weathered Crust of Granites, Longnan Area, Jiangxi Province: REE Geochemistry in Weathered Crust. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 3, 193–209. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.1990.mp3002006.x>.
- Yu, C., Drake, H., Mathurin, F.A., Åström, M.E., 2017. Cerium sequestration and accumulation in fractured crystalline bedrock: the role of Mn-Fe (hydr-)oxides and clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 199, 370–389. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.044>.
- Zhenghua, W., Jun, L., Hongyan, G., Xiaorong, W., Chunsheng, Y., 2001. Adsorption isotherms of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acid on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 13, 75–81. <https://doi.org/10.3184/095422901782775444>.
- Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C., 2010. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: a Review of Procedures. *Int. J. Analytical Chem.* 2010, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2010/387803>.

Chapitre 4

Altération expérimentale de l'allanite en condition hydrothermale : rôle des ligands et du pH

4.1 Introduction de chapitre

Dans la croûte continentale, les REE sont majoritairement contenues dans les minéraux accessoires, particulièrement la monazite et l'allanite (Bea, 1996). La monazite (phosphate) est un minéral important des gisements de REE et un outil de géochronologie U-Th-Pb largement utilisé en sciences de la Terre (e.g. Catlos et al., 2002). Par conséquent, sa stabilité thermochimique (compilation dans Gysi et al., 2018) et ses mécanismes d'altération lors des interactions fluide/roche (compilation dans Grand'Homme et al., 2018) sont relativement bien contraints. Bien que l'exploitation de l'allanite soit plus rare en contexte de gisement (section 2.3.3) et que son utilisation comme géochronomètre ait émergé plus récemment (e.g. Gregory et al., 2007), ce minéral est beaucoup moins résistant à l'altération que la monazite et joue donc un rôle fondamental dans la mobilité des REE. Dans des études sur les transferts de REE, il n'est pas rare que l'allanite soit considérée comme l'unique source de REE (Ichimura et al., 2020). Son altération en conditions hydrothermales et supergènes conduit notamment à la formation de fluorocarbonates (bastnäsite, synchysite) et de monazite (Littlejohn, 1981), qui sont les minéraux les plus exploités pour les REE (section 2.3.2). Il est donc étonnant qu'aucun support expérimental, à notre connaissance, n'ait tenté de contraindre les mécanismes réactionnels de l'allanite. Il est à noter que l'allanite a également été proposée comme pouvant contribuer significativement à la distribution du Ca dans la croûte continentale (Price et al., 2005). L'allanite est en effet ubiquiste des granites métalumineux, où les plagioclases ont souvent une composante anorthositique assez faible. La compréhension de la carbonatation d'allanite (e.g. comme pour la wollastonite, Daval et al., 2009) pourrait donc jouer un rôle sur le bilan global de la consommation atmosphérique du CO₂ lors de l'altération des silicates (Price et al., 2015).

Dans ce chapitre, nous présentons pour la première fois les résultats de l'altération expérimentale de l'allanite dans diverses conditions hydrothermales communément rencontrées : fluides enrichis en CO₂ en conditions faiblement acides ou alcaline à 200°C. Les fluides utilisés ont été dopés en ligands aqueux formant des complexes stables avec les REE : fluorures, phosphates, sulfates et chlorures (Migdisov et al., 2016). La partie suivante (4.2) détaille les processus d'altération hydrothermale, les caractéristiques de l'allanite et le rôle des ligands dans la complexation et le dépôt des REE. Puis, les expériences d'allanite sont présentées sous forme d'article prêt pour la soumission.

En annexe de cette thèse sont donnés :

- Les compositions en éléments majeurs et traces obtenues par microsonde électronique de l'allanite utilisée pour les expériences ; Les compositions en REE, Th et U obtenues par LA-ICP-MS sur l'échantillon d'allanite initiale ; Les analyses à la microsonde électronique des éléments majeurs et traces des produits secondaires issus de l'altération de l'allanite dans les diverses expériences (Annexe B) ;
- Un courte investigation au microscope électronique à transmission (MET) sur l'échantillon initiale d'allanite et quelques produits secondaires (Annexe C) ;
- Les résultats de thermogravimétrie et de spectroscopie infra-rouge obtenus pour les expériences en milieu acide dopées en F non soumis à publication (Annexe C) ;
- Les résultats (MEB, DRX, analyses des fluides) d'une expérience non présentée dans l'article sur un échantillon d'allanite métamicté. Ces résultats n'ont pas été interprétés, mais présentent de remarquables textures d'altération (Annexe D).

4.2 Contexte et état de l'art : altération hydrothermale et mobilité des REE

4.2.1 L'allanite : description et occurrences

4.2.1.1 Le "bazar" qu'est l'allanite (Ercit, 2002)

L'allanite appartient au groupe des **épidotes**, une famille variée de minéraux dont la formule structurale simplifiée est :



avec $A = Ca, Sr, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Th, REE^{3+}$ et U ;

et $M = Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Mg, Cr^{3+}$ et V^{3+} (Deer et al. 1986; Dollase, 1971).

L'espace A est composé de deux larges sites cationiques A(1) et A(2), accueillant préférentiellement le Ca et présentant des nombres de coordination différents. Les sites M, M(1), M(2), M(3) sont tous coordonnés octaédralement et accueillent préférentiellement l'Al en M(1) et M(2). Cette formule montre d'elle-même les nombreuses possibilités de composition au sein des épidotes et les possibles solutions solides (Tableau 4.1).

Tableau 4.1. Formules idéales des épidotes sans REE et épidotes riches en REE

End-member name	A(1)	A(2)	M(1)	M(2)	M(3)	T	O(4)
Clinozoisite	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH
Epidote	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH
Piemontite	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Mn ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH
Allanite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH
Dissakisite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH
Ferriallanite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH
Oxyallanite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O O
Dollaseite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Si ₃ O ₁₁	F OH
Khristovite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Si ₃ O ₁₁	F OH
Androsite	Mn ²⁺	REE ³⁺	Mn ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O OH

Le terme "**allanite**", anciennement *orthite*, a longtemps été utilisé pour décrire toutes les différentes variétés d'épidotes riches en REE. La limite avec des épidotes (épidote, clinozoisite et autres) aux concentrations élevées REE (quelques wt%) est encore assez confuse. La notion

de "sous-groupe de l'allanite" peut être définie, mais en pratique le terme éponyme "allanite" représente l'ensemble des minéraux membres (Ercit, 2002; Armbruster et al., 2006). Dans leur compilation, Gieré and Sorensen (2004) ont adopté une définition chimique de l'allanite pour **REE > 0.5 apfu** (unité d'atomes par formule). Les minéraux d'allanite couramment rencontrés correspondent à une solution solide allanite-ferriallanite proche du pôle allanite *stricto sensu* (Figure 4.1).

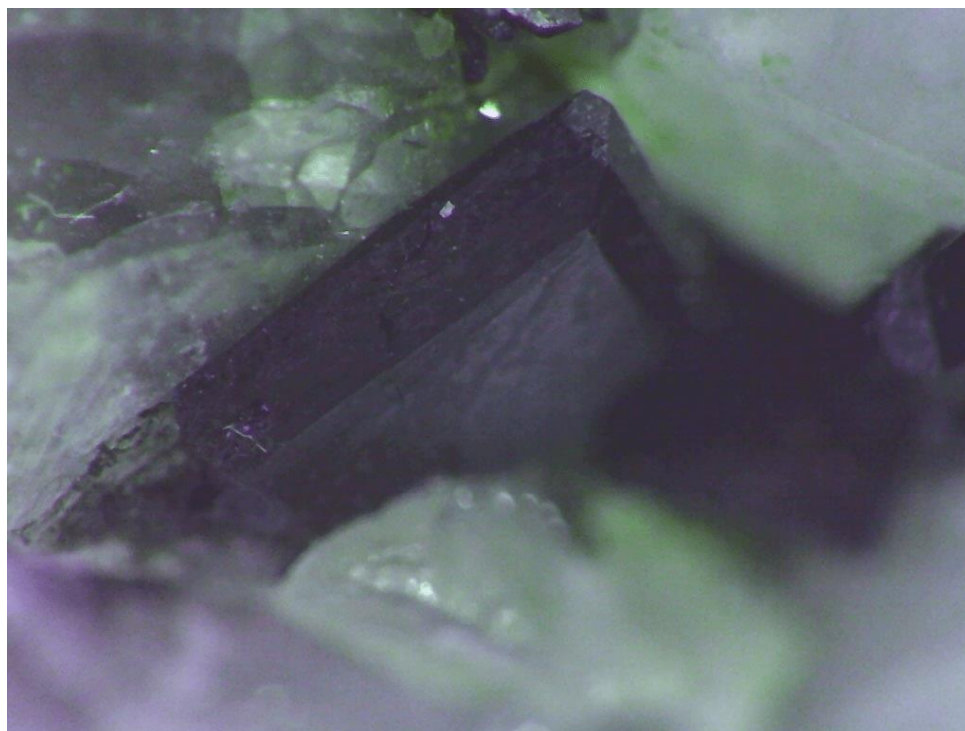
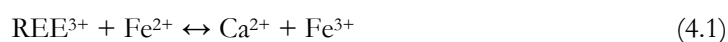
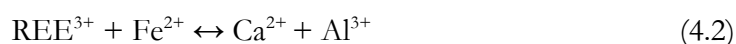


Figure 4.1. Crystal d'allanite dans une gangue de quartz, Minna Sierra, Complexe d'Estrella, Nouveau Mexique. Crédit photo N. Findling.

L'allanite est reliée à l'épidote par la double substitution :



et à la clinozoïsite par :



Peterson and MacFarlane (1993) ont également invoqué un mécanisme impliquant une substitution, telle que :



La structure de l'allanite est quasi identique à celle des épidotes et est résumée dans la Figure 4.2 d'après la compilation de Gieré and Sorensen (2004).

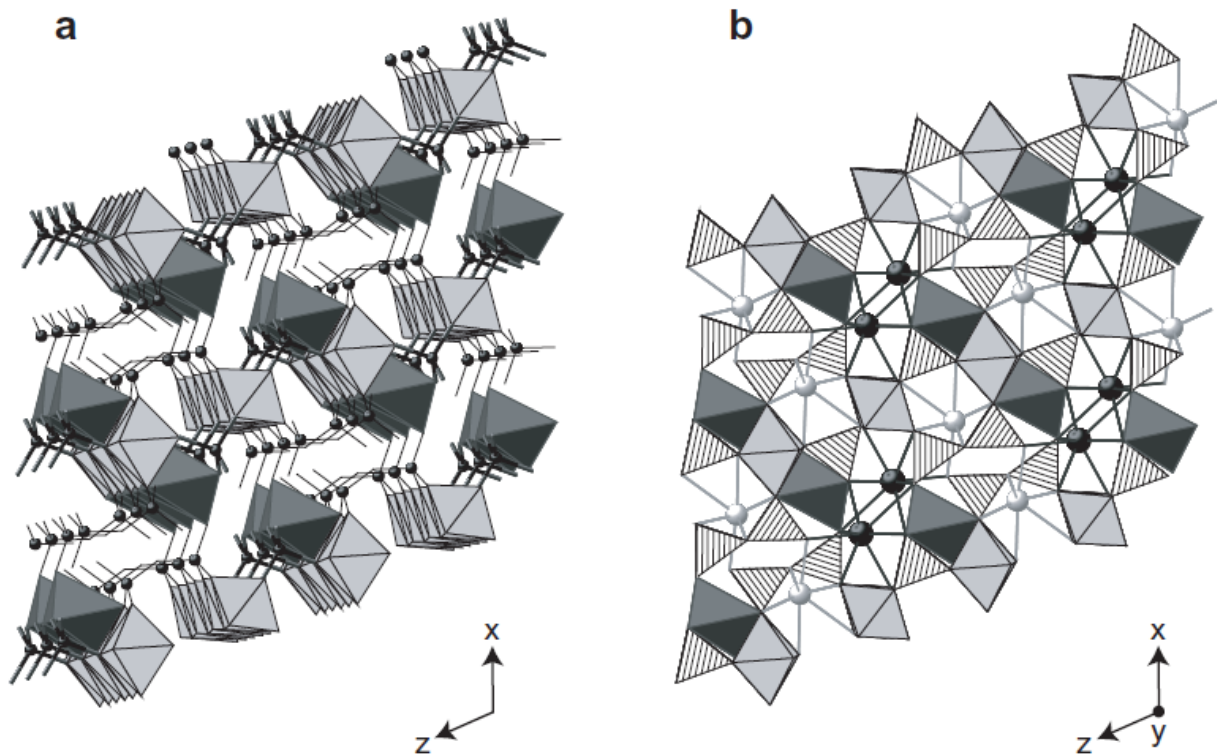


Figure 4.2. Structure cristalline de l'allanite d'après. *Crystal structure of allanite, drawn with CrystalMaker® using data from Dollase (1971). The structure consists of chains of edge-sharing octahedra, which are parallel to [010]: M(1) and M(2) sites are the light gray octahedra; M(3) octahedra are shown as dark octahedra. These chains are linked by single SiO₄ tetrahedra and double-tetrahedral groups (Si₂O₇). (a) Simplified diagram showing M and T sites only, viewed slightly off the b axis: Si(3) forms an isolated SiO₄ group (shown as sphere with stick bonds); Si(1) and Si(2) share an oxygen, forming an Si₂O₇ group (shown as spheres with wire bonds). (b) View parallel to the b axis: the SiO₄ and the Si₂O₇ groups are both shown as striated tetrahedra. The large cavities in the framework contain Ca²⁺ (small light gray spheres) and REE³⁺ (black spheres) in 9-fold and 11-fold coordination by oxygen, respectively.*

L'allanite peut contenir des quantités faibles mais significatives en actinides, typiquement ThO₂ = 0.5 - 2wt% jusqu'à UO₂ = 0.5wt% (Boston, 2014). De ce fait, l'allanite peut être utilisée comme **outil géochronométrique** (Catlos et al., 2002; Gregory et al., 2007, 2012; Pal et al., 2011). A la différence du zircon ou de la monazite, les minéraux les plus utilisés en géochronologie U-Th-Pb, l'allanite a l'avantage de pouvoir recristalliser totalement dans des conditions P-T métamorphiques plus faibles (homogénéisation élémentaire et isotopique) et de présenter souvent des cristaux plus larges (préservation des texture, chimie et isotopie interne). Toutefois, l'utilisation de l'allanite peut être limitée par sa capacité à intégrer du Pb commun (Poitrasson, 2002).

Les radionucléides présents dans la structure de l'allanite (principalement U et Th) sont soumis au processus naturel de désintégration radioactive. L'émission de particules α (noyaux ⁴He) crée des dommages cristallins par collision avec les atomes voisins et par leur déplacement relatif (Ewing et al., 1987). Ce processus d'endommagement par radiation aboutit à

l'amorphisation du minéral, c'est l'**état métamicté**. Une allanite métamicté peut se reconnaître par :

- son isotropie en microscopie optique avec une baisse de l'indice de réfraction (n) et de la densité (ρ) ;
- un total analytique en oxydes à la microsonde bas par hydratation ($< 96\%$, avec H_2O calculé compris) ;
- des textures d'altération vermiformes sous électron rétrodiffusés (BSE) en microscope électronique (MEB) ;
- une baisse de l'intensité et de la finesse des pics d'identification obtenus par diffraction à rayon X (DRX).

La monazite, et dans une moindre mesure le zircon, sont quant à eux beaucoup moins sensibles aux dommages radioactifs à cause de barrières énergétiques de recristallisation plus faibles (Ewing et al., 1987; Cetiner et al., 2005). Toutefois, l'allanite peut retrouver partiellement sa cristallinité par réchauffement (**recuit** ou *annealing*) à partir de 500 - 600°C (Paulmann et al., 2000; Cobic et al., 2010).

4.2.1.2 L'allanite, source majeure en REE dans la croûte continentale

L'allanite est un minéral primaire accessoire très commun des granitoïdes (granite, granodiorite, monzonite, syénite et pegmatite) et moins abondant dans les carbonatites et les roches volcaniques. Le Tableau 4.2 présente de manière non exhaustive quelques occurrences d'allanite décrites au moins partiellement dans différents systèmes magmatiques.

Tableau 4.2. Liste non exhaustive de description d'allanite dans divers types de roche

Type de roche	Localisation	Autres porteurs de REE, Th, U	Références
GRANITES (métalumineux à peralcalins)			
Granite	Bouclier canadien	Bst, Syn, Thr	Littlejohn, 1981
Granite	Idaho	Mnz II, Thr II	Wood and Ricketts, 2000
Granite	Province de Jiangxi, Chine du sud	Zrn, Ap, FICb II	Ishihara et al., 2008
Granite	Pluton de Wentworth, Nova Scotia	Chv, Zrn et autres	Papoutsas and Pe-Piper, 2013
Granite	Inada, Centre Japon	Xen, Fl-Ap	Ichimura et al., 2020
Granites type A	Stupné, Ouest des Carpates, Slovaquie	Fap, Bth, Syn, Bst, Mnz	Uher et al., 2015
Granite peralumineux	Caldeira de Streltsovka, Russie	Mnz, FICb II	Chabiron and Cuney, 2001
Granodiorite	Palm Springs, Californie	Ttn	Gromet and Silver, 1983
Granodiorite	Sardaigne, Italie	Ttn	Carcangiu et al., 1997
Monzogranite granodiorite	Hongrie	Zrn, Ap, Mnz, Ttn, FICb II	Buda and Nagy, 1995
Monzogranite	Massif de Bohême, Allemagne	Cer, Syn, Bst, Flc	Forster, 2000
Monzogranite	Souls-sous-Forêts, France	Fl-Ap, Ttn, FICb II, Mnz II, Xen II	Middleton et al., 2013
Leucogranite	ceinture orogénique de Dabie, Centre-Est Chine	abs.	Guo et al., 2017
Granite, quartz syénite	Redstone, New Hampshire, USA	FICb II	Caruso and Simmons, 1985
Quartz monzonite	Mont Falconer, Taylor Valley, Antarctique	abs.	Ghent, 1972
Tonalite	Bell Island Pluton, Alaska	abs.	Beard et al., 2006
Granites divers	Corse, France	abs.	Poitrasson, 2002
Granites divers	Japon	abs.	Hoshino et al., 2006
Granites divers	Sanin Belt, Chine	Bth, Ttn, Ap, Zrn, Hbl	Watanabe et al., 2017
Granitoïdes	Ouest des Carpates, Slovaquie	abs.	Petrík et al., 1995
Granitoïdes divers	Hongrie	Ap, Ttn, Mnz, FICb II	Buda et al., 2014
PEGMATITES			
	Rode, Ranch, Central Mineral Region, Texas	Aln, Zrn, Bst, Gdl, Frg, Trg	Ehlmann et al., 1964
	Rough Rock Lake, Ontario, Canada	Bst II	Cerny and Cerna, 1972
	Amherst County, Virginie	Bst, Crn, Flo, Mnz, Trg	Mitchell and Redline, 1980
	Bunker Hill, Virginie	Mnz II, Bst II, Cer II	Meintzer and Mitchell, 1988
	Province de Greenville	Mnz	Turlin et al., 2017
	Gabal-Ras Baroud zone, désert central, Égypte	Zrn, Ttn, Samarskite-Y	Abdel Monsif et al., 2018

Tableau 4.2. Suite

ROCHES PERALCALINES			
Série gabbro - syénite	Complexe alcalin de Ditrau, Carpathes, Roumanie	Thr, Trg, Cer et autres	Hirtopanu et al., 2013
Syénogranite	Morro do Coco, Ribeira Belt, Brésil	Ttn, Zrn	Bione et al., 2019
Granite	Chungju Unit, Corée du Sud	Zrn	No and Park, 2019
ROCHES VOLCANIQUES			
Obsidienne	Sandy Braes, Ireland du Nord	abs.	Brooks et al., 1981
Tuffs	Sumatra, Indonésie	abs.	Chesner and Ettliger, 1989
Rhyolites	Winston Lake, Province Supérieure, Canada	Mnz	Davis et al., 1994
CARBONATITES			
	Complexe de Fen, Norvège	Mnz ; FlCb	Andersen, 1986
	Dépôt d'Arshan, région Ouest Transbalkans	FlCb	Bulnaev and Karmanov, 2007
	Complexe du Wicheeda, Canada	FlCb, Mnz et autres	Dalsin et al., 2015
	Huayangchuan, Qinglin Belt, Chine	Fap, Zrn	Xue, 2020

abs = absence de description d'autres minéraux accessoires ou secondaires de REE. Aln = allanite ; Ap = apatite ; Bth = britholite ; Bst = bastnäsite ; Cer = cériite ; Chv = chevkinite ; Crn = cérianite ; Fap = fluorapatite ; Flc = fluocériite ; FlCb II = fluorocarbonates secondaires ; Flo = florencite ; Frg = fergusonite ; Gdl = gadolinite ; Hbl = hornblende ; Mnz = monazite ; Thr = thorite ; Trg = thorigummite ; Ttn = titanite ; Xen = xénotime ; Zrn = zircon.

L'allanite est également un produit métamorphique sur une grande gamme de température, jusqu'à des faciès d'ultra-haute pression, entretenant notamment de complexes relations de phase avec la monazite (Hermann, 2002; Wing et al., 2003; Janots et al., 2007; Krenn and Finger, 2007; Cenki-Tok et al., 2011; Čopjaková et al., 2011; Boston et al., 2017).

Les coefficients de partage magmatique montrent que les LREE sont préférentiellement incorporées dans l'allanite plutôt que les HREE (Gieré and Sorensen, 2004). En l'absence de monazite ou de titanite dans une roche, l'allanite peut être considérée comme le porteur majoritaire (Gromet and Silver, 1983; Ichimura et al., 2020). Au vu de l'ubiquité de l'allanite, il est étonnant de voir que les données expérimentales sur l'allanite sont pauvres, sauf pour les expériences de recuit. L'étude de Hermann (2002) fait état de la stabilité expérimentale d'une solution solide allanite-zoisite pour des températures HP/HT (2.0 - 4.5 GPa et 700 - 1150°C). Budzyń et al. (2011) ont déterminé les relations de stabilité monazite-allanite-fluorapatite-épidote de REE pour des conditions métamorphiques de faciès amphibolitique (450 - 610 MPa et 450 - 500°C) pour différente composition de fluides (H₂O + KCl / NaCl / CaCl₂ / Na₂Si₂O₅ / CaCO₃; HCl; NaOH; KOH; Ca(OH)₂).

4.2.1.3 L'allanite et son cortège minéralogique d'altération

Les produits d'altération de l'allanite sont majoritairement représentés par des REE-**fluorocarbonates** (bastnäsite, synchysite) et de REE-**phosphates** (monazite, groupe du rhabdophane) en fonction de l'activité des ligands en solution pour les REE, en association avec des oxydes (cérianite, quartz, oxyde de Fe, Al, Ti), calcite et/ou fluorite et des phyllosilicates (chlorite, saponite, illite, halloysite) accommodant les autres éléments constitutifs de l'allanite (Figure 4.3A). La dominance des fluorocarbonates et des phosphates de REE comme produits de l'altération secondaire intervient dans des contextes différents, peralumineux, alcalins, ou carbonatites, même à de faibles conditions de température (Poitrasson, 2002; Berger et al., 2008; Uher et al., 2015). Cette redistribution est aussi observée lors de l'altération d'autres silicates sources de REE, particulièrement la titanite (Figure 4.3A).

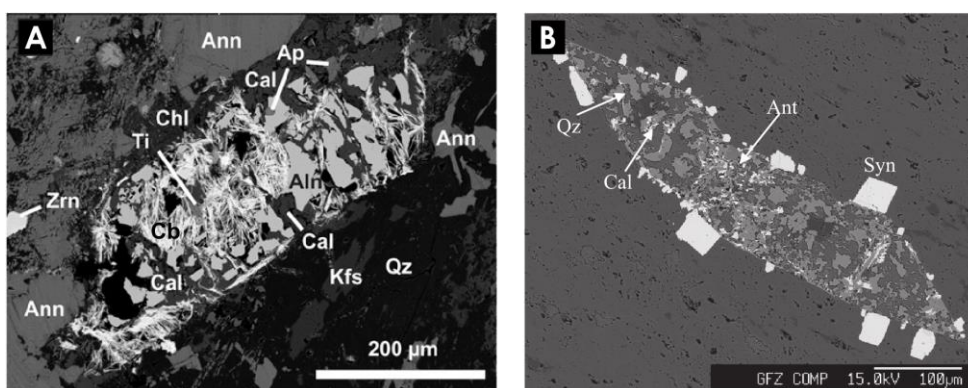


Figure 4.3. Images en électrons rétrodiffusés (BSE) de (A) allanite déstabilisée par altération hydrothermale, granite type A de Stupné, ouest des Carpates, Slovaquie. Image issue de Uher et al. (2015) ; et (B) titanite déstabilisée par altération hydrothermale, monzogranite de Soultz, Soultz-sous-Forêts, France. Image issue de Middleton et al. (2013). Aln = allanite ; Ann = annite ; Ant = anatase ; Ap = fluorapatite ; Cal = calcite ; Cb = carbonates de REE ; Kfs = feldspaths alcalins ; Qz = quartz ; Syn = synchysite ; Ti = phase de Ti ; Zrn = zircon.

4.2.2 Transport et déposition des REE : apports de la modélisation

Depuis ces deux dernières décennies, un groupe de recherche mené par A. E. Williams-Jones et A. A. Migdisov à l'université de McGill (Canada) établit une base de données importante sur la stabilité expérimentale des complexes aqueux des REE et des actinides à haute température, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de leur mobilité en contexte hydrothermal. Une grande force de leur travail est d'avoir montré que l'extrapolation en température de la stabilité des complexes de REE à partir de données expérimentales à

température ambiante peuvent diverger fortement (Figure 4.4). Cette partie fait état de leurs travaux et des résultats de leurs modélisations.

4.2.2.1 Température et composition des fluides hydrothermaux

Un fluide peut être considéré comme hydrothermal pour une température $> 100^{\circ}\text{C}$, cependant, l'analyse des inclusions de fluides suggère des températures comprises entre 250 et 500°C pour la plupart des fluides ayant affecté les gisements de REE riches en minéraux hydrothermaux, dont le Bayan Obo (Williams-Jones et al., 2012).

Un important paramètre du fluide modérant le comportement des REE est sa composition en ligands. De nombreux ligands pouvant complexer les REE sont présents dans les fluides hydrothermaux : fluorures, chlorures, sulfates, carbonates, hydroxylys ou phosphates. Leurs concentrations et leurs natures influencent la distribution et fractionnement des REE en contrôlant la solubilité des phases minérales et la stabilité des complexes aqueux. Le ligand le plus abondant dans les systèmes hydrothermaux est l'ion Cl^- . La salinité des fluides peut être extrêmement variable d'un système hydrothermal à un autre. Typiquement, les valeurs sont comprises entre 7 et 18 wt% NaCl, mais des valeurs fortes jusqu'à 44 wt% NaCl ont été mesurées (Williams-Jones et al., 2012).

4.2.2.2 Transport et fractionnement des complexes aqueux

Le transport des REE en solution aqueuse dépend de nombreux facteurs : pH, Eh, température et activité des ligands anioniques. La stabilité et la spéciation des complexes varient donc en fonction des conditions du fluide. Dans les systèmes naturels, les principaux ligands de transport peuvent se résumer à Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , OH^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} . A température ambiante, la stabilité des complexes de REE est la plus forte pour les ligands de type fluoré et bicarbonate (ligands forts) et la stabilité des complexes augmentent avec le rayon ionique. A haute température, la stabilité des complexes de REE avec ces ligands a longtemps été prédite par les modèles de Haas et al. (1995) et Wood (1990), à partir des données expérimentales obtenues à température ambiante. Celles-ci ont été toutefois réévaluées à partir des expériences à haute température (révision dans Migdisov et al., 2016). Comme le montre la Figure 4.4, l'écart entre les constantes de formation prédites et mesurées expérimentalement augmentent avec la température pour atteindre plusieurs ordres de grandeur à 250°C pour les complexes fluorés de REE. Ceci est d'autant plus vrai pour les HREE, dont les constantes de solubilité deviennent moins stables que celles des LREE avec l'augmentation de T. Malheureusement, si quelques données expérimentales ont été présentées lors d'une

conférence (Kokh et al., 2017), il n'existe pas pour l'instant de jeux de données fiables pour prédire la stabilité et la spéciation des complexes carbonatés de REE à haute température, ce qui représente une limite intrinsèque pour comparer les résultats expérimentaux en système carbonaté de notre étude avec des prédictions thermochimiques.

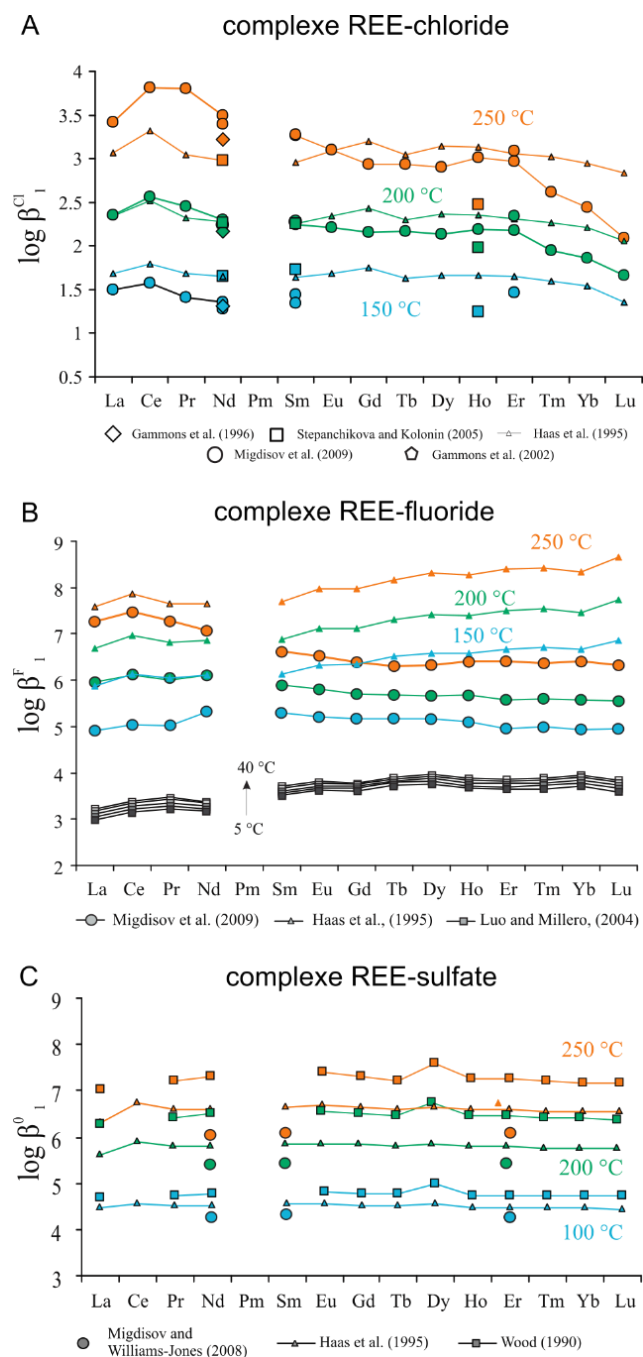
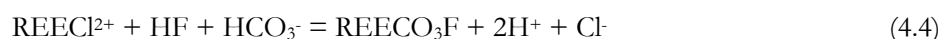


Figure 4.4. Comparaison des premières constantes de formation des complexes de REE-chloride (A), -fluorides (B) et -sulfates (C) obtenus expérimentalement et extrapolés depuis les données à température ambiante de Haas et al. (1995). Modifié d'après la compilation de Migdisov et al. (2016).

4.2.2.3 Modèles de déposition hydrothermale

Le transport des REE va donc dépendre de la réactivité des minéraux porteurs, de la stabilité des complexes en solution, et enfin de la sursaturation vis-à-vis de phases secondaires. Au vu des échantillons naturels, les fluorocarbonates et phosphates sont les minéraux d'altération les plus couramment rencontrés et ceux pour lesquels des données thermodynamiques sont disponibles pour certains pôles purs (Cetiner et al., 2005; Gysi et al., 2015, 2018). Toutefois, leurs stabilités thermodynamiques sont encore mal prédites et les calculs thermochimiques reposent encore souvent sur les propriétés thermochimiques de phase solide comme les fluorures et hydroxydes de REE qui sont extrêmement rares ou inexistantes en milieu naturel (Figure 4.5). Néanmoins, étant donné la faible solubilité des fluorocarbonates et des phosphates de REE, déjà soulignée dans le cas de l'altération supergène, les ions F^- et PO_4^{2-} jouent un rôle significatif dans le **dépôt** des REE, contrairement aux ions Cl^- et SO_4^{2-} plus aptes au **transport** des REE (Figure 4.5). En effet, malgré la forte stabilité des complexes REE-fluorides, la sursaturation vis-à-vis des phases secondaires entraîne la précipitation de minéraux comme la fluocérite $REEF_3$, mais surtout de la bastnäsite. En considérant une complexation probable type $REECl^{2+}$, le mécanisme de dépôt des fluorocarbonates peut être simplement décrit par l'équation (4.4) ci-après :



Une augmentation du pH et/ou de l'activité de HCO_3^- (Figure 4.5) des fluides hydrothermaux est facilement concevable à travers l'interaction du fluide avec des roches mères en systèmes carbonatites (exemple des dolomies du Bayan Obo, Figure 2.9) ou peralkalines ou par altération des silicates (Migdisov et al., 2016). La chute de température lors de la circulation du fluide transportant les REE peut également aboutir à leur précipitation par déstabilisation des complexes de REE (Figure 4.5).

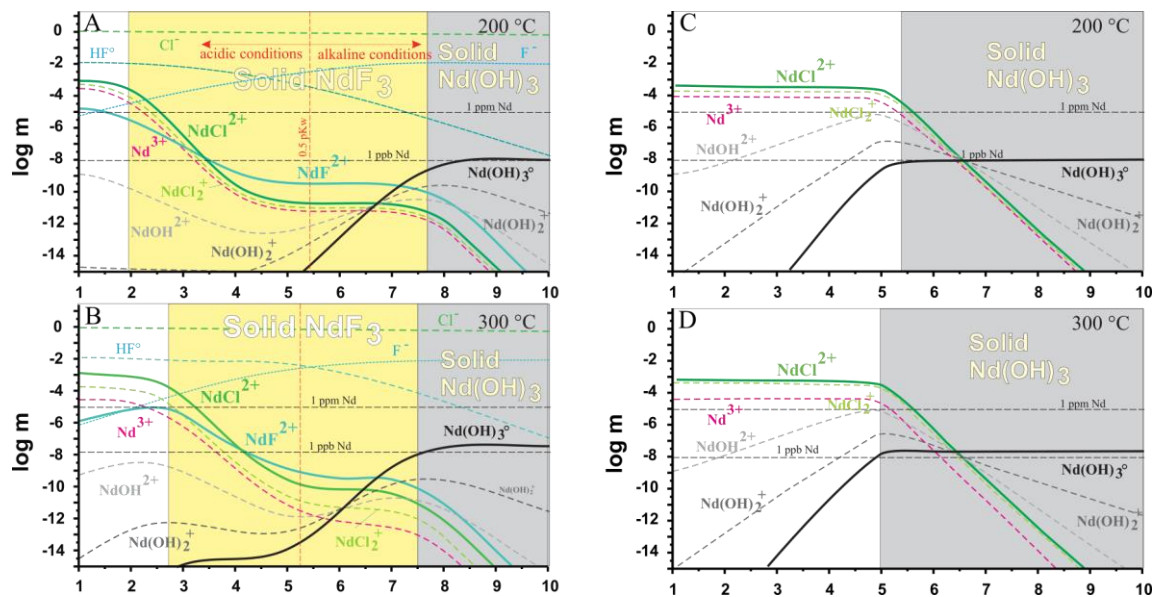


Figure 4.5. Spéciation du Nd en fonction du pH à 1000 bar, à 200°C (A et C) et 300°C (B et D). La composition du fluide avant équilibre est NaCl = 10wt%, Na₂SO₄ = 2wt%, Nd = 200 ppm et soit avec HF = 500 ppm (A et B), soit sans HF (C et D). La stabilité des différents complexes aqueux de Nd est donnée par les lignes à tirets. Les champs de stabilité des solides NdF₃ et Nd(OH)₃ sont colorés en jaune et gris respectivement. D'après la compilation de Migdisov et al. (2016).

4.2.3 Méthodes expérimentales

La redistribution des REE durant l'altération hydrothermale implique de nombreuses réactions hétérogènes. Les expériences d'altération hydrothermale ou de solubilité permettent de contraindre la stabilité des phases et leur cinétique de dissolution et de caractériser les transferts d'éléments d'intérêt en discriminant différents paramètres (pression, température, chimie du fluide). Les deux grands types d'expérimentation les plus utilisés sont les expériences en **batch** et les expériences de percolation (**flow-through**). Le second type d'expériences sera détaillé dans le chapitre suivant, mais on peut d'ores et déjà mentionner qu'une différence majeure avec les expériences en réacteurs est le maintien d'un **constant déséquilibre** par renouvellement continu des fluides.

Les expériences en batch consistent à sceller un échantillon (simple minéral ou assemblage minéralogique) dans un **réacteur** (téflon, titane, inox ou capsules en Au/Pt) en présence d'une solution en contrôlant la température. En fonction de l'appareillage, les fluides peuvent être prélevés tout au long de l'expérience et l'avancement de la réaction (composition du fluide, taux de libération/consommation élémentaire) déterminé en fonction du temps. Ce type de manipulation offre la possibilité de réaliser beaucoup d'expériences dans des temps assez courts et de pouvoir comparer le rôle des paramètres physicochimiques (T, pH, ligands, ...) sur les mécanismes réactionnels ainsi que leurs degrés d'avancement au cours du temps. L'étude

sur des temps plus longs est facilitée par une maintenance faible. Un phénomène majeur à prendre en compte dans ce type d'expérimentation est **l'évolution des solubilités** dans le fluide, induite par les variations des concentrations des solutés au cours de l'avancement des réactions d'altération et le rapprochement progressif d'un état à l'équilibre entre fluide et solide. Dans ce système clos, cette évolution vers l'équilibre peut engendrer une diminution des vitesses de réaction qui se manifesteront notamment par une réaction incomplète du minéral en voie d'altération. Ceci diffère de la majorité des interactions fluide-roche dans les environnements naturels où le déséquilibre est maintenu. Les études expérimentales sont nombreuses et se concentrent beaucoup sur la monazite pour son rôle majeur dans le contrôle du budget en REE et son importance comme géochronomètre (e.g. Grand'Homme et al., 2018).

4.3 Article – Réactions de l'allanite et distribution des REE au cours d'expériences d'altération à 200°C : rôle du pH et des ligands aqueux

Allanite reactions and REE redistribution during alteration experiments at 200°C: role of pH and aqueous ligands

Axel Denys^{1*}, Anne-Line Auzende¹, Emilie Janots^{1*}, German Montes-Hernandez¹, Nathaniel Findling¹, Pierre Lanari²

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTerre, 38000 Grenoble, France

²Institute of Geological Sciences, University of Bern, Baltzerstrasse 1+3, CH-3012 Bern

*Corresponding authors:

Axel Denys (axel.denys@univ-grenoble-alpes.fr)

Emilie Janots (emilie.janots@univ-grenoble-alpes.fr)

Abstract

Allanite, an accessory mineral of the epidote group, is a main host of rare earth elements (REE) in the continental crust. In this study, reaction mechanisms of allanite alteration and REE redistribution were investigated through batch experiments on natural homogeneous crystalline allanite grains (diameter 20-50 μm) in presence of carbonate-bearing hydrothermal fluids at 200°C, with different aqueous ligands. For F-doped experiments, times-series experiments run for slightly acidic and alkaline solutions indicate that alteration extent reaches almost a plateau after 15 days with < 35% allanite left in alkaline conditions, but for 120 days with 75% allanite left in acidic conditions. In comparison, experiments done for 120 days in acidic conditions, show that alteration reaction extent is high in the P-doped system (30% allanite left) but negligible for Cl- and S-doped systems (95% allanite left). In systems with significant reaction extents, solid products characterization shows that Al, Si and Fe released by allanite dissolution redistribute in hematite, analcime, smectite and Al-hydroxide, while the minerals containing the Ca and the REE vary with fluid chemistry. In the F-doped system, carbonation reactions lead to fluorocarbonate precipitation, associated with fluorite in acidic conditions and with calcite, burbankite group mineral in alkaline conditions. Secondary fluorite and calcite can host LREE up to a few weight percent. In the P-doped system, there are phosphation reactions (monazite and hydroxyapatite) instead of carbonation. Fluids analyses confirm that experiments were close to a saturation degree approaching equilibrium at 120 days. Allanite dissolution appears incongruent with $\text{Si} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{REE}$. Concentrations indicate that most elements released by dissolution are redistributed in secondary solid products. Under alkaline conditions with higher carbonate activities, the solubility of Ca, Fe, REE, Th and U are increased. In all the experimental fluids, relatively flat REE-normalized patterns attest of severe HREE fractionation in respect to solid products (LREE-enriched). Based on the similar fluid compositions in acidic systems, the dramatic change of alteration reaction mechanisms and rates are attributed to the precipitation of secondary REE-phases at the mineral interface. Thus, it promotes disequilibrium through the fluid and enhance the mineral surface reactivity.

1 Introduction

Allanite, with ideal formula $\text{CaREEFe}^{2+}(\text{Al,Fe}^{3+})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, is an epidote group mineral considered as a main REE-carrier, with monazite, in the continental crust (Gromet and Silver, 1983). In this mineral, incorporation of the light REE (LREE: La to Gd) is substantially favored over the heavy REE (HREE: Tb to Lu + Y). The mobility of these critical metals is thus highly dependent on allanite behavior during fluid-rock interactions. Primary allanite occurs as an accessory phase in a wide range of rocks, from volcanic to metamorphic and particularly abundant in granite, syenite and pegmatite (Gieré and Sorensen, 2004 and references therein). It is a good petrological proxy and geochronometer for metamorphic processes, magma sourcing, migmatization mechanisms or fluid/rock interactions at hydrothermal conditions (Hoshino et al., 2006; Gregory et al., 2007, 2012; Janots et al., 2008; Pal et al., 2011; Anenburg et al., 2015; Cenko-Tok et al., 2011). Its role has been also described as the main primary REE and U source in supergene and hydrothermal systems (Caruso and Simmons, 1985; Berger et al., 2008; Ichimura et al., 2020), up to economic levels (Chabiron and Cuney, 2001; Corriveau et al., 2007; Sanematsu et al., 2015). Hydrothermal allanite alteration is common and secondary REE-products are diverse: fluorocarbonates (Littlejohn, 1981; Williams-Jones and Wood, 1992; Forster, 2000; Buda et al., 2014; Uher et al., 2015; Andersson et al., 2018), phosphates (Mitchell and Redline, 1980; Wood and Ricketts, 2000; Poitrasson, 2002; Hirtopanu et al., 2013) and silicates (Morin, 1977; Smith et al., 2002; Guha et al., 2020). Frequently, secondary Th-products are also described (Buda and Nagy, 1995; Middleton et al., 2013). Most authors accord to limited REE transport and local precipitation of secondary REE-rich products as rims, fracture-filling material, partial or total replacement of allanite. These alteration reactions appear thus important for understanding REE mobility during fluid/rock interaction in the continental crust. Moreover, as an important host of Ca in granites, the epidote-group are calco-silicate minerals that have been proposed to be significantly consuming atmospheric CO_2 over geologic time (Price et al., 2005).

It is widely accepted that high allanite alterability compared to epidote (Price et al., 2005) is due to its metamict state, caused by α -particle bombardment damaging the structure, even for low Th and U content (Ewing et al., 1987; Ercit, 2002), but the role of other inherent factors such as crystallochemistry of allanite or the physicochemical conditions of the fluid remain poorly understood. While examples of natural allanite alteration are numerous, its experimental reactivity in presence of hydrothermal fluids has to our knowledge received little

attention (Budzyń et al., 2011), in contrast to monazite (e.g. compilation in Table 4.1 from Grand'Homme et al., 2018). In order to fulfil this gap, allanite alteration experiments were conducted on natural homogeneous crystalline grains (diameter 20-50 μm) in presence of carbonate-bearing hydrothermal fluids with various ligands (fluorine, phosphate, sulfate or chloride) under acidic and alkaline conditions at 200°C for durations from 15 to 180 days. Experimental results on solid and fluid products indicate that allanite alteration extent and mechanisms are strongly controlled by the fluid composition and precipitation of secondary LREE-rich phases, as fluorocarbonates and phosphates.

2 Analytical methods and experimental procedure

2.1 Starting material

Experiments were run from the same allanite material corresponding to a centimetric monocrystal of allanite from the Frontenac formation in the Central Metasedimentary Belt of the Grenville Orogen (Ontario, Canada). Crystallization ages, based on associated titanite U-Pb geochronology, range from 1178 to 1157 Ma (Mezger et al., 1993). The allanite was first crushed manually and then grinded mechanically using a planetary micro mill Fritsch Pulverisette 7. To ensure sufficient kinetics and a suitable grain size for post-experimental characterization, we selected an initial grain size of 20-50 μm after sieving. Minor REE-carbonates alteration in micro-cracks (not detected on X-ray diffraction pattern) was removed by soaking allanite powder with acetic acid 1M in a microsonic bath during 10 min. After centrifugation (3500 rpm, 10 min), the solid residue was filtered through 2.7 μm glass fiber filter and dried overnight at 50°C. The material was stored in spectroscopic plastic tubes in the dark at ambient temperature.

2.2 Experimental procedure

Experiments were conducted by reacting 150 mg of powdered allanite with 1.5 mL of aqueous solutions (Table 4.3) in 3 mL Teflon cell reactor sealed into a steel autoclave without agitation (“static batch reactor”) placed in a multi-oven at 200 °C ($P_{\text{sat}} \approx 16 \text{ bar}$ or $16 \text{ bar} + \text{CO}_2$ when CO_2 was added). Slightly acidic solutions consist of ultra-pure water mixed with 120 mM (equivalent of REE molar content in allanite) of fluorine (introduced as solid NaF), phosphate ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), sulfate (Na_2SO_4) or chloride (NaCl), to which was added 99.9% certified pure carbonic ice (around 30 mg for an initial pH of around 4-5). For alkaline systems

ultrapure water was replaced by 1.5mL of NaHCO₃ 1M solution (pH = 8.7, Lafay et al., 2014). First experiments using NaF as ligands in acidic and alkaline systems were performed (15, 30, 60, 120 and 180 days) to investigate the kinetics of the reactional processes (Table 4.3). Experiments with other ligands were run for 120 days for comparison. At the end of each experiment, the sealed reactor was rapidly quenched in cold water. Recovered solutions were collected carefully with a syringe, filtered to remove solid residue (0.2 μm), diluted 5 times in ultra-pure water slightly acidified with nitric acid and immediately stored at 4°C in free-ion tube for further characterization. Residual solid was collected, dried at 60°C for one night, weighted and stored at ambient temperature. A fraction of each solid run product was included in epoxy resin and finely polished (mirror surface) for microscopic and electron microprobe analyses.

Table 4.3. Experimental conditions and solid products

Set	Exp.	Carbonate source	Ligands (120 mM)	Days	Aln (%)	Secondary solid products (%)
B1	B1015	Carbonic ice	NaF	15	93	Bst (1.2%); Syn (1.5%); Fl (2.0%); Hem (2.1%);
	B1030	Carbonic ice	NaF	30	92	Bst (2.2%); Syn (1.0%); Fl (2.5%); Hem (2.0%);
	B1060	Carbonic ice	NaF	60	95	Bst (3.2%); Fl (3.6%); Hem (2.4%); Ana (4.9%);
	B1120	Carbonic ice	NaF	120	76	Bst (5.1%); Syn (< 1%); Fl (4.3%); Hem (2.2%); Ana (12%);
	B1180	Carbonic ice	NaF	180	77	Bst (5.6%); Fl (5.8%); Hem (4.7%); Ana (7.3%);
B2	B2015	NaHCO ₃ ⁻ 1M 1.5mL	NaF	15	36	Bst (2.0%); Syn (1.0%); Par (6.6%); BGM (8.9%); Cal (4.5%); Hem (8.9%); Ana (22%); Sme (6.7%); Nrd (3.1%)
	B2030	NaHCO ₃ ⁻ 1M 1.5mL	NaF	30	29	Bst (3.1%); Syn (1.0%); Par (8.9%); BGM (5.7%); Cal (4.5%); Hem (8.4%); Ana (26%); Sme (7.7%); Nrd (4.1%)
	B2060	NaHCO ₃ ⁻ 1M 1.5mL	NaF	60	31	Bst (3.1%); Syn (1.7%); Par (8.9%); BGM (9.4%); Cal (8.4%); Hem (9.1%); Ana (24%); Sme (7.6%); Nrd (1.8%)
	B2120	NaHCO ₃ ⁻ 1M 1.5mL	NaF	120	23	Bst (5.2%); Syn (< 1%); Par (3.3%); BGM (5.9%); Cal (9.5%); Hem (9.9%); Ana (31%); Sme (7.2%); Nrd (3.8%)
B3	B3P120	Carbonic ice	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	120	27	Mnz (15%); Hap (13%); Hem (6.8%); Ana (31%); Sme (6.3%)
	B3S120	Carbonic ice	Na ₂ SO ₄	120	97	Anh (1.6%); Ana (1.6%)
	B3Cl120	Carbonic ice	NaCl	120	98	HI (2.0%)

Carbonic ice is certified 100% pure CO₂ – around 30 mg (after the epoxy reactor closure). Aln = allanite; Ana² = analcime; Anh = anhydrite; Bst = bastnäsite; Cal = calcite; Chl = chlorite; Fl = fluorite; Hap = hydroxyapatite; Hem = hematite; HI = halite; Mnz = monazite; Nrd = nordstrandite; Par = parisite; BGM = burbankite-group mineral; Sme = smectite; Syn = synchysite

² For a better reading comprehension with Aln (allanite), Ana designate analcime instead of recommended abbreviation Anl (Whitney and Evans, 2010).

2.3 Solid characterization methods

2.3.1 X-Ray Diffraction (XRD) and Rietveld refinement

Initial and post-experimental samples were characterized by XRD at ISTERre (Grenoble, France). Samples were grounded using a McCrone micronizing mill, oven-dried overnight and prepared as a randomly oriented mount. The XRD patterns were recorded with a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a SolXE Si(Li) solid state detector from Baltic Scientific Instruments using CuK α ₁₊₂ radiation. Intensities were recorded at 0.026° 2-theta step intervals from 5 to 90° (10 s counting time per step). Eva Bruker software associated with ICCD pdf database was used first to determine the modal composition of powder. Then, Rietveld refinement with Profex/BGMN software was performed to precisely quantify mineral abundances. Quality of Rietveld refinement is assessed with χ^2 factor, which is between 2.5 and 4 for all experiments. Set up of the refinement has been challenging because of mainly allanite fitting. Lattice parameters, structure and chemistry of the used allanite diverge of referenced patterns. Moreover, after heating, small structure change could also occur. However, minerals presented in Table 4.3 are clearly identified by XRD and/or SEM.

2.3.2 Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG - SEM)

The microscopical investigation was performed by using ZEISS GeminiSEM 500. The measurements were carried out in high-vacuum mode using a high tension (EHT) of 3 kV for a working distance (WD) between 3.4 and 4.8 mm. Samples were sputtered with a thin cover of Au-Pd. Complementary investigations were performed using the conventional environmental SEM Tescan Vega 3. The measurements were carried out in high-vacuum mode ($9.9 \cdot 10^{-9}$ bar), using an accelerating voltage of 16 kV, with 90 nm spot size and 15 mm working distance. Samples were sputtered with 20 nm of carbon. The microscope is equipped with the 300mm² Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) manufactured by Rayspec with SamX's electronic system and software.

2.3.3 Electron probe micro-analyzer (EPMA)

Quantitative chemical analyses of initial and post-experimental allanite and secondary products (when the grain size was suitable) were carried out using a JEOL JXA-8230 electron probe micro-analyzer (EPMA) equipped with five wavelength-dispersive spectrometers (WDS) at ISTERre (Grenoble, France). Analytical conditions were: 15 kV acceleration voltage, 12nA beam current and 1-5 μ m beam size. The ZAF correction procedure was applied using

the JEOL software for quantitative analysis. The detection limits range between 0.01 and 0.04 wt% using 2-sigma criterion (Batanova et al., 2018).

2.3.4 Laser Ablation Inductively-coupled Plasma – Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) trace element analysis

Trace element analysis of allanite was performed at the Institute of Geological Sciences (University of Bern) using a LA-ICP-MS Geolas Pro 193 nm ArF excimer laser coupled to an Elan DRC-e quadrupole ICP-MS. A He-H₂ gas mixture (1 and 0.008 L.min⁻¹ respectively) was used as the aerosol transport gas. Allanite trace element analyses were performed with laser beam diameters of 16, 24 and 32 μm, frequencies of 9 and 7 Hz and energy densities on the sample of 5.0 J.cm⁻². Sample analyses were calibrated using GSD-1Gg and accuracy was monitored using the reference material NIST SRM 612 (Jochum et al., 2005, 2011). Data reduction was performed using the SILLS software package (Guillong et al., 2008) and LOD values obtained with the method of (Pettke et al., 2011).

2.4 Fluid characterization methods

2.4.1 Inductively-coupled Plasma (ICP)

All solutions were stored using metal-free tubs (VWR). For accurate trace elements quantification, measurements were performed by ICP-MS using a Thermo X serie2 spectrometer. Recovered solutions were diluted 3 times, providing an analyzable volume of 6 mL in the same HNO₃ 2% solution used for major and minor elements. Finally, 0.5 mL of indium solution was systematically added as an internal standard to correct for the drift of the ICP-MS. The Collision Cell Technology (CCT) was used for some elements (Ca, Fe and Mn) to reduce polyatomic interferences with 5% H₂ in He gas. Measurement quality was evaluated by duplicating the measurement of standards which were analysed several times on the ICP-MS. Calculations, to extract concentrations from the integration of peak signals, were performed off-line. Reproducibility depends on the nature of the analyzed element: it ranges between 1 and 19% for REE and from 3 to 30% for other trace elements. The detection's limits are defined as 3 times the blanks average. All data below LD are excluded. Because the use of a torch in quartz for ICP-MS, Si was then determined by atomic emission spectrometry (ICP-AES) using a Perkin ElmerOptima 3000 DV ICP-AES. Solutions were diluted five times

in HNO₃ 2%, providing the minimum analysable volume. The same HNO₃ solution was used to prepare standards and blanks. Analytical error for Si is 8 %.

2.4.2 Capillary electrophoresis (CE)

Anionic content (Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, PO₄²⁻, HCO₃⁻) in the recovered solutions was quantified using a capillary electrophoresis (CE) system by WATERS®. The CE apparatus was equipped with a fused capillary (75 µm i.d. x 60 cm total length) and a diode detector. The CE was operated at 20°C and at a voltage of 20 kV. Electrophoregrams were recorded with the indirect mode detection at 254 nm with Hg lamp. The background electrolyte (BGE) was composed of 4.6 mmol.L⁻¹ Na₂CrO₄ solution, 0.5mmol/ L⁻¹ OFM-OH™ from WATERS™ and H₃BO₄ (pH = 8.0). Prior to each measurement series, the capillary was conditioned by flushing with 1 mol.L⁻¹ NaOH and 0.1 mol.L⁻¹ NaOH (5 min each) followed by a 10 min flush with deionized water and BGE solution (15 min flush). The capillary was preconditioned prior to each measurement by flushing the BGE for 1 min. All samples were measured in duplicate using hydrostatic injection mode.

3 Results

3.1 Allanite alterations reactions

3.1.1 Fluorine-doped system

Slightly acidic conditions (B1)

In this first set of experiments, time series runs were performed under the same physical conditions (T = 200°C, P = ~ 16 bar), with fluorine as ligand present in the aqueous solution. Duration of the experiments ranged from 15 to 180 days. The initial pH imposed by pure carbonic ice is slightly acidic (B1). Evidence of allanite alteration is observed from the first 15 days. XRD analyses show that allanite is replaced by secondary minerals resulting in 7% of newly formed phases (Figure 4.6a). Secondary assemblage proportion continuously increases to seemingly reach a plateau after 120 days, close to 25% total alteration. The alteration assemblage, obtained by XRD and Rietveld refinement, consists of fluorite, hematite and two REE fluorocarbonates: bastnäsite and synchysite in equal proportions. This assemblage keeps growing with time. After 60 days, analcime appears and becomes the main alteration phase as it represents 30% of the secondary assemblage after 60 days of reaction and reaches 50% in

the 120 days run products. At longer duration, analcime proportions slightly decrease compared to the other phases, compensated by hematite.

Alkaline conditions (B2)

Here, experiments were performed in the exact same conditions as B1 (P, T, ligand, durations except for the 180 days run), but the starting solutions are basified as allanite was loaded in the reactors with a solution of NaHCO_3 1M, providing an initial pH close to 9 (Lafay et al., 2014). Alteration reaction rate in B2 experiments is far more rapid, as the secondary assemblage represents 64% of the recovered solid after 15 days only and increases up to 77% after 120 days (Figure 4.6b). All the identified alteration phases are present in the system after 15 days of experiments, though relative proportions slightly evolve through time. The B2 secondary mineralogy is composed of analcime (between 20-30%), REE-carbonates (20%), hematite (8-10%), phyllosilicates (smectite, around 7%) (Figure 4.6b) and calcite (from 5 to 10%). Moreover, XRD reveals the presence of nordstrandite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), for a modal content below 5%. The REE-carbonates fraction is distributed between 1:3 of a REE-carbonate with a burbankite structure (burbankite-group mineral, symbolized as BGM), and 2:3 REE-fluorocarbonates (parisite mainly, associated bastnäsite with minor amounts of synchysite). While the modal proportions of calcite and analcime slightly increase with experiment duration, the relative proportions of the other phases remain almost constant.

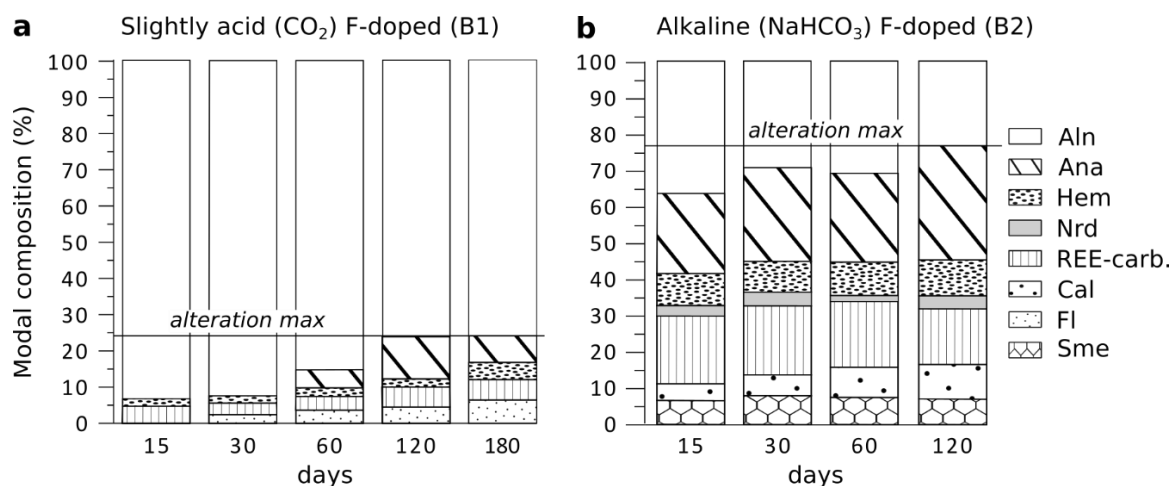


Figure 4.6. Evolution of the proportion of the starting material and run products, after Rietveld refinement (in %) for B1 (a) and B2 (b). REE-carb represents Bst + Syn in B1, and Par + Bst + Syn + the burbankite-group mineral in B2. Dashed lines represent the maximum allanite replacement in a state close to equilibrium. Detailed values are presented in Table 4.3. Aln = allanite; Ana = analcime; Cal = calcite; Fl = fluorite; Hem = hematite; Nrd = nordstrandite; Sme = smectite.

3.1.2 Phosphate, sulfate and chloride-doped systems (B3)

All the experiments with ligands different from F are conducted in slightly acidic conditions (pure carbonic ice, 200°C) and were run for 120 days in P-doped (B3P120), S-doped (B3S120) and Cl- doped (B3Cl120) systems. Amongst the B3 experiments, the most reactive system is B3P120 (P-doped system), with 27% of reaction progress after 120 days (Figure 4.7). REE-phases are no longer carbonates but REE-phosphate (monazite), that represents 21% of the secondary products, and the main Ca-bearing phase is hydroxyapatite (18%). Analcime, hematite and phyllosilicates complete the sequence of alteration products, similarly to B1 and B2 experiments.

Experiment run with sulfate (B3S120) shows very low allanite alteration < 4 % (anhydrite + analcime). Experiment with chloride (B3Cl120) shows no secondary products but for the 2% halite precipitation likely during quenching (Table 4.3).

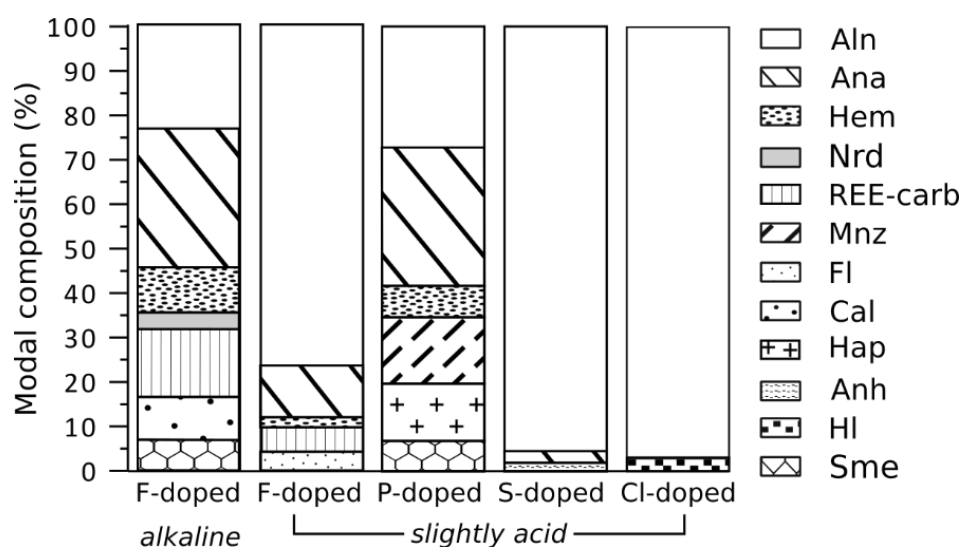


Figure 4.7. Comparison of mineral modale composition after 120 days of experiment for the F-doped alkaline systems and F-, P-, S-, Cl-doped systems (respectively in columns), identified by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement (in %). Aln = allanite; Ana = analcime; Anh = anhydrite; Cal = calcite; Fl = fluorite; Hal = halite; Hap = hydroxyapatite; Hem = hematite; Mnz = monazite; Nrd = nordstrandite; Sme = smectite.

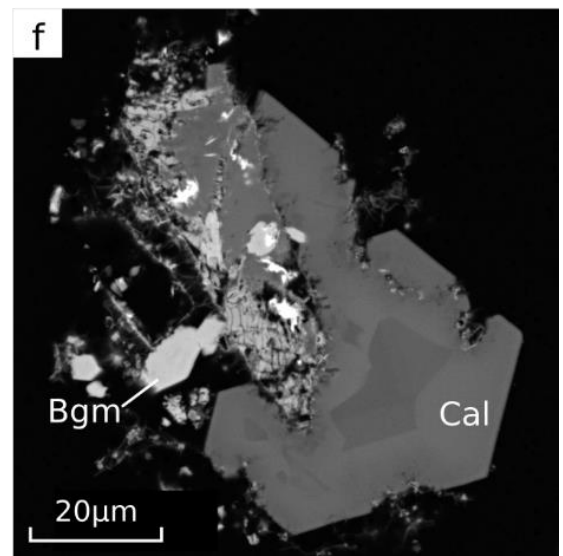
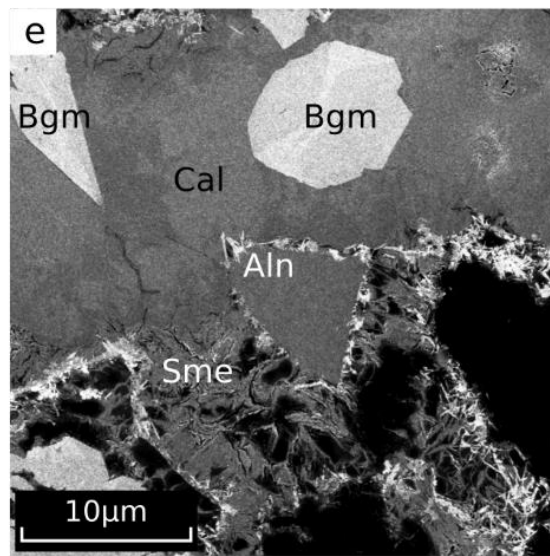
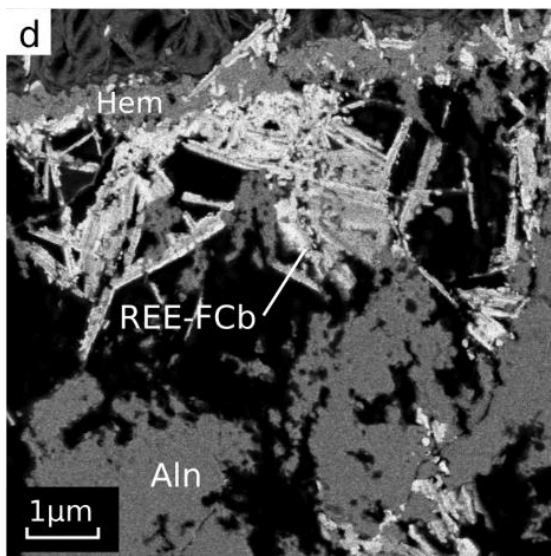
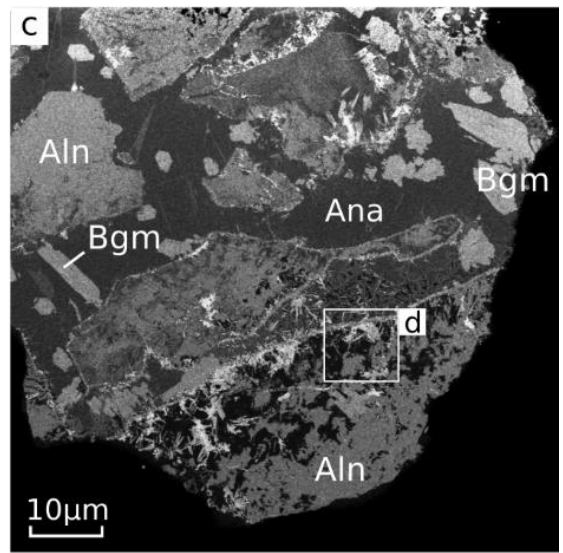
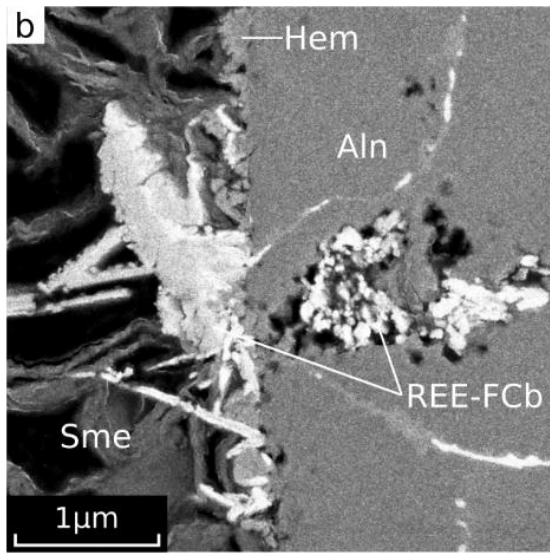
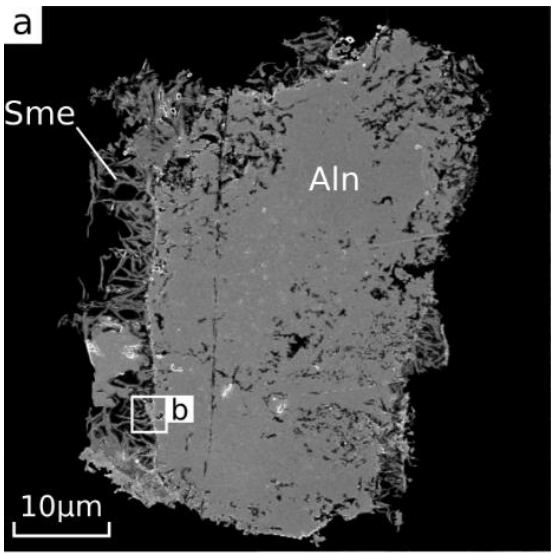
3.2 Textures and morphologies of allanite products

3.2.1 Alkaline experiments with fluoride (B2), 15 to 120 days

As expected from the XRD results, the alteration process is far more advanced in this experimental set. No morphological and textural evolution is observed between 15, 30, 60 and

120 days. Allanite shows an incomplete replacement with complex microstructure at the reaction interface surrounded by a reaction rim (Figure 4.8a). The allanite reaction interface can present straight boundaries slightly eroded with nanometric pits (Figure 4.8b), sawtooth-shaped surface (Figure 4.8c) or larger cavities in relation with anisotropic propagation of etch pits (Figure 4.8a, b, c). The porosity at crystal edges increases to form parallel thin and elongated cavities that develop towards the inner part (Figure 4.8c). Micrometric cavities are also observed in the outer part of allanite in connection with nano-cracks but not necessarily to boundaries. Finally, allanite can be found dislocated in individualized pristine pieces with sawtooth shaped boundaries (Figure 4.8d). Allanite alteration rims are present at allanite grain boundaries drawing the initial shape of allanite. Allanite alteration rim has a thickness varying between few nanometers to few micrometers. At reaction interface, REE-fluorocarbonates precipitate with nano-granular, acicular or prismatic shapes (Figure 4.8b). Allanite surface is overlaid with a thin line of subhedral hematite crystals of around 10-500 nm (Figure 4.8d). The granular-shaped REE-fluorocarbonates are systematically contiguous to allanite within the hematite belt or in aggregate within cavities (Figure 4.8b). Acicular crystals are concentrated at the present or ancient allanite boundaries, whereas prismatic crystals occur outwards and systematically connected to the latter one. Finally, filamentous smectite are clearly identifiable with their hair-dressed morphology at the surface of allanite in association with alteration rims (Figure 4.8a, b, e). Nano-fractures are filled with material showing high BSE contrast, suggesting the presence of REE-(fluoro)carbonates.

Figure 4.8. Backscattered electron (BSE) images of allanite alteration in alkaline F-doped runs (B2). All samples from 15 to 120 days display similar features. Allanite products present different stages of alteration: (1) edge pits dissolution (initial stage **a** and **b**) that initiate (2) sharp eroded surface and intruding anisotropic progression of elongated nano-cavities (**a** and **b**). Larger porous cavities are also present within the allanite crystal with increasing density towards the outer part (**a** and **c**). Most altered allanite show (3) highly porous disintegration unfilled (bottom **a**) or filled with analcime (middle **c**) with highly pit-eroded boundaries (**c** and **d**). Allanite is replaced by REE-fluorocarbonates as nano-granular, needle-like and prismatic phase distributed in the very vicinity of boundaries and fractures (**b** and **d**). Hematite forms a straight line at the allanite reaction interface (**b** and **d**). The reaction front (REE-fluorocarbonates + hematite) forms rims that draw the initial crystal shape (**d**). They are systematically covered with dense smectite filaments (**a**, **b** and **e**). Other secondary products precipitated from the fluid are analcime (Ana) embedding the assemblage, calcite (Cal) and a burbankite-group mineral (**c** and **e**). Calcite occurs mostly as euhedral aggregate (**f**) or interstitial crystals with ambiguous zonation due to different REE concentration (**e**). Prismatic or octahedral BGM occur as euhedral crystals with various sizes, from $< 10 \mu\text{m}$ to $100 \mu\text{m}$, with central REE-rich zonation (**c**, **e** and **f**). Aln = allanite; Ana = analcime; Bgm = burbankite-group mineral; Cal = calcite; Hem = hematite; REE-FCb = REE-fluorocarbonates (bastnäsite, parisite, synchysite); Sme = smectite.



The burbankite-group mineral (BGM) occurs as plurimicronic euhedral crystals randomly distributed outside of the allanite grains. They are mainly prismatic more or less elongated according to the polished plane, with a size generally varying from 5 μm to several ten microns (Figure 4.8c, e), but sporadically reaching up to 100 μm . The BGM commonly displays a central zone with higher REE content (Figure 4.8e). Calcite precipitates as aggregate of euhedral crystals of tens microns or intergrowing between remnant allanite (Figure 4.8f). Both morphologies often present chemical zoning with varying REE concentrations. Finally, analcime is found as roundish euhedral grains that can reach 100's of μm and generally encompasses all the smaller grains of allanite relic with their reaction rims, calcite and BGM (Figure 4.8c)

3.2.2 Slightly acidic experiments with fluoride (B1), 15 to 180 days

Lowering the pH in the experiment results in a decrease of allanite reactivity and secondary precipitation. After 15 days of experiment, SEM images show that the initial shape of allanite grains, characterized by typical conchoidal edges is preserved (Figure 4.9a). The allanite surface is rippled, arguing for minor dissolution, and finely covered by smectite with typical honeycomb structure (Figure 4.9b). Allanite fractures are filled with phases likely attributed to REE-(fluoro)carbonates. At this incipient stage, fluorite and analcime crystals can be observed (Figure 4.9a). Secondary products size and proportion increase progressively with time, to form plurimicronic euhedral fluorite, large analcime grains embedding other phases and filamentous smectite cover. After 120 days, REE-fluorocarbonates form significantly around some allanite grains, characterized by a pervasive sawtooth-shaped reaction front with more sharp indentation than in alkaline experiments (Figure 4.9c, d, e). Reaction rims are composed of nanocrystals of REE-fluorocarbonates (mainly bastnäsite) with granular and acicular shape, in connection with partially filled fractures (Figure 4.9d, e). Here, hematite precipitation does not form systemically a regular belt, as observed in the previous alkaline set. Instead, a discontinuous layer is often observed with thicker expansion (Figure 4.9f).

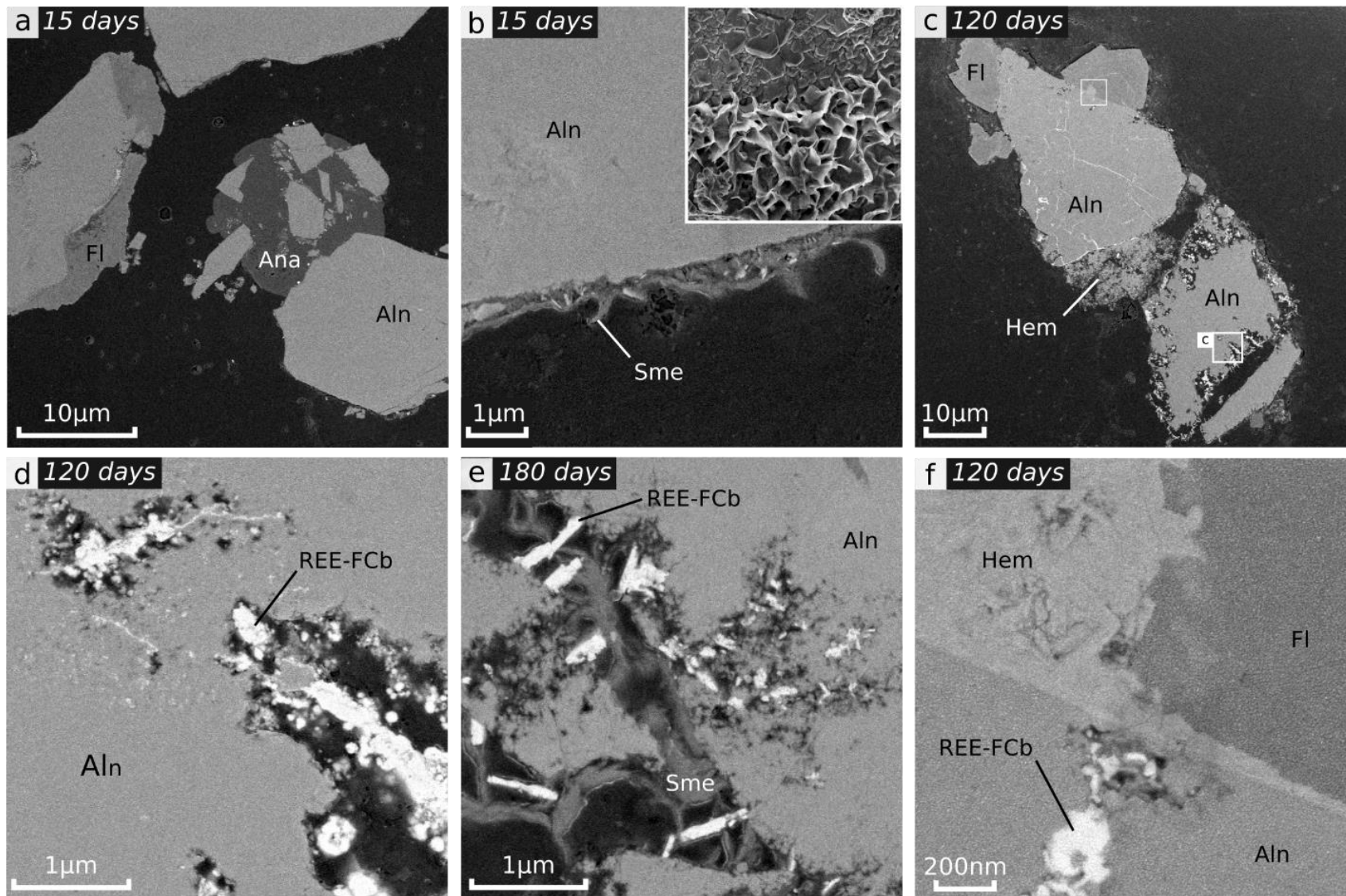


Figure 4.9. Backscattered electron (BSE) images of polished plot and secondary electron (SE) images of B1015 powder stub (insert in **b**) for quenched allanite (Aln) products in the system CO₂ + F⁻ (set 1). At 15 days, alteration is mainly limited to secondary precipitation of fluorite (Fl) and analcime (Ana) around 10 μm size maximum (**a**). Some allanite boundaries are slightly rippled and covered by phyllosilicates (**b**). Observations with SE reveal a honeycomb structure suggesting the presence of smectite (Sme) as to other sets (insert in **b**). When alteration is more advanced (120 and 180 days runs), reacted allanite shows a sawtooth-shaped indentation with an anisotropic progression of the porosity (**d** and **e**). In the reactive interface, allanite is replaced by nano-granular, acicular needles and prismatic REE-fluorocarbonates dispatched on the very outside of allanite, with a smectite cover (**d** and **e**). Sharped indentation is continuous with nano-fractures often filled with high BSE contrasted material (**d**). Hematite (Hem) occurs as a continuous cover (< 100 nm) on less altered straight allanite boundaries with rare protuberance (**e**) or as massive nano-aggregates at the vicinity of altered allanite (**c**). Aln = allanite; Ana = analcime; Bgm = burbankite-group mineral; Fl = fluorite; Hem = hematite; REE-FCb = REE-fluorocarbonates (bastnäsite, parisite, synchysite); Sme = smectite

3.2.3 Slightly acidic experiments with phosphate (B3P120), 120 days

Allanite alteration experiment in presence of phosphate presents the highest alteration rate in acidic conditions. After 120 days of reaction, allanite is largely affected by dissolution marked by etch pits and pervasive reaction rims (Figure 4.10a). The reaction front is not linear but rather curved. Alteration rim contiguously to allanite is made by nanometric grains attributed to monazite with size increasing towards allanite edges (Figure 4.10b, c). As in the reactive alkaline experiment, a continuous linear belt of hematite is present (Figure 4.10c). Numerous euhedral hydroxyapatites of few microns are observed mixed with smectite filaments at the outer part of the alteration rim (Figure 4.10b, c). Analcime remains a major alteration phase that is still occurring as large grains embedding relict allanite grains with their reaction rims (Figure 4.10a).

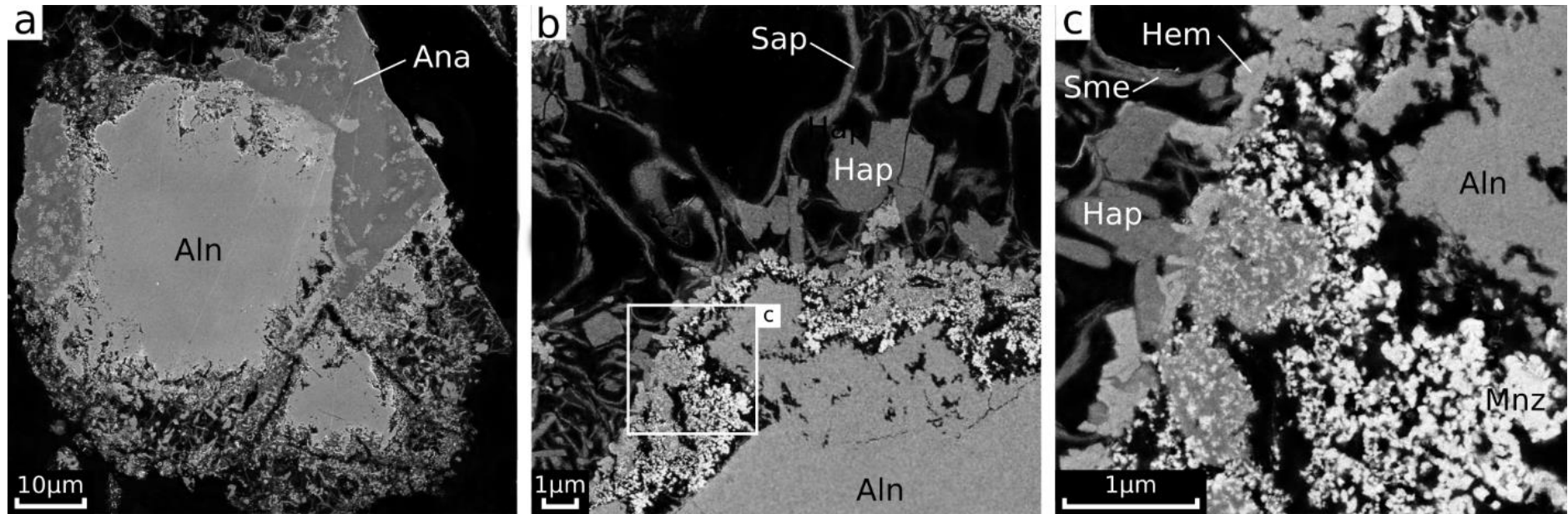


Figure 4.10. Secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) images of allanite alteration in the CO₂ + phosphate system (B3P120). Allanite (Aln) is progressively eroded from boundaries on around 10 μm following anisotropic direction (a). The reactive front is composed of nanometric monazite replacing allanite (b). The size and density of monazite increase to the vicinity of allanite (b). The development of porosity and microcracks to the inner part tend to individualize small pristine allanite pieces (b), which present later a diffuse texture by monazite replacement in the whole (b). An alignment of hematite crystals (Hem) < 200 nm marks the initial reactive front (b) that draws the initial shape of allanite (b and a). This line front is covered outwards by euhedral hydroxyapatite (Hap) that precipitate in the interstitial space overlaid with filament of smectite (Sme) as observed in other reactive runs (b and c). Aln = allanite; Ana = analcime; Bgm = burbankite-group mineral; Cal = calcite; Hem = hematite; REE-FCb = REE-fluorocarbonates (bastnäsite, parisite, synchysite); Sme = smectite.

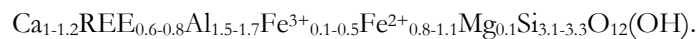
3.2.4 Slightly acidic experiments with sulfate (B3S120) and chloride (B3Cl120), 120 days

Both experiments display very low alteration rates, below 5% of secondary products after 120 days of reaction. Secondary products are rather limited to scarce 20-100 μm euhedral crystals of anhydrite and analcime crystals (20-50 μm). In allanite, the presence of fracture network filled with a bright material on BSE images suggest for incipient unidentified REE-secondary phase precipitation. In the Cl-doped system, no secondary product is observed under SEM and allanite run product is similar to the starting material.

3.3 Allanite and run products chemical composition

3.3.1 Allanite starting material

Initial allanite composition determined by EPMA is very homogeneous, and corresponds to an intermediate composition between ferriallanite and allanite (Figure 4.11), with a general formula based on 8 cations and 12.5 oxygen (Droop, 1987) as was determined by microprobe analyses as



Compositions in radionuclides are $\text{ThO}_2 = 0.53 \text{ wt.}\%$ and $\text{UO}_2 = 0.06 \text{ wt.}\%$.

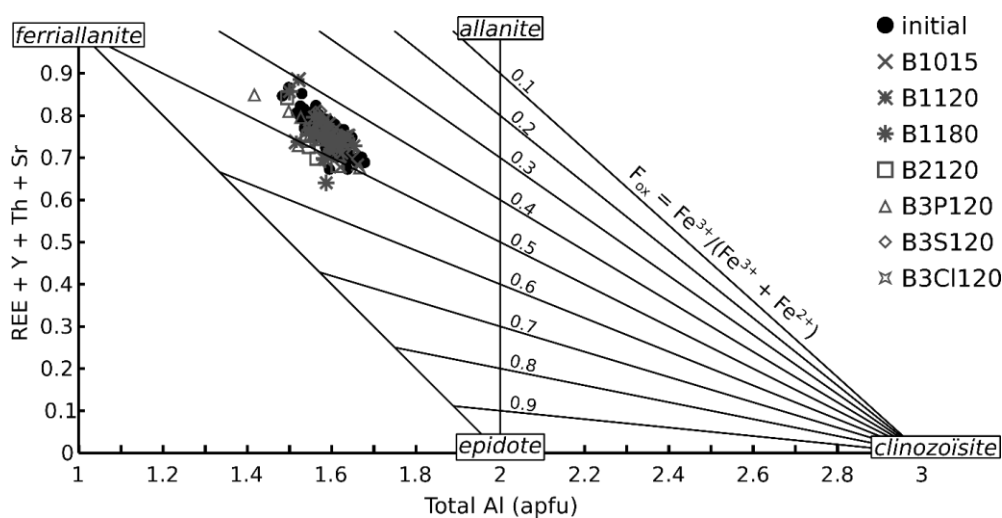


Figure 4.11. Diagram of REE + Y + Sr +Th versus total Al (apfu) showing the substitution relationship in the ferriallanite – allanite – epidote – clinozoisite solid solution, modified after Petřík et

al. (1995). Plotted microprobe composition reveals no difference in allanite composition before and after experiments.

In complement to EPMA, allanite REE composition was measured by LA-ICP-MS. Chondrite-normalized REE spectra (Figure 4.12) show a strong enrichment LREE and a negative Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.48$). The HREE content is variable (Figure 4.12) but generally three orders of magnitude lower than LREE ($\text{La}_N/\text{Y}_N = 1100\text{-}1900$).

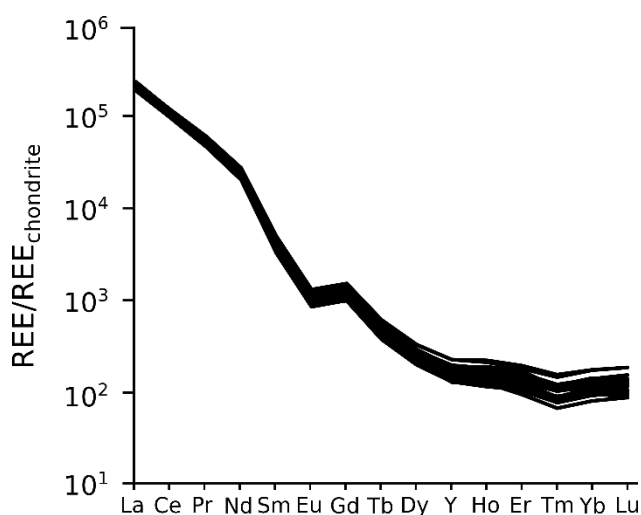


Figure 4.12. Chondrite-normalized pattern (after Sun and McDonough, 1989) of initial allanite analyzed by LA-ICP-MS.

3.3.2 Composition and REE content of run products

Allanite experimental products have homogeneous compositions, in the range of the starting material (Figure 4.11). In the secondary products, REE-phases are represented by fluorocarbonates (Par, Bst, Syn) in F-doped system (B1 and B2), the burbankite-group mineral (BGM) in B2 and phosphates (Mnz) in P-doped system (B3P120). Fluorocarbonates and phosphates grow at the reaction interface as inframetric grain (Figure 4.9 and Figure 4.10), and often mixed with other minerals, preventing EPMA quantification for their composition. Outside the reaction rim, BGM grains are zoned (Figure 4.8e) with varying REE compositions. In comparison to the general formula, $A_3B_3(\text{CO}_3)_5$ where $A = \text{Na} > \text{Ca}$, REE^{3+} , \square ; $B = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{REE}^{3+}$ (Belovitskay and Pekov, 2004), the Na content measured using EPMA is too low suggesting for high vacancies in the structure. There is a negative correlation between the Ca and REE contents and an excellent fit of the Ca versus REE+Na, suggesting at least two substitutions accounting for REE variations in the BGM (Figure 4.13a). The BGM contains higher LREE than initial allanite but with Sm and Y below detection limits (Table 4.4). Apart from REE-minerals, significant REE contents were detected in fluorite (up

to 3 wt.%, in B1) and calcite grains (2.3 -3 wt.%, Table 4.4). As for the BGM, EPMA in calcite grains (Figure 4.8f) and polycrystalline aggregate embedding smaller grains (Figure 4.8e), indicates compositions with a negative correlation between REE and Ca, and a good alignment of the Ca versus REE+Na (Figure 4.13b). Calcite and fluorite fractionate similarly the LREE, with $2 < La_N/Nd_N < 8$ that is slightly less than the La_N/Nd_N in allanite around 10 (Figure 4.14). Yttrium is commonly above detection limit in calcite and fluorite, with a La_N/Y_N ratio ranging between 60 - 110 and 11 - 40 respectively. Although analcime and hematite are two main alteration secondary phases, respectively accounting for Na, Al and Si and Fe, they contain negligible REE (Table 4.4).

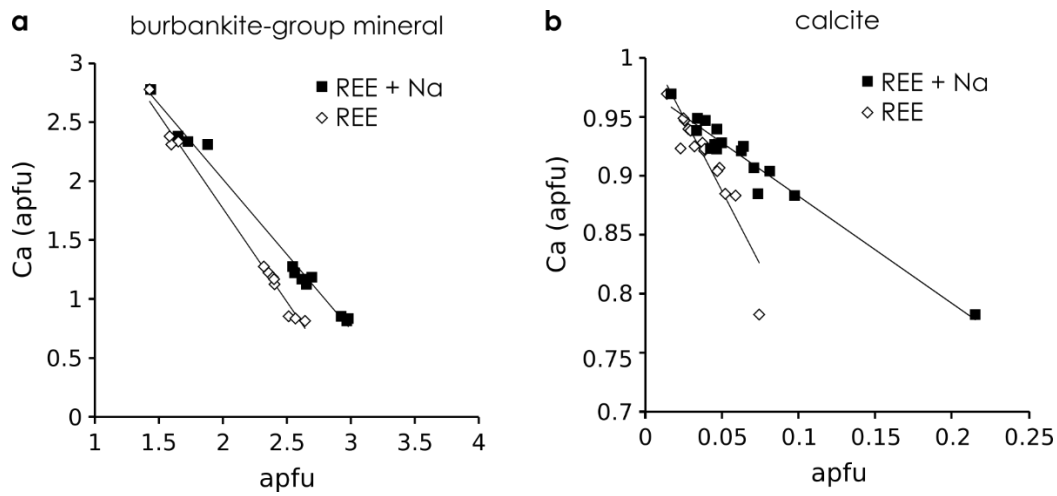


Figure 4.13. Diagrams of REE and REE + Na versus Ca diagram (apfu) for the burbankite-group mineral (a) and calcite (b) from the B2120 sample. The incorporation of REE in these carbonates is attributed to the $REE + Na = 2Ca$, $2REE = 3Ca$ substitution mechanisms and several vacancies. In single crystals (BGM and calcites), zonation observed with BSE is correlated with higher REE concentration.

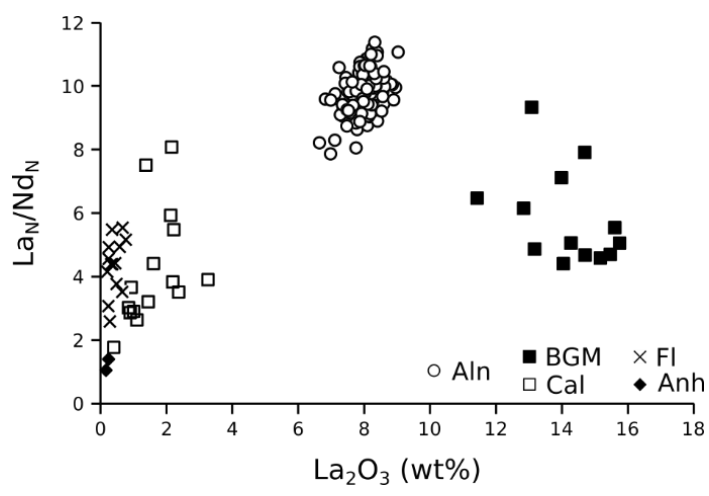


Figure 4.14. La_N/Nd_N (Sun and McDonough, 1989) versus La_2O_3 (wt%) plot for allanite and secondary minerals with significant LREE.

Table 4.4. Microprobe selected analyses of major run products (wt%).

System	Analcime		Calcite		BGM		Fluorite		Anhydrite	
	HCO ₃ ⁻ + F ⁻	CO ₂ + PO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ + F ⁻		HCO ₃ ⁻ + F ⁻		CO ₂ + F ⁻		CO ₂ + SO ₄ ²⁻	
Days	120	120	120	120	120	120	120	180	120	
SiO ₂	49.1	49.0								
Al ₂ O ₃	24.5	24.1					0.22	0.32		
FeO	0.09	0.13	0.23	0.32	0.54		0.09	0.21	0.10	
CaO			51.2	53.0	21.08	6.07	66.35	67.05	41.75	
Na ₂ O	15.8	15.2	0.62	0.39	0.37	1.66	0.5	0.51	0.05	
P ₂ O ₅		0.15	0.12				0.14	0.18		
SO ₃									47.47	
F			0.30		0.18	0.57	48.02	47.75		
La ₂ O ₃			1.90	0.90	14.69	15.17	0.68	0.35	0.17	
Ce ₂ O ₃			4.13	2.30	23.51	30.52	1.20	0.69	0.51	
Pr ₂ O ₃			0.46	0.24	1.68	2.57	0.19	-	0.14	
Nd ₂ O ₃			1.16	0.60	3.56	6.35	0.23	0.12	0.16	
Gd ₂ O ₃		0.13	0.21							
Dy ₂ O ₃					0.23					
Y ₂ O ₃			0.12	0.11			0.12			
SrO			0.25	0.26	1.02	0.68	1.62	1.59	0.61	
ThO ₂			0.09	0.15	0.84	0.90	0.27			
UO ₂										
PbO						0.13				
Total ¹	89.50	88.66	60.63	58.27	67.63	64.37	99.41	98.68	90.94	
∑(REE) ²		0.13	7.99	4.16	43.68	54.60	2.42	1.17	0.97	
La/Y	n.d.	n.d.	17.4	8.79	n.d.	n.d.	6.02	n.d.	n.d.	
Ce/Ce* ³	n.d.	n.d.	1.07	1.19	1.14	1.18	0.8	2.84	0.82	

n.d. not determined; ¹ Total is corrected of -O=F₂ values; ² ∑REE refers to the sum of (REE+Y)₂O₃; ³ Ce/Ce* = CeN/(LaN*PrN)^{1/2} (McDonough and Sun, 1995). Empty cells are concentrations below detection. n.d. not determined

To summarize, the alteration phases containing REE are represented by fluorocarbonates and monazite, then the burbankite-group mineral, calcite and fluorite.

3.4 Experimental fluids chemistry and evolution

Beside solid products characterization, fluid products were also recovered and analyzed after experiments. It is however important to recall that water consumption by alteration products, as analcime or phyllosilicates (Table 4.4), and permeability limits of Teflon reactors modifies the initial solution volume through the reaction course and thus elemental concentration must be taken with caution. The generally good elemental concentration reproducibility attests of the general significance of the presented dataset at first order.

3.4.1 Evolution of fluid composition with reaction advancement in F-doped system

Evolution of fluid compositions through time in B1 indicates progressive changes in elementary concentrations from 15 to 120 days (Table 4.5). While Si reaches a plateau (around 10^{-3} mol/kg) and U (around 10^{-7} mol/kg) after 15 days, Al (around 10^{-4} mol/kg), Ca (around 10^{-5} mol/kg), Σ REE (around 10^{-7} mol/kg), Th (around 10^{-9} mol/kg) seem to reach a near plateau concentrations only at 120 days (Figure 4.15a). No Fe was detected and Ca was not detected before 120 days. Similarly, concentration in fluorine ligand decreases from around 100 mM (120 mM initially) at 15 days, to 60 mM (Table 4.5). In B2, concentrations through time shows that a general plateau is reached after 15 days with only a gentle decrease of Al (from 2.4 to $0.5 \cdot 10^{-4}$ mol/kg), and a moderate increase of Si (close to 10^{-2} mol/kg) through reaction advancement (Figure 4.15b).

Table 4.5. Composition of fluids after allanite batch experiments

Experiment	CO ₂ + F ⁻			NaHCO ₃ + F ⁻				CO ₂ + PO ₄ ²⁻			CO ₂ + SO ₄ ²⁻	CO ₂ + Cl ⁻
	B1015	B1030	B1060	B1120	B1180	B2015	B2030	B2060	B2120	B3P120	B3S120	B3Cl120
Days	15	30	60	120	180	15	30	60	120	120	120	120
Si	38.0	15.8	13.1	16.8	16.0	19.4	22.3	25.4	43.0	62.1	14.9	27.4
Al	1.20	1.35	0.51	5.88	5.76	2.40	2.06	1.50	0.50	2.48	0.35	0.11
Fe						0.21	0.20	0.16	0.12	0.045		
Ca				0.11	0.069	0.14	0.14	0.16	0.17	0.082		0.077
Ligands	950	976	869	668	598	1781	1661	1412	1211		1477	2877
HCO ₃ ⁻						10980	10791	7132	6604	2489		
Y				4.34	0.20	140	175	227	297	4.85	0.26	1.27
La		0.25	0.40	4.49	1.51	30.3	24.8	41.6	52.9	15	4.90	2.88
Ce	0.07	0.25	0.35	6.48	5.28	81.4	73.5	94.2	75.1	8.04	1.92	0.93
Pr			0.033	0.48	0.23	9.50	11.3	12.5	14.8	1.14	0.27	0.25
Nd				1.97	0.52	37.2	45.6	49.1	55.6	5.23	0.94	4.26
Sm				0.24	0.037	9.26	11.4	11.8	12.7	0.44	0.04	0.19
Eu				0.21		1.69	2.10	2.22	2.59	0.36	0.02	0.20
Gd				0.45	0.077	9.80	12.1	13.8	15.3	0.76	0.06	0.25
Tb				0.0031		1.70	2.15	2.54	2.85	0.013	0.0022	0.0035
Dy				1.13		10.9	14.0	16.7	19.6	1.21	0.045	0.38
Ho						2.45	3.15	3.84	4.55			
Er				2.25		8.89	11.7	13.5	16.6	2.15	0.073	0.67
Tm						1.64	2.12	2.33	2.59			
Yb				3.26		13.6	17.6	17.6	20.2	2.67	0.094	1.05
Lu						2.69	3.47	3.31	3.59			
Th		0.0077	0.033	0.24	0.24	349	216	304	193	0.30	0.025	
U	16.0	18.1	4.89	8.76	12.4	2795	2972	2570	3120	6.54		

Respective ligands refer to the anion initially used for the experiments (F⁻, PO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻). Maximum analytical error is < 4% for Si, La, Ce, Pr, Ho, Tm; < 8 % for Al, Fe, Eu, Lu, Y, Th; 9% for U; < 15% for Nd, Sm, Yb, < 19% for Gd, Eu; 34% for Ca. Empty cells are concentrations below detection.

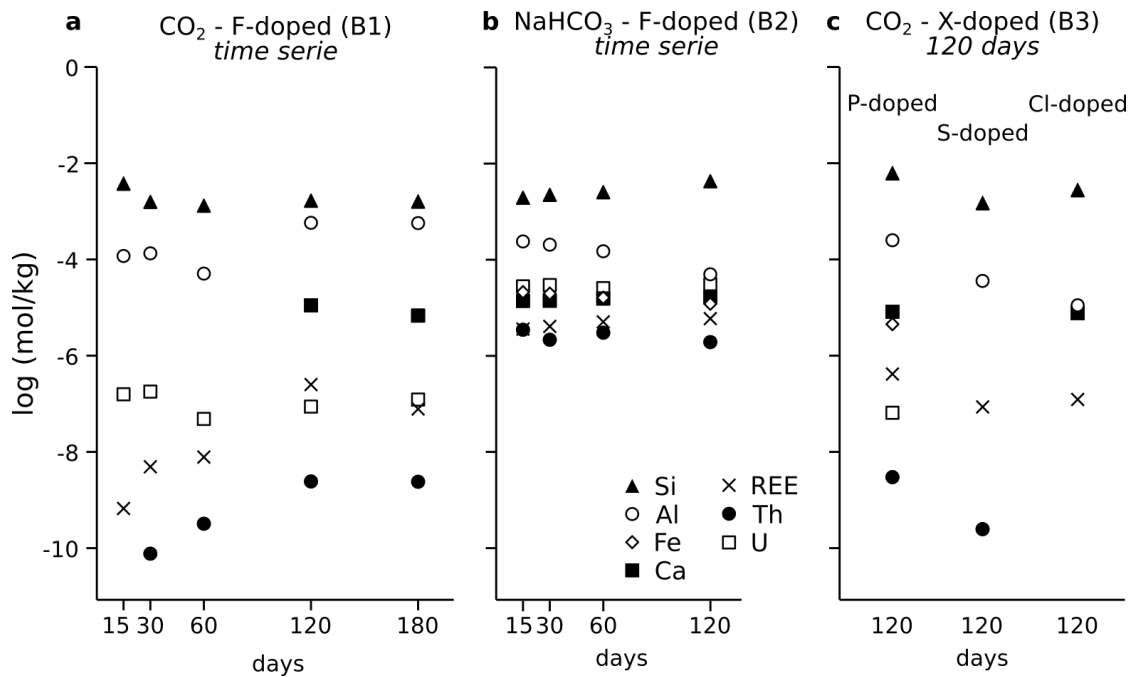


Figure 4.15. Major elements, REE and actinides concentrations (log) in experimental fluids for the time series F-doped experiments with CO₂ (a) or NaHCO₃ (b) and 120 days experiments in P-, S-, Cl-doped systems (c).

3.4.2 Comparison of fluid composition at 120 days

Element concentrations in fluids in P-, S- and Cl-doped system at low acidic conditions show a general consistency with results obtained in B1 at 120 days with a general trend such as Si (10^{-3} - 10^{-2} mol/kg) > Al (10^{-5} - 10^{-4} mol/kg) > Ca (10^{-6} mol/kg) > REE (10^{-7} mol/kg) ~ U (10^{-7} mol/kg) > Th (10^{-9} - 10^{-10} mol/kg). Although absolute variations lie in the same ranges, elementary concentrations are systematically the lowest in the S- and Cl-doped systems compared to the F- and P-doped systems (Figure 4.15c). Iron is only detected in the P-doped system (10^{-5} mol/kg). Concentrations are Si > Al > U > Fe > Ca > REE > Th at higher pH (B2). It is noteworthy that concentrations are similar for all experiments for Si (10^{-3} mol/kg) and Ca (around 10^{-5} mol/kg) whatever the reaction advancement is, whereas the REE, U and Th are more concentrated in B2 (higher pH), up from 2 to 4 order of magnitude.

3.4.3 REE fractionation in the experimental fluids

The chondrite-normalized REE generally shows flat REE spectra. In acidic conditions, a slight negative curvature near the MREE is observed. Furthermore, the shape of the spectra appears to present a decoupage every four elements (Figure 4.16), which is typical of W-type tetrad effect (Masuda et al., 1987). Because REE with even atomic numbers are more abundant than REE with odd numbers, only even HREE (Dy, Er, Yb) and Y are detected in acidic fluids

(Table 4.5). Most fluids are characterized by a negative LREE slope (La_N/Nd_N in B1 = 4.2 - 5.4, 1.0 - 1.8, 5.3 and 2.0 in B1, B2, B3P120 and B3Cl120 respectively) lower than allanite LREE slope ($La_N/Nd_N = 9.2$). The slope from MREE to HREE is positive, with $Gd_N/Yb_N = 0.5 - 0.6$ in B2 and B3S120 and even stronger for the other fluids ($0.1 < Gd_N/Yb_N < 0.2$) compared to a $Gd_N/Yb_N = 10$ in allanite. In reactive alkaline runs B2 where the concentrations are the highest, Eu is above detection limit and the negative Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 0.54$) is close to the initial allanite ($Eu/Eu^* = 0.48$). The B2120 fluid present a negative Ce-anomaly ($Ce/Ce^* = 0.65$), which is not present in other fluids from the B2 system ($1.00 < Ce/Ce^* < 1.16$).

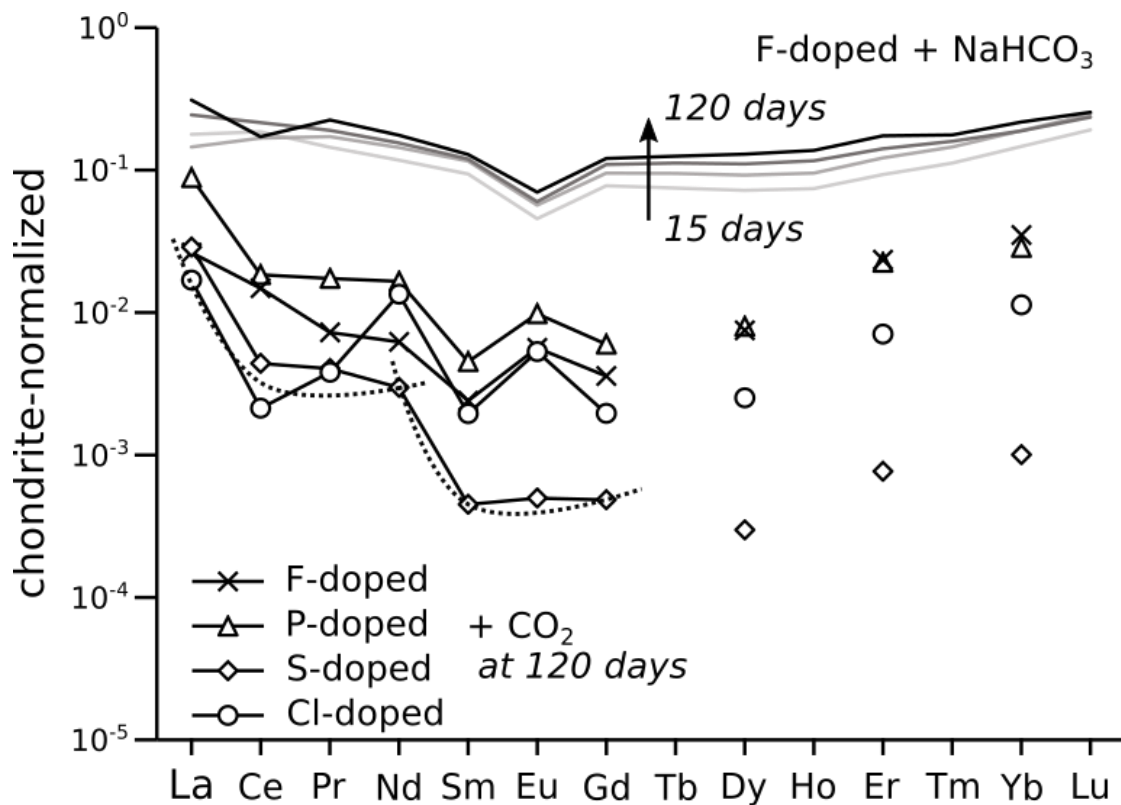


Figure 4.16. Chondrites-normalized REE pattern of fluids after 120 days for low-acid experiments F- (B1120), P- (B3P120), S- (B3S120), Cl-doped (B3Cl120) and in time series for alkaline F-doped experiment (B2). HREE with odd number are below detection or removed from the diagram because artificial anomalies are induced by close-to-detection limits (Table 4.3). The lanthanide tetrad effect is discernible within the LREE in low-acid experiments (dashed lines). After Sun and McDonough, 1989.

4 Discussion

In the batch hydrothermal experiments of this study, alteration reaction mechanisms of allanite were investigated in the presence of CO₂ (as H₂CO₃, CO₃²⁻ or HCO₃⁻ depending on the initial pH) and with different ligands (F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻) at 200°C. The XRD combined with SEM results indicate that pH and ligands have a preponderant effect on allanite reaction rates and secondary products. Carbonation was clearly detected only for systems with fluoride.

4.1 Allanite alteration reaction and REE distribution

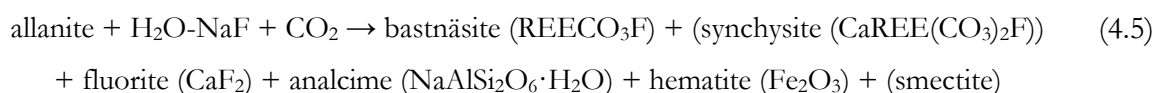
After 120 days, allanite alteration reaches a plateau within complete allanite reaction (Figure 4.11 and Figure 4.15): relictual starting material is systematically preserved with composition attesting for no secondary allanite precipitation. Fluid composition analyses indicate that negligible concentrations of the elements released by allanite dissolution are contained in the final fluid product. In the three compositional systems with significant alteration reaction extent (F-doped and P-doped), analcime and hematite are found as main minerals incorporating the Si, Al and Fe released by allanite, with precipitation of minor amounts of Al-hydroxide and smectite. In the two other systems (Cl- and S-doped), there is limited secondary precipitation (< 5%). Analcime grows as relatively large crystals englobing the assemblage. This phase is stable at 200°C, the constitutive elements being provided by allanite dissolution (Si, Al) and Na from the solution (Schmidt et al., 2017). In comparison, hematite occurs as a thin inframetric rim underlining the allanite surface. This precipitation indicates an oxidation of the divalent Fe contained initially in allanite directly at the reaction interface, as found for example during olivine carbonation in presence of NaHCO₃ at 200 °C (King et al., 2010). In contrast, secondary phases incorporating the Ca and REE depend strongly on the starting chemical systems.

4.1.1 Effects of the ligand

The role of added ligands was investigated for initial low-medium pH conditions that are assumed to be more common in hydrothermal conditions (Seward et al., 2014). Together with fluoride, chloride and sulfate are also elements of importance for metals mobility in hydrothermal systems through aqueous complexation and these two ligands form very stable complexes with REE at 200°C (Gammons et al., 1996; Migdisov and Williams-Jones, 2002, 2008; Migdisov et al., 2009). Phosphate ligands were also added because their presence is

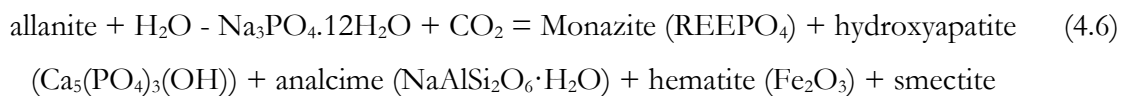
suggested important for REE phosphate deposits (Andersson, 2019). In the experimental systems, with similar initial pH, ionic strength, duration (120 days), the effect of ligands on the reaction mechanisms is clearly preponderant.

In the F-doped system, bastnäsite (ideal formula: REECO₃F) is the main REE-phase associated with minor synchysite (ideal formula: CaREE(CO₃)₂F). The two minerals have inframetric sizes and are microstructurally indistinguishable. Their composition could not be analyzed by EMP. Fluorite is the main Ca-phase and can contain some minor amounts of REE (up to 2.85wt.% and 1.49 wt.% REE₂O₃ in average). As proxy to study fluid sources, evolution, features, fluid-rock interaction and element behavior, REE content in primary and secondary fluorite has been extensively studied (Möller et al., 1998; Schwinn and Markl, 2005; Schönenberger et al., 2008; Gob et al., 2011) in fluorite related with economical REE-deposit, such as the Bayan Obo complex (Xu et al., 2012), or by thermodynamic modelling (Kolonin and Shironova, 2007). The concentrations obtained in this study are intermediate between hydrothermal fluorite and primary fluorite from carbonatite (Möller et al., 1998). However, specific species of yttrifluorite can host up to 9 wt% of REE, without counting Y (Pekov et al., 2009). The REE in substitution to Ca may imply several mechanisms to maintain electroneutrality, but the substitution of REE³⁺ + Na⁺ ↔ 2 Ca²⁺ has been proposed to be preponderant (Möller et al., 1998). Although high Na concentration in the alteration system may indeed favor this mechanism, there is a relatively low correlation between REE and Na incorporation in fluorite. Based on theoretical REE contents in fluorocarbonates (around 75% in bastnäsite), simplified mass balance calculations based on XRD modal abundance shows however that fluorite will play a minor contribution (few %) for accounting the REE release by allanite. In addition to analcime and hematite, smectite (not detected by XRD) is observed to precipitate at allanite surface (Figure 4.9b). Based on simplified mineral compositions, a general unbalanced allanite alteration reaction in presence of F and CO₂ can be written such as:



In the P-bearing system, there are phosphation reactions instead of carbonation with REE contained by monazite and Ca by hydroxyapatite. Both phases are inframetric and their composition could not be measured. REE structural incorporation by hydroxyapatite is likely (Pan and Fleet, 2002) but is estimated to contribute only slightly on the REE budget based on monazite modal abundance in the secondary product. Indeed, mass balance calculations based

on simplified formulas show that monazite can account for most REE releases. A general expression of the allanite reaction mechanisms in B3P120 run is as:



In the presence of sulfate and chloride, negligible amounts of secondary phases (< 2-3%) are identified as analcime and anhydrite, and halite, respectively. No REE-phases were clearly identified. Only minor amounts of REE are measured in anhydrite with concentrations of around 0.1 wt.% of REE₂O₃, mainly as La and Ce (Table 4.4). This is similar to the 2000-3000 ppm content obtained by Baumer et al. (1997) measured in REE-doped anhydrite obtained after gypsum transformation at 800°C, with possible REE replacement over Ca (Morgan and Wandless, 1980).

4.1.2 Effect of initial pH

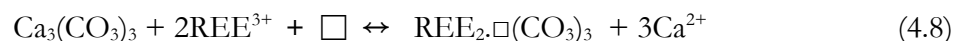
The effect of pH on allanite alteration was investigated through CO₂ dissolution in the fluid (pH = 4-5) in time series experiments B1 and addition of NaHCO₃ 1M (pH = 8.7) in time series experiments B2. In the two sets of experiments, all parameters but initial pH were identical (grain size, P, T, duration). In both experiments, fluorine was added as a ligand because REE fluoride complexes are assumed stronger compared to chlorides and other ligands (Migdisov et al., 2016).

The secondary mineralogy under alkaline conditions is richer, with a larger abundance (32-38% of the secondary products) and variety of carbonates: fluorocarbonates, calcite and BGM, attributed to higher carbonate activity in this system (Tai et al., 2006; Williams-Jones et al., 2012). Parosite is the dominant REE-fluorocarbonates that are also represented by bastnäsite and synchysite. In **calcite**, REE are up to several wt.%. These concentrations are considerably higher than those encountered normally (Perry and Gysi, 2018) but coherent with thermodynamic (Rimstidt et al., 1998), experimental (Toyama and Terakado, 2014; Voigt et al., 2017) and natural considerations (Stipp et al., 2006). In the conditions of the B2 runs, REE precipitate also as a carbonate with burbankite structure (XRD identification), but without a similar composition as burbankite mineral. Mechanism of incorporation follow the reaction:

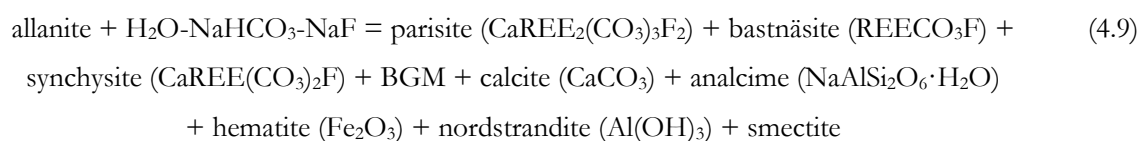


where NaREE(CO₃)₂ is an hypothetical endmember and Ca(CO₃) the pure calcite endmember, as illustrated in Figure 4.13b. Another charge balanced mechanism, less

anecdotic, for REE incorporation imply the presence of vacancies (Lakshtanov and Stipp, 2004), as follow:



(Voigt et al., 2017). The presence of BGM can results of i) high Na concentration in fluid (equation 3); ii) a temperature effect (Gabitov et al., 2017); and/or iii) a slow calcite grow rate due to REE (Voigt et al., 2017) which could favor BGM precipitation. The two compositions measured in BGM suggest different precipitation episodes. During the 15 first days, higher Ca and REE release in solution favors the precipitation of REE-fluorocarbonates at reaction front (Par + Bst) and further (BGM large crystals). When reaction reaches a partial equilibrium the Ca + REE solubilization decreases, and Ca-poor crystals are more stable. The presence of nordstrandite, a polymorph of Al-hydroxide that easily polymerizes from amorphous Al-hydroxide with aging (Violante, 1993), is also detected in the alkaline system. Based on simplified mineral compositions, a general unbalanced allanite alteration reaction in presence of F and NaHCO₃ can be written such as:



These experimental results thus confirm thermodynamic calculations at 300°C in the Ca–REE–F–C–O–H system (Gysi and Williams-Jones, 2015) predicting for the bastnäsité + fluorite for low CO₃²⁻ activity at low pH, whereas parisite and calcite is characteristic of higher CO₃²⁻ in alkaline pH.

4.2 Alteration reaction progress

In all experiments, allanite alteration is incomplete and reaction progress, estimated from allanite abundance in the solid product, varies strongly depending on the chemical system. In the two time-series run in presence of fluoride, XRD data and fluid compositions indicate that a plateau with limited alteration reaction progress is reached for around 24% of allanite reacting at slightly acidic systems. At 120 days, allanite alteration reaction progress was evaluated to be around 2-3% in sulfate and chloride doped system, and to reach up to 72% in presence of phosphates in the fluid. Though no times-series were run for experiments in presence of sulfate, chloride and phosphate ligands, fluid compositions suggest that a plateau with limited reaction progress is also reached for these experiments at 120 days.

4.2.1 Role of the element release on the final reaction extent

Final allanite alteration advancement (allanite left in the solid product) seems not strongly controlled by the degree of saturation in relation with changes in elements released in the different fluids for slight acidic conditions. As for the solid products, composition analyses suggest fluid saturation state approaching equilibrium is reached after 120 days in times-series experiments (B1). At first order, there is generally a good analogy between concentrations measured in experimental fluids with different ligands, except for Al that varies over two orders of magnitude. Typically, allanite constitutive elements release varies over 5 orders of magnitude and decrease such as $Si > Al > Ca > REE$, with Fe concentrations being intermediate below detection limit, except for the experiments with phosphate where it is found at concentrations close to Ca. In their kinetic study on epidote dissolution, Kalinowski et al. (1998) also observed incongruent dissolution that was attributed to preferential solubilisation of Si-dimers and a selective Ca leaching, while Al and Fe preferentially re-polymerize within a nanometer-thick rim at epidote surface. Recently, formation of similar nanometer-sized cation-depleted rim was alternatively attributed to interfacial dissolution–reprecipitation processes (Putnis and Putnis, 2007; Ruiz-Agudo et al., 2012; Hellmann et al., 2012, 2015). Precipitation of such rim (also called coating or reactive layer) at alteration reaction front, yet proposed as universal reaction mechanism for glass and silicate alteration, has major consequences because (1) it modifies mass transfer to the bulk-solution promoting differential release of the constitutive elements depending on their solubilities in the fluid (and supersaturation as secondary products) and (2) it can inhibit further alteration reaction by isolating the starting material from the reactive fluid and acting thus as a passivating surface (Putnis, 2002). In the experimental set-up investigated here, the limited Ca release through the fluid compared to epidote dissolution in Kalinowski et al. (1998) is attributed to the presence of CO₂ with ligands permitting carbonation (calcite, fluorocarbonates, BGM), phosphatation (Hap) and fluorinisation (fluorite) reactions during allanite alteration (e.g. Daval et al., 2009). Accordingly, we suggest that secondary precipitations account for allanite apparent incongruent dissolution, as seen by the complex mineralogy of the solid products in experiments with significant reaction extent (B1, B2, B3P120), and act significantly on reaction extent.

4.2.2 Role on secondary product precipitation on reaction extent

Textural analyses of solid products with significant reaction extent show that allanite edges present etch pits with developed porosity towards the inner part surrounded by a

reaction rim. Toward the reaction rim, mineralogical assemblage evolves outward with first REE-fluorocarbonates, then hematite and smectite in F-doped systems (B1 + B2) and first monazite, then hematite, hydroxyapatite and smectite in the P-doped system (B3P120). Initial shape of allanite crystals is generally preserved and well underlined by hematite growth, attesting for partial replacement through interface-coupled dissolution-precipitation mechanism (Putnis, 2009). Except for the BGM, precipitation of REE-phases systematically occurs at reaction interface with unaltered allanite. Presence of CO₂ with fluorine enables precipitation of secondary REE-phases of fluorocarbonates in the B1 and B2 batch experiments, while monazite precipitates in fluid composition with CO₂ and phosphate (B3P120). The systematic precipitation of the REE-phases at the reaction front (Figure 4.8b, Figure 4.9d and Figure 4.10b) and in fractures through the pristine grains (Figure 4.8b and **Figure 4.9c**), suggest that REE-phases have the lowest solubility at the reaction interface. Indeed, REE-phosphates (monazite) are known to have low solubility (Poitrasson et al., 2004; Cetiner et al., 2005; Gysi et al., 2015; Migdisov et al., 2016), but less is known for REE-fluorocarbonates at hydrothermal conditions (Gysi and Williams-Jones, 2015). For similar slightly acidic conditions, precipitation of low soluble monazite (and thus the degree of solution saturation) at reaction interface may explain the higher partial allanite replacement (72%) in the phosphate-doped system (B3P120) in comparison to the fluorine-doped system (24%) with REE-fluorocarbonate precipitation (B1). Moreover, in the experiments with sulfates and chloride, no secondary REE-phase precipitations were clearly identified. Secondary precipitation lowers the activities of REE and Ca in the fluid, as seen in incipient stages of alteration in B1 with low REE and Ca contents, pulling reaction (1) in the favor of allanite dissolution. At the opposite, chloride and sulfates are mainly recognized as “transporting” ligands as supported by the rare natural existence of REE-chloride and REE-sulfate minerals (Chakhmouradian and Wall, 2012; Migdisov et al., 2016). In the absence of secondary REE-phases with sulfate or chloride, saturation states close to equilibrium will be reached with limited precipitation and allanite alteration remains low.

Finally, the growth of secondary products may have not only played a role on the saturation degree but also on the interface morphology and the surface reactivity. In the experiments with significant reaction extent, reaction front interface generally shows indented shape, fractures, and cavities (Figure 4.8a, Figure 4.9c and Figure 4.10a) that seem to correlate with the growth propagation of REE-fluorocarbonates or monazite. These textures may be generated by crystallographic differences between parent and secondary products. It causes

anisotropic propagation of the replacement, that maintains high surficial reactivity as well as fluid propagation through the pristine allanite grain along the reaction progress (Putnis, 2002).

4.2.3 Role on the pH on the reaction advancement

The pH effect is to promote the reaction advancement of allanite alteration in alkaline conditions (B2) compared to slightly acidic experiment (B1): only 23% of allanite is preserved in B2 systems compared to 76% allanite left in B1 after 120 days of experiments (Figure 4.6). The progress of the alteration reaction is also much faster in alkaline conditions as 64% of the allanite has reacted after 15 days while only 7% has been consumed in acidic conditions at the same duration. These results are in good agreement with the general tendency showing that high pH fluids efficiently promote silicate mineral dissolution rates, while dissolution is more limited in near neutral region (Hellmann, 1994; Oelkers, 2001). This effect was more specifically shown for minerals of the epidote group with intermediate compositions in the epidote-clinozoizite solid solution in batch experiments (Rose, 1991), which show higher dissolution rates at alkaline pH compared to near neutral conditions.

Fluid compositions also attest that fluid saturation state approaching equilibrium is already reached after 15 days for alkaline conditions compared to 120 days for acidic conditions. If the release scheme of allanite constitutive elements in both fluids is similar with $Si > Al > Ca > Fe > REE$, concentrations of REE (and Fe) are generally of one order of magnitude higher compared to slightly acidic systems. This shows that REE (and Fe) solubility in alkaline pH may promote faster and higher alteration extent due to initial saturation states in higher disequilibrium. As for the P-doped system, the microstructures in alkaline conditions also indicate a much more penetrative, anisotropic replacement associated with numerous cavities that may favor the alteration extent (Putnis, 2009).

4.3 Elementary fractionation during allanite alteration reaction

4.3.1 REE fractionation between fluid and secondary products

A remarkable result from this study is the fractionation of REE between experimental fluids and secondary solids. Allanite starting material has a typical REE chondrite-normalized spectrum for magmatic allanite (Beard et al., 2006) with sharp decrease with atomic ratio and Eu anomaly (Figure 4.12). In comparison, experimental fluids are at first order characterized by a relatively flat chondrite normalized REE spectra (Figure 4.16). In slightly acidic systems, spectra are more complex to interpret because of lower concentrations and possible important

analytical bias under these conditions. Experimental fluids with different initial ligands all show some similarities in terms of concentrations and REE-pattern. They all display parabolic flattened REE patterns with higher normalized values for La and Yb, and inflexion around MREE. The irregular shape with a slight curvature every four elements suggests a possible tetrad effect (Masuda et al., 1987; Bau et al., 1996), as already shown for carbonate complexes (Kawabe et al., 1999). In alkaline systems, REE concentrations increase slightly from 15 to 120 days, but with subparallel spectra and Eu anomaly preserved. At first order, the concentrations measured in the fluids (molality $< 15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.kg}^{-1}$ and $< 300 \cdot 10^{-8} \text{ mol.kg}^{-1}$ for acidic and alkaline solution respectively), are 2-3 orders of magnitude higher than values predicted at 200 °C in F-system (Migdisov and Williams-Jones, 2014). In the experimental fluids with carbonate-bearing fluids, precise quantification of the REE speciation is however hindered by the lack of experimental data for carbonate complexes at elevated temperatures (Migdisov et al., 2016). Thermodynamic data for carbonate ligands at ambient temperature predicts a great stability for these complexes (Wood, 1990; Haas et al., 1995; Luo and Byrne, 2004), higher for HREE. However, formation constants predicted from theoretical values of Wood (1990) or Haas et al. (1995) are highly inconsistent at elevated temperatures. In absence of precise REE speciation in the experimental fluids of this study, discussion and comparison with other experimental data on REE fractionation is thus delicate. It is to note that flat REE spectra in the alkaline system doped with fluorine is in good agreement with the stability of REE fluoride species at 200°C (Migdisov et al., 2009).

REE composition of experimental solid products was analyzed by EMP. Inframetric size of secondary products and HREE below EMP detection limits hinders precise quantification of REE composition. Especially, fluorocarbonates and monazite that preferentially fractionate LREE/HREE were too small for EMP analyses. The low REE concentrations in the fluid attest of negligible amount of REE in comparison to the secondary solid products and predict that the secondary assemblage must have a composition close to allanite starting material. In the alkaline F-doped system, secondary minerals (calcite, fluorite, BGM) that precipitate further outside the allanite grain are indeed enriched in LREE over HREE. However, they have a lower La_N/Nd_N compared to the allanite (Figure 4.14) and the Y in calcite and fluorite is at the same level as in allanite (Table 4.4). The integration of REE is directly correlated to the size and geometry of the crystallographic sites, which favor the LREE in calcic mineral (van Hinsberg et al., 2010). Generally, the fractionation induced by complexation to fluorine, chloride or sulfate is significant for temperature $> 250^\circ\text{C}$ and favors the LREE mobility (Migdisov et al., 2016). However, the very to extremely low solubility of REE-phosphates and

fluorocarbonates likely hide the possible fractionation through aqueous complexation in the conditions of saturated fluid. Thus, LREEs are preferentially immobilized through precipitation of fluorocarbonate at the reaction interface and that MREE and HREE may move out from the interface toward the bulk-fluid.

4.3.2 Th and U fractionation

Initial allanite contains significant content of Th and U with a Th/U ratio of 34 (mean value) as commonly for this mineral (e.g. Gros et al., 2020). In slightly acidic systems, showing significant reaction extents, U is typically 1-2 orders of magnitude higher than Th, with U values close to Ce while Th is at the level of Sm in the experimental fluids. Uranium appears more soluble in these systems as in the S- and Cl-doped system. In contrast, Th and U are 2 to 3 orders of magnitude higher in alkaline systems compared to the acidic system, with U being higher than Ca and Th above Ce and generally Y. Although tetravalent Th and U were long considered relatively immobile, this long-established assumption has been recently reviewed (Nisbet et al., 2019). Indeed, Th and U can be mobilized in the presence of ligands such as sulfates, chloride, or fluorine for temperature close to 200°C (Migdisov et al., 2019; Nisbet et al., 2018). Moreover, actinides solubility increases with the concentration of aqueous carbonates or phosphates ligand (Rai et al., 1994; Sandino and Bruno, 1998). This seems in good agreement with the results of this study, which show much higher actinide concentration in relation with alkaline pH with higher carbonate activities. According to Rai et al. (1994), ThO₂ solubility is higher than UO₂, suggesting that U is likely oxidized in its hexavalent state during allanite alteration reaction. Alternatively, preferential Th incorporation compared to U in secondary products, such as monazite (Janots et al., 2012; Grand'Homme et al., 2016) may favor the Th/U fractionation between fluid and secondary products. Simple mole conversion informs that roughly all the U released from allanite dissolution is present in the fluids.

4.4 Comparison to natural occurrence and ore formation

In the continental crust or in ore deposits, allanite is a ubiquitous accessory mineral that generally has a primary magmatic origin and is assumed to contribute to the original LREE budget (Sanematsu et al., 2009; Berger et al., 2014; Ichimura et al., 2020). Allanite alteration in hydrothermal or supergene environments is usually characterized by irregular patchy zoning indicating fluid percolation through crystal and a loss in LREE (Poitrasson, 2002; Price et al., 2005). Sometimes, Ca and Al enrichment in altered allanite grains reflect allanite replacement

by epidote (Carcangiu et al., 1997; Middleton et al., 2013). This feature was not observed in post-experimental allanite with composition identical to initial material. However, the assemblage of secondary products found in the reaction rim is similar to numerous observations of allanite alteration by REE-rich phases as fluorocarbonates and/or phosphates in association with Al-, Fe-oxide and clays (Sakurai et al., 1969; Mitchell and Redline, 1980; Rimsait, 1982; Forster, 2000; Wood and Ricketts, 2000; Berger et al., 2008; Hirtopanu et al., 2013; Buda et al., 2014; Uher et al., 2015). Fluorite is also commonly associated with REE-fluorocarbonates (Williams-Jones and Wood, 1992; Smith et al., 2002). Most of the studies aforementioned suggest limited mobility of REE, particularly LREE and Th, trapped in secondary precipitation (Wood and Ricketts, 2000). Accordingly, in batch experiments, REE contained in the fluid is negligible in comparison to solid products, enlighten the importance of fluid flow and permeability to maintain disequilibrium in the fluid, REE mobility and transport far from primary REE sources. In a dynamic system, the alterability of allanite can promote the higher mobilization of REE and radionuclides (Ichimura et al., 2020), as in the first stage of supergene alteration (Harlavan and Erel, 2002). In the absence of depositional ligands as fluorine and phosphate (in the sense of Migdisov et al., 2016), allanite can be less reactive and explain its preservation in placer-type deposit (Papadopoulos et al., 2019).

In the experimental set-up, alkaline fluids are the one with the highest REE, Th and U concentrations. In natural systems, increase of pH could occur in peralkaline rocks or carbonatites, which are important economic REE-host rocks (Verplanck et al., 2014). They display a plethora of hydrothermal REE-mineral assemblage, dominated by fluorocarbonates (Bst, Par, Syn) and phosphates (Mnz and Ap). Accessory allanite is common in peralkaline rocks (Mitchell and Liferovich, 2006; Hirtopanu et al., 2013; No and Park, 2019) and in carbonatite as a minor constituent (Andersen, 1986; Bulnaev and Karmanov, 2007; Castor, 2008), and thus is implied in petrogenetic models for REE deposit. The interaction of fluid with carbonate wall-rock can also be a significant process in REE-fluorocarbonates hydrothermal deposit, by supplying sufficient Ca and carbonates ligands (Holloway, 2018). Additionally, the petrogenetic study of the Tundulu carbonatite in Malawi (Ngweny, 1994), highlights that assemblages of Bst + Syn and Par + Syn are related to carbonate availability through wall-rock dissolution.

Economically, HREE are more valuable than LREE, and mainly mined from ion-adsorption deposits (Southern China), resulting from granite weathering. In this type of deposits, HREE enrichment is attributed alternatively to magmatic fractionation, hydrothermal alteration, or preferential transport and scavenging during weathering (Li et al.,

2017). The fluid compositions measured in this study have numerous implications for HREE deposits. Previous experiments with fluorine or chloride as ligands have shown that REE have similar stability though LREE are gently enriched in REE-chlorides at 200°C (Migdisov et al., 2016). Here the flat or gently incurved REE normalized pattern indicates that REE are not released congruently but that speciation in the fluids or precipitation of secondary product favor the HREE fractionation in the fluid compared to initial allanite. This is important because most primary rocks of the continental crust and carbonatite ore deposits are LREE enriched (Kynicky et al., 2012). During alteration of allanite, the LREE-enriched source can produce a fluid with a flat REE-pattern and thus compositions that are highly favorable for HREE enrichment compared to initial source. In granitic pegmatite from Norway, (Hetherington and Harlov (2008) concluded that monazite and xenotime will favor the uptake of LREE and HREE respectively during dissolution-precipitation of host phases (by Gibb's energy minimization), while the excess is evacuated in fluids. Similar conclusions were reached in other studies focused on REE redistribution after hydrothermal alteration (Pan et al., 1993; Köhler et al., 2005; Middleton et al., 2013).

In extreme cases, allanite dissolution could lead to further metal deposit formation. Andersson et al. (2018) provides evidence that the Orelsum-Djupedal REE-phosphate enrichment deposit (Sweden) is directly related to secondary allanite alteration. The study of Chabiron and Cuney (2001) upon the origin of uranium deposit of the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia), observed a total allanite replacement by monazite and fluorocarbonates, with Fe-oxide framework. No uranium precipitation or secondary incorporation is noticed at allanite vicinity. Assuming allanite modal composition in the granite and Th immobility (trapped in secondary products), they estimated a minimal U quantity of 1638 t.km⁻³ of granite released from allanite alteration. Their morphological and geochemical results are comparable to results obtained in this study and the crystallographic control of radionuclides mobility.

5 Conclusion

This mineralogical investigation upon allanite alteration under experimental hydrothermal conditions reveal that this mineral could be highly reactive. We highlights that:

- Allanite is prone to alteration with up to 70% of reaction extent based on allanite left in the solid product after 120 days at 200°C;
- Metamict state is not a necessary condition;

- Under saturated conditions, the introduction of specific aqueous ligands, fluorine and phosphate, in presence of CO₂, induced the redistribution of REE mainly in fluorocarbonates (bastnäsite, parasite, synchysite) and monazite respectively. However secondary calcic phase (calcite, fluorite and anhydrite minorly) can accept a considerable amount of REE through different substitutions with Ca.
- Final fluids, in the closed-system dispositional, show flat normalized REE spectra despite high LREE content in initial allanite. This feature is mainly attributed to a fractionation by the stability of the complex in solution combined with a preferential LREE-incorporation in secondary products, especially at the reaction front. Similarly U fractionate preferentially in the fluid compared to Th.
- In F-doped systems, carbonatation reactions through fluorocarbonate precipitation can occur even for acidic conditions. This shows that alteration of this calc-silicate mineral may be important for the consumption of CO₂ during alteration of the continental crust (e.g. Daval et al., 2009).

These results show that allanite alteration is a quite important process in the formation of REE-rich secondary assemblage after hydrothermal alteration, and likely during supergene processes. Simple fluids composition (depositional ligands + carbonates) are enough to experimentally recreate numerous natural descriptions of allanite alteration. Integration of allanite behavior appears to be crucial to constrain petrogenetic models for REE-rich deposits. Preservation of the relict allanite with no chemical modification also suggests for minor geochronological disturbance during alteration. However, this work is preliminary and further investigation and modeling are needed.

Acknowledgment

Electron microscopy was performed with the kind help of Rachel Martin at the CMTC characterization platform of Grenoble INP supported by the Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials "CEMAM" n°AN-10-LABX-44-01 funded by the "Investments for the Future" Program. We are very grateful to S. Campillo, S. Bureau and M. Lanson for fluid analyses and following discussions. This paper profited from insightful comments of C. Cordier, F. Brunet and A. Fernandez-Martinez. The Grenoble-Alpes Université and the French National Center for Scientific Research CNRS/INSU 2019 financially supported this research paper, as an important part of the first author thesis project.

Chapitre 5

Altération expérimentale d'un granite par percolation hydrothermale

5.1 Introduction

5.1.1 Mobilité des REE lors de l'altération d'un granite

Dans la croûte continentale (e.g. granitoïdes), l'essentiel des REE est contenu dans les minéraux accessoires (allanite, monazite, titanite, épidote riche en REE ou apatite). Chacune de ces phases possède des signatures géochimiques en REE et des ratios isotopiques uniques, susceptibles d'être transmises aux fluides de percolation et aux produits secondaires. La libération des REE dans le système dépend donc en grande partie de la résistance à l'altération de ces minéraux accessoires.

Le comportement des phases majeures (e.g. feldspath, quartz, phyllosilicates) et accessoires communes des roches granitiques est plutôt bien contraint expérimentalement dans des champs de pression-température larges et à différentes échelles (Kalinowski and Schweda, 1996; Rimstidt et al., 1998; Geisler et al., 2003; Köhler et al., 2005; Hellmann et al., 2002, 2012). Concernant le comportement des phases accessoires porteuses de REE, des travaux ont montré qu'en conditions acides, plus caractéristiques des conditions naturelles d'altération des sols, l'altérabilité est croissante selon la séquence allanite > apatite > titanite > hornblende > grenat > épidote > zircon (Harlavan and Erel, 2002; Lang, 2000). La solubilité de la monazite et du zircon est par contre très faible, même à faible pH (Cetiner et al., 2005). Bien que les comportements individuels de certaines de ces phases face à l'altération soient plutôt bien connus, les études expérimentales sur l'altération de systèmes polyphasiques permettent d'appréhender simultanément le comportement de ces différentes phases aux cinétiques de dissolution différentes (Harlavan and Erel, 2002; Drüppel et al., 2020).

Outre les paramètres chimiques, les processus d'altération sont dépendants des interactions mécaniques de la roche (perméabilité, porosité, déformation) et réciproquement. En système naturel, les transferts d'éléments traces sont facilités par la circulation de fluides à travers zones de forte perméabilité (failles, fractures, cisaillement). La création d'espaces de circulation de fluides en zone de failles ou de brèches peut aboutir, après collection, à des dépôts hydrothermaux conséquents (Sibson, 1986), particulièrement bien décrits dans les dépôts de type IOGC (*Iron Oxide Copper-Gold*) et IOGC riches en uranium (Pollard, 2006; Corriveau et al., 2007). A l'échelle de la roche, la déformation, les variations de perméabilité et de porosité et le développement du réseau de fractures jouent un rôle majeur dans les processus de dissolution et de précipitation secondaires. Les variations des espaces et des pressions

intergranulaires contrôlent les interactions fluide-roche en modulant la circulation des fluides (Yasuhara et al., 2004, 2011; Le Guen et al., 2007). À une échelle micro à nanométrique, le rôle prépondérant des défauts structuraux sur les migrations intragranulaires des éléments traces a été suggéré (Seydoux-Guillaume et al., 2012, 2015). Par exemple, il a pu être montré expérimentalement que la propagation de l'altération de la monazite impliquait des chemins réactionnels complexes liés aux fractures et aux dislocations au front de réaction (Grand'Homme et al., 2018). Il apparaît que les défauts structuraux peuvent aussi significativement modifier les cinétiques réactionnelles et faciliter la migration des éléments traces de la source vers le fluide. À notre connaissance, il existe très peu de données, expérimentales ou sur échantillons naturels, qui ont mis en relation le rôle de la déformation sur le transfert de masse des éléments traces.

5.1.2 Objectifs et choix expérimentaux

L'originalité de l'expérience de percolation (*flow-through experiment*) sur granite dans le cadre de cette thèse repose sur une circulation du fluide à travers un réseau de fractures (induites et originelles) sur l'ensemble d'un échantillon de roche. Cette caractéristique distingue notre expérience des expériences plus traditionnelles en autoclaves (échantillon broyé) et par fracturation unique centrale (Savage et al., 1987, 1992, 1993; Azaroual and Fouillac, 1997; Polak et al., 2003; Yasuhara et al., 2004, 2011; Sonney and Mountain, 2013; Drüppel et al., 2020; Farquharson et al., 2020). Considérer un réseau de fractures introduit plus de complexité, dont en particulier : i) une différence d'orientation des fractures et donc des contraintes normales ; et ii) une circulation différentielle dans des fractures parallèles mais d'ouverture hydraulique différentes, modifiant ainsi la cinétique des réactions et l'intensité du couplage physico-chimique. En comparaison des expériences en batch, ce concept expérimental montre :

- **Un changement important d'échelle spatiale.** Les expériences en réacteur permettent de décrire des réactions et de quantifier l'intensité des transferts de REE à l'échelle d'une seule interface fluide-solide (surface de l'allanite), pour des grains de 20-50 μm . En revanche, dans l'expérience de percolation, les cinétiques de dissolution, les transferts et la mobilité des REE se caractérisent à l'échelle d'un échantillon polyphasique et multi-fracturé de 20 mm de diamètre.
- **Un renouvellement continu du fluide.** En système fermé (réacteur), le fluide n'est pas renouvelé, ce qui entraîne irrémédiablement une diminution progressive des taux de réaction en réponse aux changements dans la chimie du fluide (pH et solubilité

surtout) qui tend vers l'équilibre. En condition de percolation, le déséquilibre est maintenu à l'entrée de la cellule et le temps de résidence des fluides est plus faible.

- **Des chemins de circulation des fluides plus réalistes.** Les passages de fluides s'effectuent au travers de la porosité d'une roche représentée par son réseau de fractures et par la porosité secondaire générée par les processus de dissolution. Dans l'expérience de percolation, ce réseau a été artificiellement agrandi par pré-fracturation afin d'augmenter les surfaces réactionnelles et faciliter l'avancement des réactions.

Cette étude expérimentale adresse donc les premières étapes de l'altération en conditions hydrothermales d'un granite fracturé et sous contrainte imposée. Une telle expérimentation est rendue possible grâce à la double cellule de percolation de l'ISTerre, à ce jour unique. Elle permet de faire percoler des fluides de chimie contrôlée dans une carotte sous pression triaxiale pendant plusieurs mois. L'application d'un déviateur de contraintes garantit une réactivation mécanique du réseau de fractures initialement présent et induit en laboratoire dans l'échantillon. Ces cellules ont déjà travaillé en routine à 150°C (Richard et al., 2015; Aben et al., 2017a). Au-delà de caractériser l'impact de la chimie du fluide sur l'altérabilité d'un granite et la subséquente mobilité des REE, les originalités de ce dispositif expérimental permettent d'évaluer :

- comment la circulation dynamique (*flow-through*) d'un fluide affecte la dissolution des phases minérales, la solubilité des éléments et la redistribution des éléments (REE) ;
- comment la répartition du réseau de fractures et son évolution influencent les processus réactionnels (chemins préférentiels de propagation du fluide, migration élémentaire).

Dans ces expériences de percolation, l'utilisation d'un échantillon de roche signifie partir d'un matériel polyphasique qui est déjà le résultat de multiples processus géologiques et géochimiques. Le choix du matériel de départ et sa caractérisation sont donc des points cruciaux dans cette expérimentation. L'échantillon naturel étudié ici correspond à un granite du massif de la Lauzière (massif cristallin externe, Alpes occidentales). Les raisons expliquant le choix de cet échantillon sont multiples. Bien que les concentrations en éléments traces des granites atteignent rarement celles de gisements, ce sont les roches crustales qui contiennent communément les teneurs les plus élevées en éléments incompatibles. Un des atouts du granite de la Lauzière est d'avoir fait l'objet ces dernières années de caractérisations pétrologiques et géochronologiques initiées dans le cadre de la thèse d'Alexis Grand'Homme (Janots et al., 2019). Situé dans les zones éloignées de la déformation alpine et des circulations de fluides, il

s'agit d'un monzogranite assez homogène, avec des grains de taille millimétrique représentés principalement par du quartz, des feldspaths alcalins, du plagioclase (proche du pôle albitique), des biotites chloritisées et des oxydes de Fe. En l'absence de monazite (Bea, 1996; Carcangiu et al., 1997; Sanematsu et al., 2015, 2016), les minéraux accessoires porteurs de REE correspondent à l'allanite, l'apatite, la titanite et le zircon. Ces minéraux ont une origine primaire magmatique mais peuvent montrer des évidences d'altération en lien avec des circulations de fluides tardi-magmatiques ou en relation avec le cycle orogénique alpin.

Plusieurs expériences sur des échantillons du même granite ont été envisagées au cours de cette thèse, afin de tester l'impact de différentes chimies de fluides. Cependant, les temps de préparation des échantillons, du dispositif expérimental et les temps de récolte sont longs. Particulièrement, le bon fonctionnement (étanchéité, autonomie, maintien de la pression, ...) a demandé beaucoup d'ajustements et de contrôles quotidiens pendant 4 mois. Durant cette thèse, une seule expérience à 180°C d'environ trois mois a finalement pu être menée à bien. Le fluide percolateur est de composition simple (H₂O MilliQ + CO₂) limitant ainsi les paramètres chimiques influençant la réactivité de la roche afin d'obtenir un système contrôlé.

5.2 Matériel et méthodes

5.2.1 Le granite de la Lauzière, géologie et échantillonnage

L'affleurement appartient au pluton granitique de la Lauzière dans la prolongation nord du massif de Belledonne (massif cristallin externe, MCE) des Alpes françaises, à proximité du contact tectonique d'Ornon-Roselend (Figure 5.1). Les échantillons ont été collectés au lieu-dit La Léchère (N45°29'38" E6°23'55"), accessible depuis le refuge du Logis des Fées (Figure 5.1 et Figure 5.2). Les MCEs correspondent à des unités varisques de la marge européenne rentrées en collision lors de la fermeture de l'océan Téthys. Leur chevauchement sous les domaines internes est relié à l'activation du front pennique à l'Oligocène-Miocène (Dumont et al., 2008), mais les conditions métamorphiques du massif de la Lauzière sont peu contraintes (320-250°C, Nziengui, 1993). Le granite, d'âge 341 ±13 Ma (Debon et al., 1998), correspond à un protolithe rétro-morphosé dans les conditions du faciès schiste vert (T<350°C). Des possibilités de surimposition de plusieurs épisodes d'altération avec réactivation ne sont pas exclues.

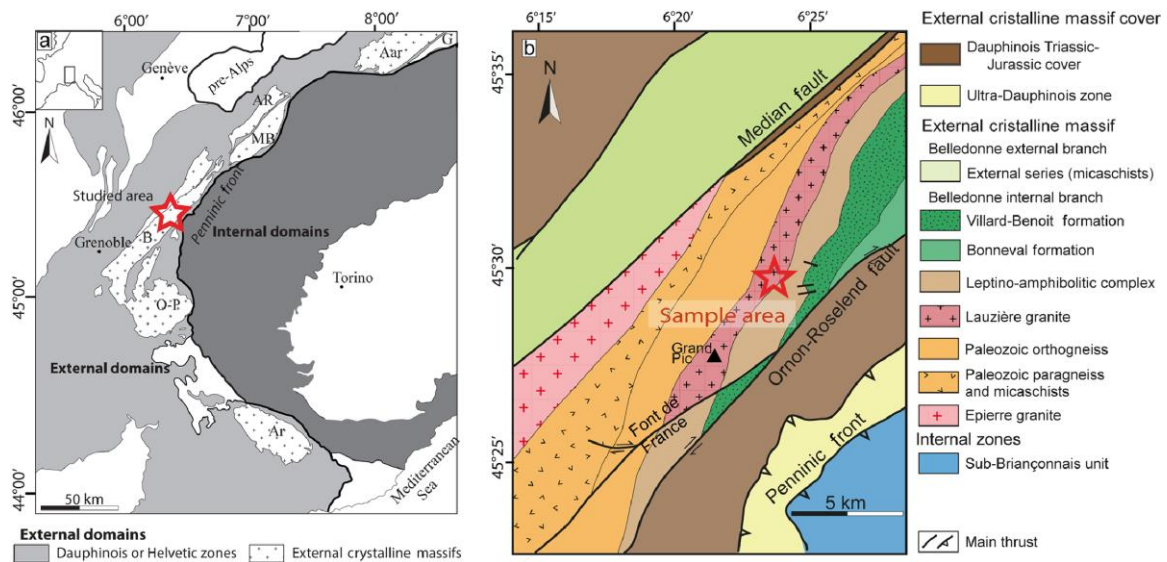


Figure 5.1. Carte géologique schématique de la zone d'échantillonnage (étoile rouge). (a) Massifs cristallins externes (MCE) de la zone Ouest des Alpes: Aar; G: Gotthard; AR : Aiguilles Rouges ; MB : Mont Blanc ; B : Belledone ; P : Pelvoux ; O : Oisans; Ar : Argentera. (b) Unités géologiques principales du massif de la Lauzière. Cartes issues de Janots et al. (2019).

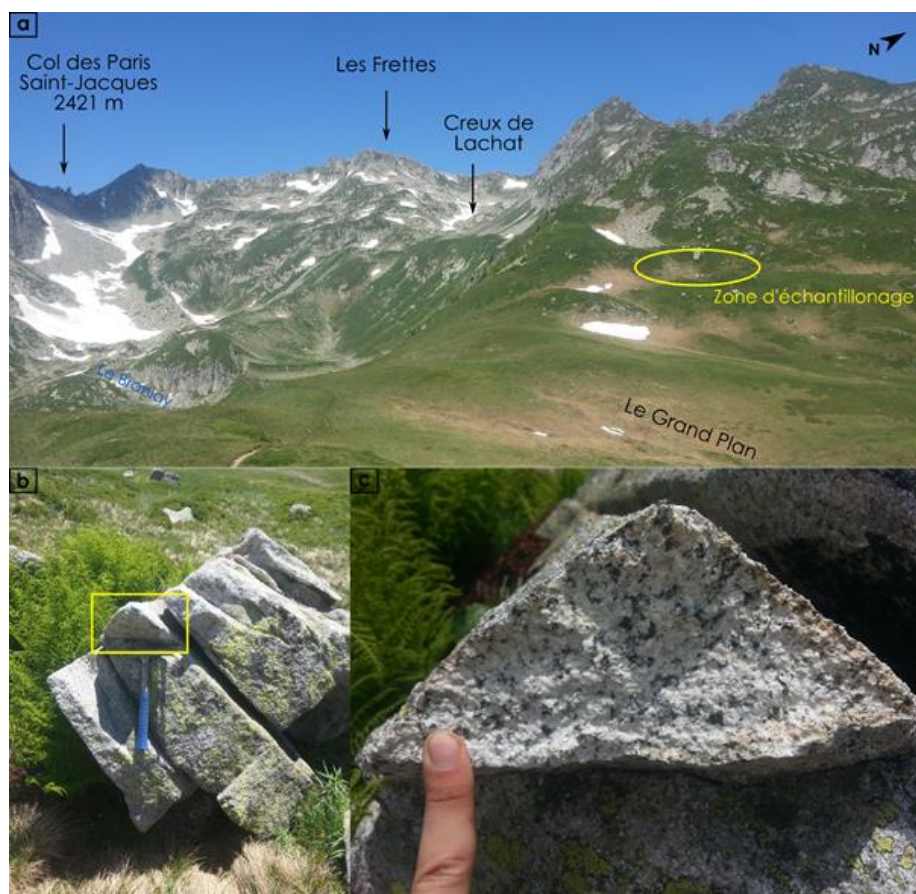


Figure 5.2. (a) Vue occidentale sur la zone d'échantillonnage, depuis le surplomb après le refuge du Logis des Fées, La Léchère, Massif de la Lauzière, Alpes françaises. (b) Bloc de granite massif en bas du pierrier utilisé pour l'échantillonnage. (c) Cassure fraîche de la proéminence prélevée (encadré jaune sur b) pour les expériences.

5.2.2 Protocole expérimental

5.2.2.1 Fracturation induite de l'échantillon de granite

Plusieurs carottes prélevées dans l'échantillon ont été réalisées grâce à une colonne à perforation hydratée. Les carottes font 21mm de diamètre (diamètre de la colonne de percolation). La longueur a été fixée à 20 mm pour assurer une circulation sur toute la longueur, sans altérer la cohésion de l'échantillon. Les faces supérieures et inférieures ont été polies finement avec une rectifieuse à injection d'eau. L'horizontalité et le parallélisme des faces assurent une bonne adhésion lors de l'insertion de l'échantillon dans la tige de percolation.

Pour faciliter la circulation d'eau et mesurer significativement l'impact de la déformation (développement du réseau de fractures) de l'altération, les échantillons ont été pré-fracturés avec une barre de pression Hopkinson (*Split Hopkinson Pressure Bar*, SHPB) ou barre de Kolsky (Figure 5.3). Cet appareil permet d'appliquer une force compressive uniaxiale (jusqu'à 100 MPa) pour des taux de déformation compris entre $10^0 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ (Aben et al., 2017a). Il se compose d'un mécanisme de propulsion, d'un impacteur, d'une barre d'entrée, d'une barre de sortie et de capteurs de tension (Figure 5.3). L'échantillon est placé entre les deux barres et maintenu en place avec du lubrifiant. Le canon à gaz se décharge et envoie un impacteur contre la barre d'entrée qui transmet la déformation à l'échantillon et la barre de sortie. L'onde de pression traverse l'échantillon en moins d'une milliseconde.

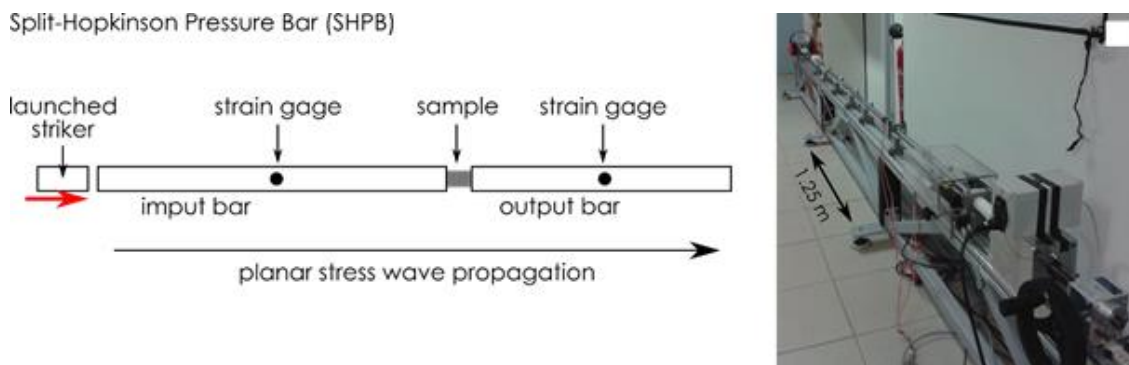


Figure 5.3 Schéma (gauche) et photographie (droite) du système SHPB. Modifié d'après Aben et al. (2017a)

Dans les carottes sélectionnées pour les expériences de percolation, toutes présentaient quelques arrachements sur les arêtes, préférentiellement sur la face proche de l'impacteur. Ces défauts sont importants à prendre en compte lors de la mise en circulation des fluides sous

pression. Ces arrachements constituent des zones de faiblesse, pouvant altérer l'étanchéité (indentation de la jaquette) ou privilégier une circulation du fluide à l'extérieur de l'échantillon. L'échantillon **GLz02a** étant celui qui présentait le moins de défauts (arrachage, perte de cohésion), il a été sélectionné pour la première expérience.

5.2.2.2 Expérience de percolation : paramètres et dispositif

Le système de percolation sous contrainte du laboratoire ISTerre est schématisé dans la Figure 5.4. Il est constitué en parallèle de deux cellules en acier inoxydable. Les paramètres opératoires sont résumés dans le Tableau 5.1 et détaillés ci-après.

Tableau 5.1. Conditions de l'expérience de percolation sous contraintes

Echantillon	Granite de la Lauzière GLz02a
Dimension (mm)	20.1 x 20.9
Fluide	H ₂ O + CO ₂
pH _{in}	4 - 5
T (°C)	180
σ ₁ (Mpa)	16.5
σ ₃ (MPa)	7-8
P _{f_{in}} (MPa)	3
pCO ₂ (MPa)	5
Q (mL.min ⁻¹)	0.005
Durée (jours)	106

Un chargement triaxial est appliqué sur l'échantillon, avec contrôle de la contrainte verticale (σ₁) et latérale (σ₃). La pression verticale est assurée par un piston au contact de l'échantillon. Le confinement σ₃ et σ₂ (avec σ₂ = σ₃) est réalisé par injection du N₂ autour de la jaquette d'étanchéité. En plus de transmettre la pression de confinement, cela permet aussi de limiter les fuites de fluide, sous réserve que la pression de fluide reste inférieure aux pressions de confinement. La pression σ₁ est fixée à 17 MPa et σ₃ à 7-8 MPa, soit des pressions moyennes/hautes supportées par le dispositif (Tableau 5.1).

La température est mesurée par 3 thermocouples disposés sur toute la longueur de la cellule, permettant une homogénéisation sur l'ensemble du système expérimental. La température fixée T = 180°C, est la température maximale qu'il est possible d'appliquer tout

en évitant la rupture de la jaquette (silicone) de maintien de l'échantillon. Cette température assure un minimum de réactivité pour une courte durée expérimentale.

Le fluide est mis en mouvement par une pompe Knauer K-1001 HPLC (*high pressure liquid chromatography*). Le débit imposé du fluide est constant à $Q = 0.05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $8.3\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), proche des flux dans les aquifères naturelles (De Marsily, 1986). Un régulateur de retour de pression situé à la sortie de la cellule assure le maintien de la pression de fluide. Des fluxmètres permettent de mesurer le débit de fluide à l'entrée (P_f^{inlet}) et à la sortie (P_f^{outlet}) de la cellule (Figure 5.4).

Le fluide de percolation utilisé dans cette première expérience est de l'eau ultra-pure milliQ. Le fluide a été acidifié par injection de CO_2 (certifié pur à 99.9%) pour se rapprocher de conditions hydrothermales non alcalines et pour augmenter la vitesse de dissolution (Tchoubar, 1965; Liu et al., 2003). L'enrichissement en CO_2 du fluide s'effectue au niveau d'une autoclave de 1000 mL située entre la pompe et la cellule (Figure 5.4). La $p\text{CO}_2$ a été fixée à 5 MPa (la valeur atmosphérique est de $10^{-4.5}$ MPa). À l'initiation de l'expérience, l'autoclave est préalablement remplie d'eau MilliQ et un espace est laissé pour établir un coussin de CO_2 . L'homogénéité de la solution est assurée par une cinétique d'échange de CO_2 rapide à la surface, une injection au niveau de la surface et une agitation permanente (Le Guen et al., 2007). Le système d'agitation supérieur (par défaut) a été remplacé par une agitation magnétique au fond de l'autoclave.

Le suivi des variations volumétriques de l'échantillon est assuré par un détecteur de déplacement (LVDT) au niveau de l'échantillon. L'ensemble des données de contrôle et d'acquisition (Q , P_f , σ_1 , σ_2 , σ_3) est enregistré en continu sur ordinateur (PC). L'interface d'enregistrement a été développée par Mai-Linh Doan (ISTerre, UGA). Bien que ce dispositif offre la possibilité d'assurer deux expériences simultanément (double cellule), une seule cellule a été rendue opérationnelle dans le cadre de ce projet.

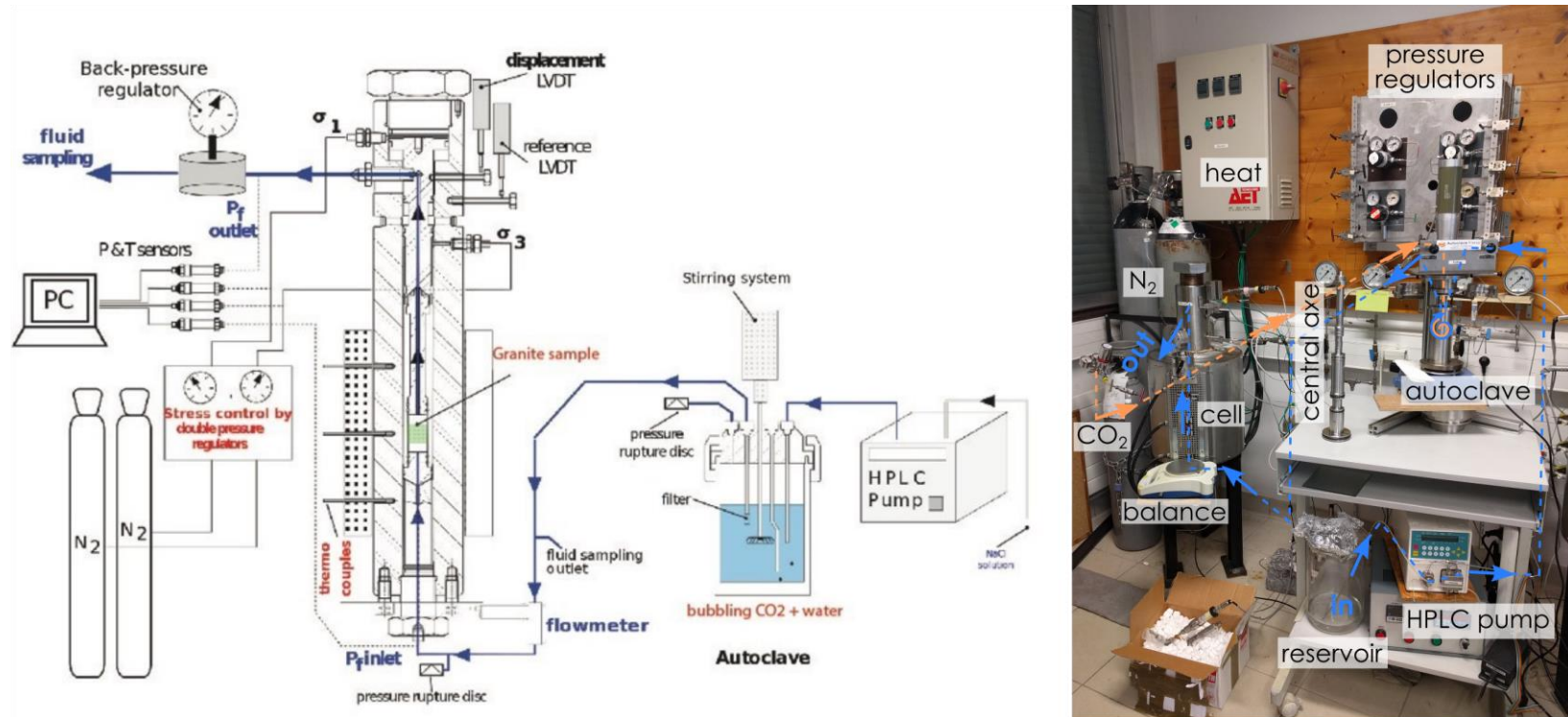


Figure 5.4. Schéma (gauche) et photographie (droite) du système des cellules de percolation. La circulation du fluide est représentée en bleu, celle du CO₂ en orange. Le dispositif présente une deuxième cellule reliée, non montrée sur la photographie. L'axe central d'insertion de l'échantillon est sorti de la cellule. Modifié d'après Le Guen et al. (2007).

Dans l'axe central, l'échantillon est placé entre deux inserts en inox (Figure 5.5). La carotte de roche est maintenue grâce à la mise en place d'une jaquette élastique thermorésistante agissant comme un étau. Des joints d'étanchéité (O-ring) et des colliers de serrage sont insérés à la fois sur la tige, les inserts et l'échantillon pour assurer une étanchéité optimale. Pour éviter toute indentation sous pression, les colliers de serrage sont doublés d'une épaisseur de la jaquette en silicone (Figure 5.5). Les joints sur l'échantillon permettent aussi de limiter la circulation du fluide dans l'espace entre la surface externe du cylindre de roche et la jaquette. La matière de la jaquette est un critère déterminant pour les conditions P-T de l'expérience. En effet, des tests préliminaires nous ont montré la désagrégation de la jaquette en caoutchouc pour des températures supérieures à 150°C. Finalement, des jaquettes en silicone ont permis de monter la température expérimentale à 180°C (limite haute) sans endommagement.

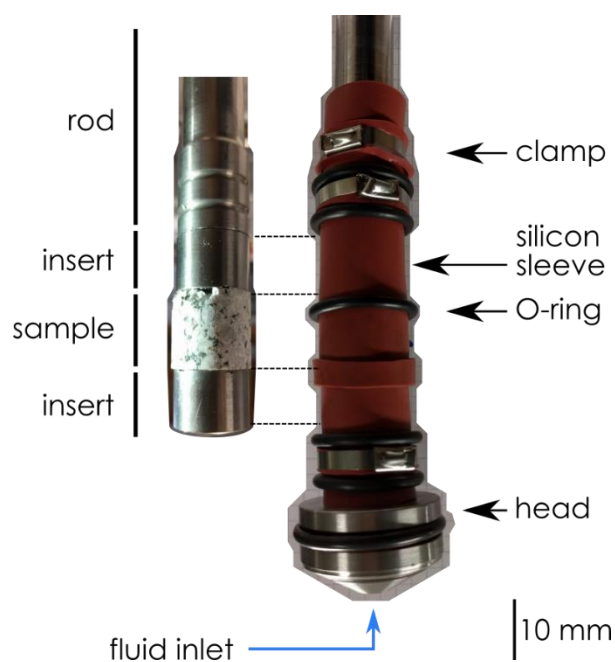


Figure 5.5. Photo de la tige centrale de percolation et disposition du cylindre d'échantillon.

5.2.3 Contrôle du système de percolation

5.2.3.1 Percolation à vide

Avant le lancement de l'expérience, le dispositif a été nettoyé en effectuant plusieurs percolations d'abord d'eau MilliQ puis de solution de HNO₃ à 10% pendant 15 jours. Lors de ces opérations, l'échantillon a été remplacé par un cylindre en inox. Ensuite, des percolations

avec de l'eau milliQ ont permis de tester les différents moniteurs de contrôle (pression, température, flux, injection CO₂). Certains fluides (H₂O et H₂O + CO₂) ont été prélevés initialement, à la sortie de l'autoclave et à la sortie de la cellule (Tableau 5.2). Les concentrations en éléments majeurs mesurées dans ces fluides sont très faibles (< 0.5 ppm) et sont majoritairement liées à des impuretés internes au dispositif, malgré le nettoyage à l'acide acétique.

Tableau 5.2. Composition des fluides lors des percolations à vide (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)

Fluide analysé	Ech.	Temps (jours)	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na
H ₂ O MilliQ	S0	0	b.d.	b.d.	b.d.	0.1	b.d.	b.d.
Sortie autoclave (H ₂ O +CO ₂)	SA1	3	12	3.1	1.6	b.d.	3.4	39
Sortie autoclave (H ₂ O +CO ₂)	SA2	6	b.d.	1.0	5.1	b.d.	b.d.	31
Sortie cellule (H ₂ O)	SC1	12	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	b.d.
Sortie cellule (H ₂ O +CO ₂)	SC3	3	5	4.1	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Sortie cellule (H ₂ O +CO ₂)	SC4	6	b.d.	1.5	5.1	0.3	0.5	18

b.d. = sous les limites de détection. n.a. = non analysé. Al, Si et Ti ont été analysés, mais sont sous les limites de détection. La solution mère S0 est la solution utilisée pour l'expérience avec l'échantillon. L'erreur relative est de 5 - 9 %.

Malgré toutes les révisions, une perte de pression sur σ_3 d'environ 1.1 MPa/jour a été constatée. La pression doit donc être ajustée quotidiennement, afin de rester en moyenne à 7 MPa.

5.2.3.2 Solution de percolation

Lors de l'expérience, la chimie des fluides est ponctuellement contrôlée en amont de la cellule (*inflow* AA) après mélange dans l'autoclave où le CO₂ est injecté (Tableau 5.3). Les valeurs ponctuelles sont proches des impuretés détectées dans les solutions mères ou lors des tests de percolation (Tableau 5.2). Dans le cas du K, aucune trace est détectée dans les solutions mères, et seulement dans le fluide SA1 et SA2 (Tableau 5.2) inférieur d'un ordre de grandeur. Compte tenu du caractère très mobile du K, il est possible que le différentiel de pression osmotique soit suffisant pour induire un gradient de K à contre-sens de la circulation.

Tableau 5.3. Composition (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et pH des fluides avant la cellule de percolation (inflow)

Ech.	AA1	AA2	AA3	AA4	AA5	Erreur (%)
Jour	0	29	40	64	115	
Si	8.8	b.d.	12	10	13	5
Fe	b.d.	0.2	b.d.	1.6	5.5	1
Mg	1.2	0.4	b.d.	0.3	b.d.	1
Mn	b.d.	b.d.	1.5	1.5	0.3	1
Ca	9.7	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1
Na	126	1.5	b.d.	11	b.d.	5
K	b.d.	62	88	15	b.d.	5
pH _{out}	4.0	5.0	4.3	3.9	n.d.	

Notes : voir Tableau 5.2.

Les fluides de sorties sont relevés **ex-situ** de manière **bihebdomadaire** (environ 20 mL) dans un bécher disposé sur une balance connectée (mf) et stockés dans des tubes ion-free à 4°C.

5.2.4 Caractérisation

5.2.4.1 Préparation des lames minces post-expérimentales

Les lames minces sur les échantillons de granite post-mortem ont demandé un peu plus de préparation, en raison du caractère friable de l'échantillon. Afin de maintenir l'ensemble cohérent, la jaquette d'étanchéité a été laissée en place et coupée environ 5 mm au-dessus et au-dessous de l'échantillon. Les sections à faire (4 au total) ont été réfléchies de façon à couvrir plusieurs distances par rapport à l'entrée du fluide, et donc de mesurer spatialement le degré d'altération (Figure 5.6). Elles ont été également établies au niveau de zones concentrant les minéraux d'intérêt (allanite, titanite), préalablement identifiés par tomographie à rayons X. Afin de conserver l'échantillon lors de la coupe, l'ensemble cylindre + jaquette a été coulé dans de l'époxy. L'opération a été réalisée sous vide pour permettre à l'époxy de se répandre au maximum dans le réseau de fractures. La réalisation des 4 lames minces a été confiée à Christophe Névado, Géosciences Montpellier.

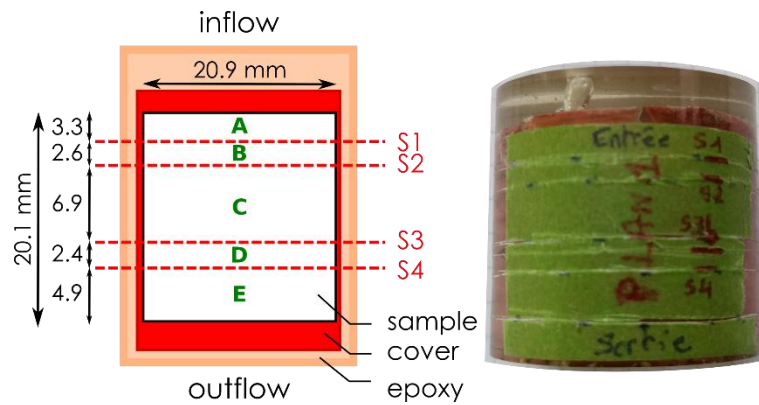


Figure 5.6. Schéma (gauche) et photographie (droite) du positionnement des lames minces de l'échantillon post-expérimental

5.2.4.2 Méthodes de caractérisation

L'identification des phases minéralogiques, leur abondance modale et les textures expérimentales des solides initiaux et finaux ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX), par méthode Rietveld et par microscopie à balayage (MEB + MEB-FEG) sur les mêmes appareils et selon les mêmes méthodes décrites dans la partie correspondante du chapitre 4. L'analyse des fluides par ICP-AES a également été conduite dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre 4.

Les cylindres de granite avant et après l'expérience de percolation ont été imagés par tomographie à rayons X. Ces scans ont été réalisés dans le tomographe Easytom XL Nano Foyer installé dans le laboratoire du SIMAP et co-financé par l'OSUG.

5.3 Résultats : évolution de la minéralogie et des fluides

5.3.1 Caractérisation de l'échantillon initial

5.3.1.1 Pétrographie

La composition modale du granite de la Lauzière a été déterminée par la méthode de Rietveld après DRX (Tableau 5.4) et permet de classer cet échantillon parmi les monzogranites (Figure 5.7).

Tableau 5.4. Composition modale (%) déterminée par raffinement Rietveld après analyse XRD

	Composition	ESD
Albite	36	0.4
Microcline	34	0.4
Quartz	19	0.3
Biotite	3.1	0.3
Muscovite	< 2	0.2
Chlorite	2.4	0.1
Titanite	< 2	0.1
Magnetite	< 2	0.1
Allanite + épidote	< 2	0.1
Apatite	< 0.5	0.1
Zircon	< 0.5	0.1

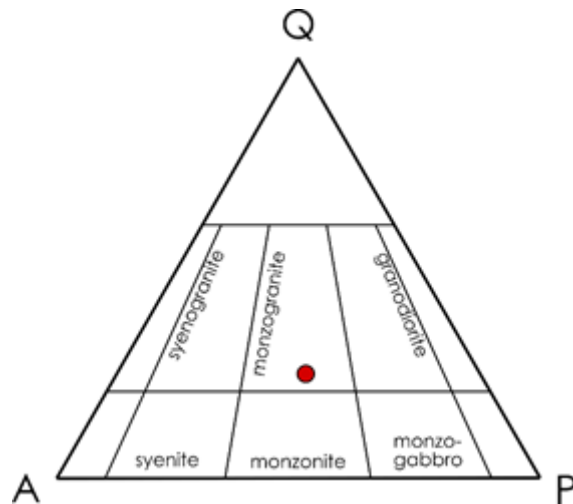


Figure 5.7. Classification granite de la Lauzière (rond rouge) basée sur la composition modale par XRD. Q = quartz ; A = feldspath alcalin ; P = plagioclase.

La minéralogie est dominée par l'albite (36%) et les feldspaths alcalins (microcline, 34%). Les cristaux d'albite sont séricitisés et certains présentent des inclusions secondaires d'épidotes et de chlorite. Les feldspaths alcalins sont également séricitisés et forment des perthites albitiques (Figure 5.8). Régulièrement, les feldspaths alcalins montrent des couronnes de remplacement par de l'albite (Ab II). Les albites I et II ont une faible composante anorthitique ($\text{CaO} < 2 \text{ wt}\%$, observable à l'EDS), légèrement plus forte pour les albites I que II (Annexe E). Les biotites sont altérées par des chlorites en bordure et sur les plans de clivage, parfois en association avec de la titanite secondaire (Ttn II) dans l'allongement des clivages de biotite/chlorite (Figure 5.8). La déstabilisation de phyllosilicates en titanite est typique d'évènements hydrothermaux de faible intensité (Mojad et al., 2009, Kontonikas-Charos et al., 2019). Les joints intergranulaires entre feldspaths sont ouverts et remplis par des assemblages muscovite-épidote-chlorite (Figure 5.9). Ces assemblages signent la rétrogenèse (schistes verts) lors de l'épisode alpin (Goncalves et al., 2012). Malgré les évènements métamorphiques et rétrogrades, l'assemblage majeur, albite - feldspath alcalin - quartz - biotite, reste identifiable à l'œil nu (Figure 5.2c). Les minéraux accessoires (Ttn, Aln, Mag, Ap et Zrn) se localisent souvent ensemble en amas (Figure 5.9).

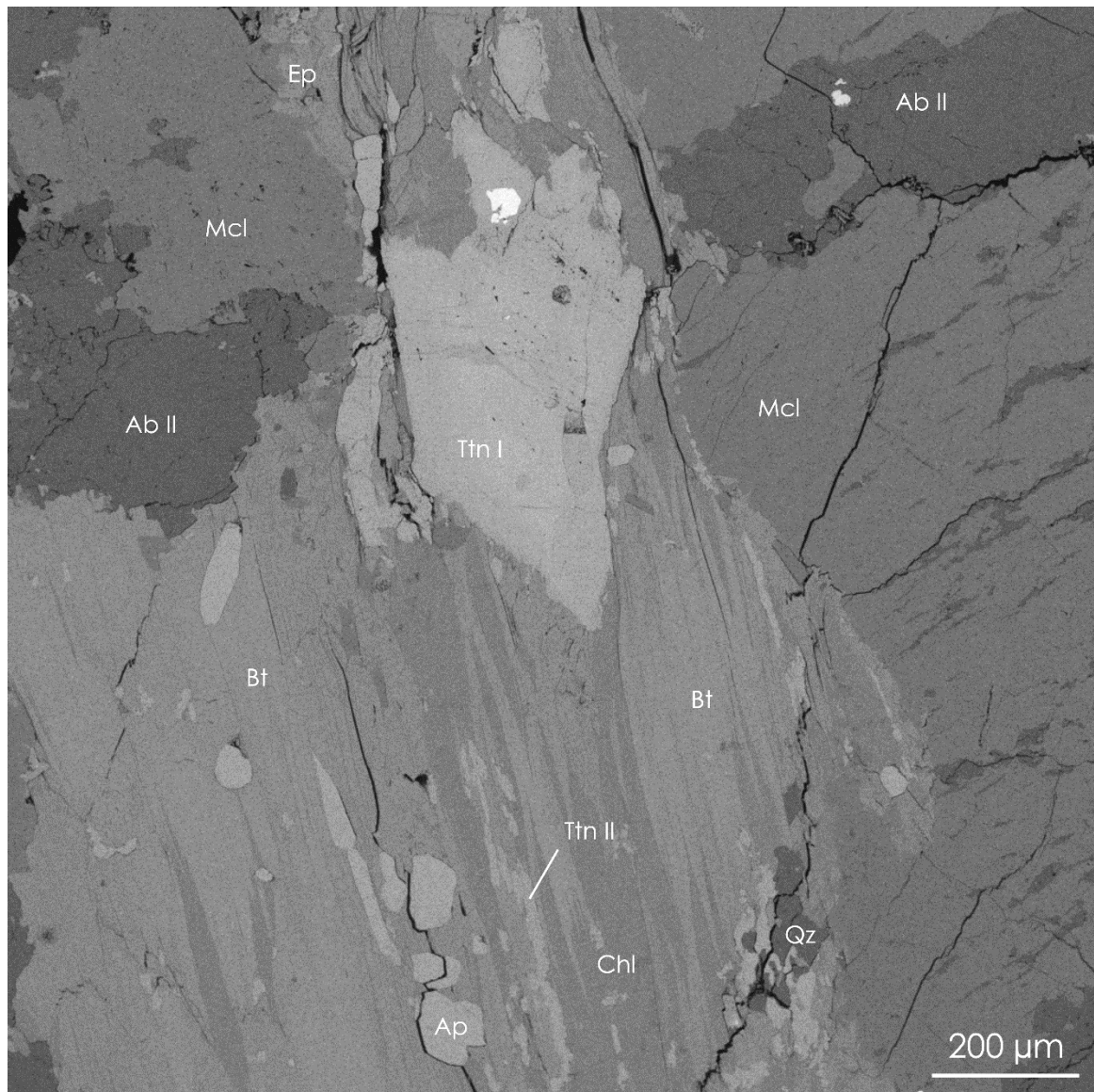


Figure 5.8. Image par électrons rétrodiffusés (BSE) au MEB de l'échantillon du Granite de la Lauzière montrant le remplacement des feldspaths alcalin par de l'albite secondaire (Ab II), ainsi que les titanites secondaires depuis les interstratifications biotite/chlorite. Ab = albite ; Ap = apatite ; Bt = biotite ; Chl = chlorite ; Ep = épidote ; Mcl = microcline ; Qz = quartz ; Ttn = titanite.

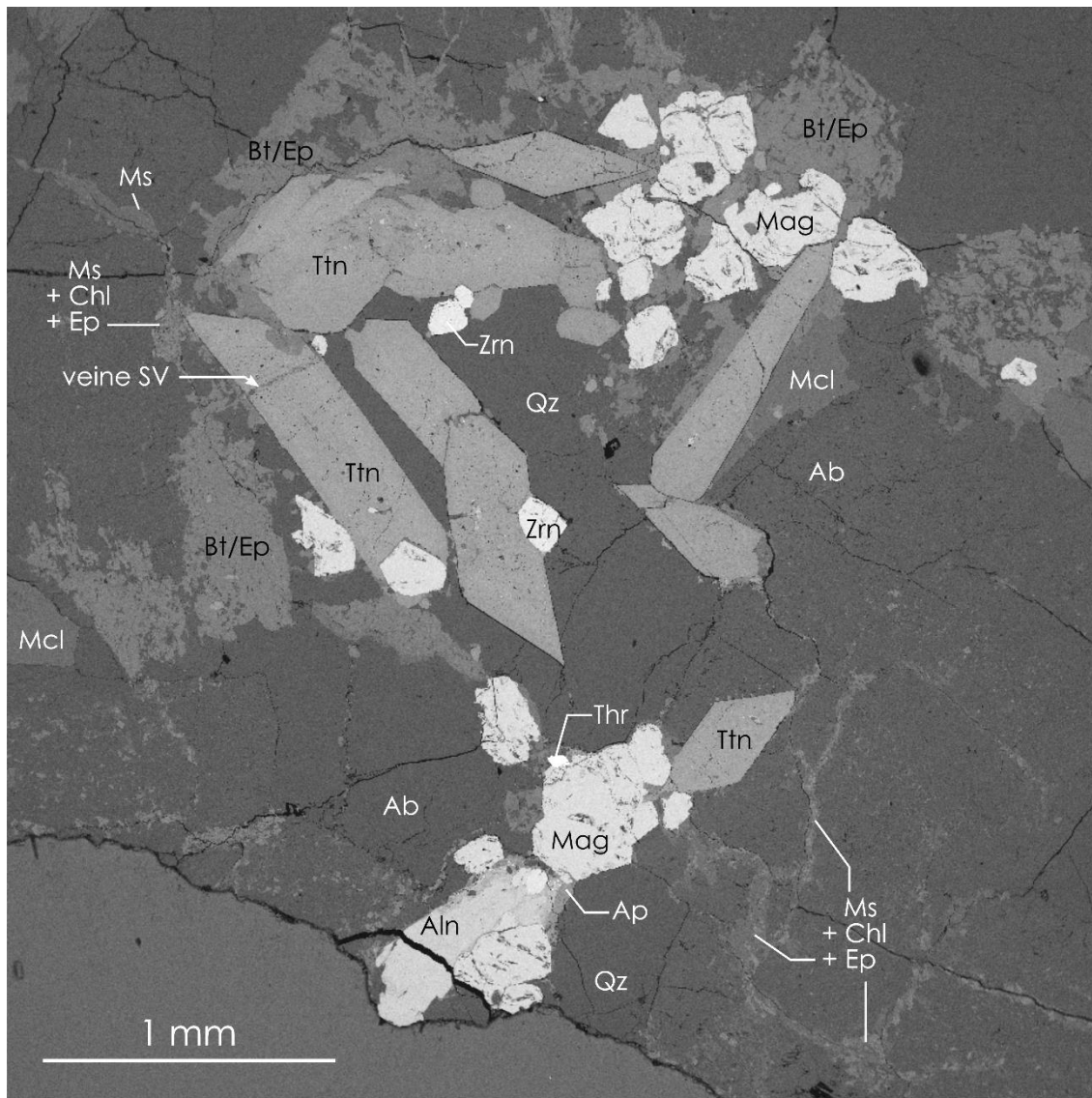


Figure 5.9. Image BSE au MEB d'une zone riche en minéraux accessoires de l'échantillon du Granite de la Lauzière. Ab = albite ; Aln = allanite ; Ap = apatite ; Bt = biotite ; Mag = magnétite ; Mc = muscovite ; Mcl = microcline ; Qz = quartz ; Thr = thorite ; Ttn = titanite ; Zrn = zircon.

Allanite

Les allanites apparaissent en prismes trapus et automorphes pour des tailles variant entre 500 μm et 1 mm. Sur certaines bordures, l'allanite est remplacée progressivement par de l'épidote riche en REE (Figure 5.10a). Cette transition s'explique par une perte de REE + Th et un enrichissement en Ca + Al + Fe (Figure 5.10b). Ce phénomène d'épidotisation est couramment décrit sur des allanites déstabilisées naturelles (e.g. Poitrasson, 2002). Dans ces bordures déstabilisées, de nombreuses occurrences de phases micrométriques riches en Th et plus rarement en Ca et REE apparaissent dans une matrice d'épidote (Figure 5.10b). Il s'agit probablement de carbonates de REE secondaires ayant précipité lors des circulations de fluides antérieurs (voir chapitre précédent). Ces événements sont également caractérisés par le

remplissage de veines transversales par des assemblages de Bt + Ep, avec parfois une surimposition de chloritisation (Figure 5.11a). Ces remplissages rétrogrades sont aussi observés similairement dans les titanites de l'échantillon initial (Figure 5.9).

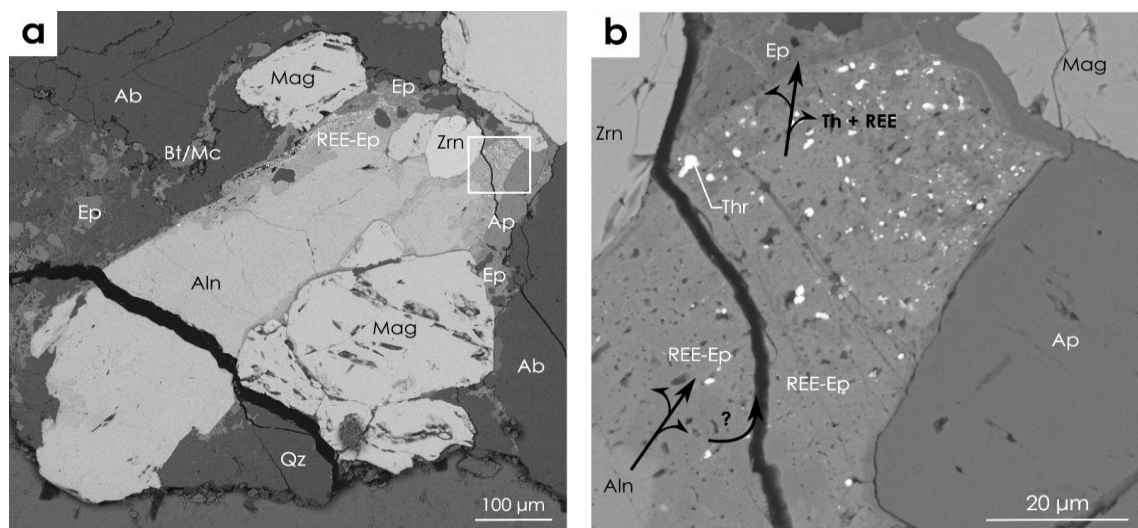


Figure 5.10. (a) Image BSE de la zone à allanite (Figure 5.8) et la minéralogie avoisinante. (b) Détail sur la transition Aln → Ep et les inclusions de phases de Th et REE. Aln = allanite ; Ap = apatite ; Bt/Msc = biotite/muscovite ; Ep = épidote ; Mag = magnétite ; REE-Ep = épidote riche en REE ; Zrn = zircon.

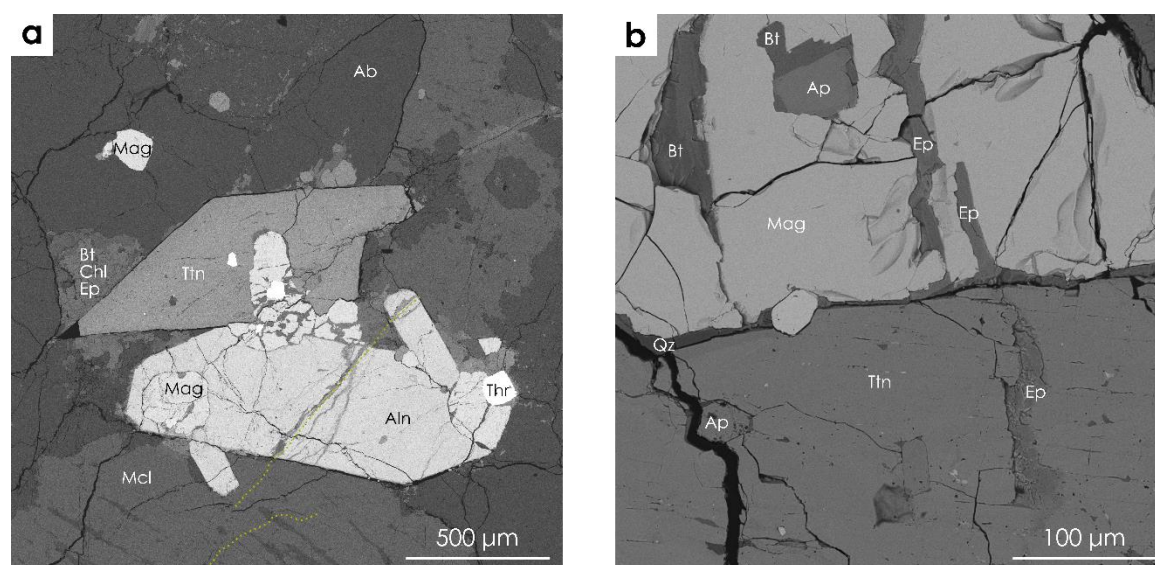


Figure 5.11. (a) Image BSE de l'échantillon percolé (coupe S3) montrant un assemblage Spn + Aln + Mag + Thr. L'allanite est parcourue de veines d'épidote (ou biotite/chlorite), recoupées par les fractures induites lors du pré-fractionnement. Ces veines antérieures ne se limitent pas à l'allanite puisqu'elles peuvent être suivies (parfois difficilement) dans les microclines avoisinantes (pointillés jaunes). (b) Remplissage d'épidote et de biotite dans les fractures de la magnétite et de la titanite (coupe S1) après percolation. Les veines sont recoupées par la fracturation induite et semblent avoir également rejouer pour certaines. La couche de quartz autour de la magnétite est héritée, puisque déjà observée dans l'échantillon initial. Ab = albite ; Aln = allanite ; Ap = apatite ; Bt = biotite ; Chl = chlorite ; Ep = épidote ; Mag = magnétite ; Mc = muscovite ; Mcl = microcline ; Qz = quartz ; Thr = thorite ; Ttn = titanite ; Zrn = zircon.

Titanite I et II

Les titanites primaires (T_{tn}) présentent un habitus automorphe en prisme allongé ou losangique selon les sections, pouvant dépasser le millimètre (Figure 5.9). Ces minéraux sont riches en inclusions d'épidotes de REE et de phases < 1 µm avec un fort signal EDS en Th (thorite), Nb ou REE (+ Nb) + P (monazite). Les bordures sont majoritairement franches, mais parfois déstabilisées en assemblage de Bt-Ep. Les cristaux sont parcourus de veines, remplies de quartz, d'épidote ou de phyllosilicates issus du passage dans le faciès SV du granite de la Lauzière, similairement aux allanites. Outre la morphologie et les relations de phases, les titanites primaires se distinguent des titanites secondaires (taille < 10 µm, subautomorphes) par leur plus forte teneur en Fe (0.6 - 0.9wt%, EDS). Les titanites secondaires (T_{tn} II) ont des teneurs plus élevées en Al (1 - 2.6wt%, EDS), typique des titanites hydrothermales (Morad et al., 2009; Xie et al., 2010).

Magnétite, zircon, apatite, thorite

Les magnétites sont communes et apparaissent en polyèdres trapus jusqu'à 500 µm avec une surface irrégulière et une fracturation assez forte (Figure 5.9 et Figure 5.10a). Les zircons ont une morphologie et un contraste (en BSE) similaires aux magnétites mais se distinguent par une surface beaucoup plus nette (Figure 5.10a). Les magnétites présentent de nombreuses fractures, parfois remplies de biotite ou épidote. Sur certains cristaux, une couche de quartz est observée (1 - 3 µm). Les prismes (20 - 200 µm) d'apatite apparaissent en bordure d'allanite et de titanite (Figure 5.8) ou isolés dans la matrice feldspathique. Dernièrement, de nombreux grains de thorite d'une dizaine de micromètres sont associées aux épidotes ou aux allanites (Figure 5.9 et Figure 5.11a).

5.3.1.2 Composition élémentaire

L'échantillon du granite de la Lauzière présente une composition en éléments majeurs (Tableau 5.5) représentative des granitoïdes sub-alkalins de la même unité (Debon et al., 1998).

Tableau 5.5. Eléments majeurs (wt%) et traces (ppm) de l'échantillon du Granite de la Lauzière

Majeurs	wt%	Trace	ppm	REE	ppm
SiO ₂	67.6	Sc	3.00	Y	11.8
Al ₂ O ₃	16.0	V	28.0	La	78.7
Fe ₂ O ₃	2.37	Cr	20.5	Ce	129
MgO	0.70	Co	3.10	Pr	13.7
CaO	0.98	Ni	10.0	Nd	44.1
Na ₂ O	4.47	Cu	2.40	Sm	5.88
K ₂ O	6.16	Zn	19.0	Eu	0.99
TiO ₂	0.34	Ga	18.2	Gd	3.54
P ₂ O ₅	0.14	Rb	218	Tb	0.42
MnO	0.02	Sr	374	Dy	2.11
LOI	1.00	Zr	282	Ho	0.39
Sum	99.82	Nb	17.8	Er	1.25
		Cs	3.90	Tm	0.16
		Ba	699	Yb	1.13
		Hf	8.80	Lu	0.16
		Ta	1.30	ΣREE	293
		Pb	47.9	Ce/Ce*	0.95
		Th	126	Eu/Eu*	0.66
		U	14.6	La/Lu	492

$$Ce/Ce^* = CeN/(LaN*PrN)^{1/2}$$

Ce granite contient une quantité classique de REE, autour de 300 ppm, avec un faible enrichissement en LREE, La/Lu = 492 (Tableau 5.5). La normalisation aux chondrites montre un spectre de REE décroissant des LREE aux MREE, avec un léger aplatissement au niveau HREE (Figure 5.12). Ce profil est similaire aux études précédentes et l'enrichissement HREE est attribué à l'abondance de phase porteuse de HREE (zircon).

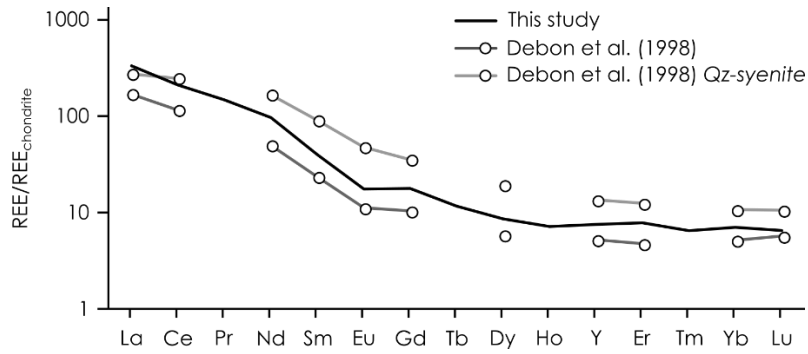


Figure 5.12. Spectre des REE normalisées aux chondrites de l'échantillon utilisé (McDonough and Sun, 1995). Les valeurs obtenues par Debon et al. (1998) sont représentées.

5.3.1.3 Développement du réseau de fracture induit

La tomographie à rayon X a permis de montrer que le réseau de fracture sur cet échantillon s'est établi de manière homogène sur la longueur de l'échantillon (Figure 5.13). Les fractures artificielles se développent majoritairement dans le sens longitudinal (sens de déformation σ_1). La fracturation se traduit par une augmentation de l'espace intergranulaire et au travers des minéraux (intragranulaire). Cette dernière fracturation affecte les deux types de feldspath, les phyllosilicates et les minéraux accessoires d'intérêt (Figure 5.13). L'accès du fluide aux minéraux porteurs des éléments d'intérêt (REE, Th, U) est donc garanti et l'échantillon GLz02a constitue un candidat idéal pour l'expérience de percolation.

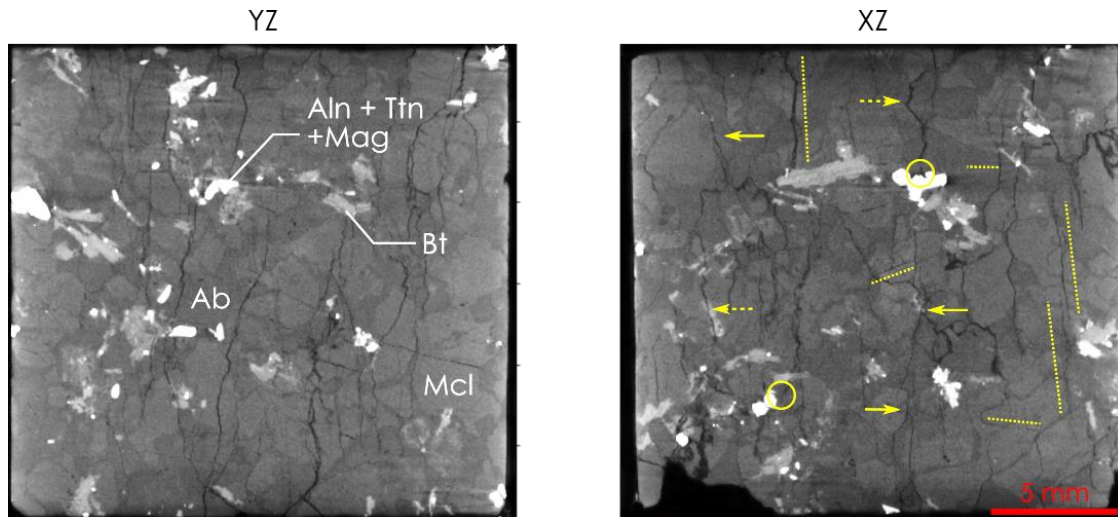


Figure 5.13. Coupes perpendiculaires YZ (gauche) et XZ (droite) de l'échantillon GLz02a obtenues par tomographie à rayon X. Le calibrage d'acquisition ne permet de distinguer les minéraux de plus fort contraste (riches en éléments lourds) allanite, titanite et magnétite. La fracturation se développe longitudinalement, latéralement et obliquement (trait pointillé) en élargissant les espaces intergranulaires (flèche pleine) et créant des fractures intragranulaires (flèches à tirets). Les fractures recoupent les minéraux accessoires (cercle), augmentant ainsi les surfaces réactives. Ab = albite ; Aln = allanite ; Bt = biotite ; Mag = magnétite ; Mcl = microcline ; Ttn = titanite.

5.3.2 Evolution de la minéralogie après percolation sous contrainte

5.3.2.1 Altération des phases majeures (feldspaths)

Au cours de l'expérience de percolation, la phase minérale avec le plus fort taux de réaction apparent est l'albite (Figure 5.14a, b). A l'échelle millimétrique une zonation foncée est observée sur les bords d'environ 40% des grains d'albite de la section. Sa taille varie en fonction de la taille du cristal, entre 10 et 20% de la longueur du minéral considéré. L'intensité de réaction diminue entre les coupes S1 et S4. Cela montre le caractère non monotone de l'altération (et des équilibres) le long des chemins réactionnels à l'échelle de l'échantillon (20 mm).

Les albites secondaires sont également réactives, sans que l'altération n'affecte significativement la microcline hôte (Figure 5.14c). A l'échelle micrométrique, l'altération se caractérise par le développement centripète d'un réseau de fractures (environ 1 μm) remplit d'oxyhydroxydes d'Al en remplacement partiel de l'albite (Figure 5.14c). Les directions de fracturation suivent préférentiellement le clivage et se connectent aux inclusions de mica blanc (séricite - muscovite) et d'épidote, observées dans l'échantillon initial. Ce réseau de fracture n'est pas présent dans l'échantillon initial pré-fracturé (Figure 5.10) et son développement est donc contemporain de l'expérience de percolation. Un fragment d'échantillon fin a été collecté au niveau d'une zone albitique altérée. L'identification DRX révèle la présence de boehmite, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (Figure 5.15). La précipitation de boehmite est une des premières formes connues de remplacement des feldspaths, particulièrement en condition acide pour des températures équivalentes (Hellmann, 1994). Sa morphologie en fibre (Figure 5.15d) suggère que l'évolution de l'altération est à ses premiers stades, car dans des conditions proches (200°C, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 0.5 MPa), Tchoubar (1965) observe le passage de boehmite fibreuse à des cristaux automorphes avec une orientation épitaxiale héritée au bout de 3 mois. La boehmite tapisse également les bordures extérieures des albites en inter-joint et dans les fractures induites, jusqu'aux fractures s'initiant dans les feldspaths alcalins (Figure 5.14c, en haut à droite). Ces relations microcline-boehmite sont observées uniquement dans des zones proches d'albite déstabilisées. A cette échelle d'observation, les microclines ne présentent pas d'indice de dissolution. La texture d'altération et le développement des canaux suggèrent que l'altération de l'albite est contrôlée par un mécanisme de précipitation-dissolution (Putnis, 2009). Le

changement de volume entraîne une surpression locale sur le fluide et la surface de l'albite favorisant son altération.

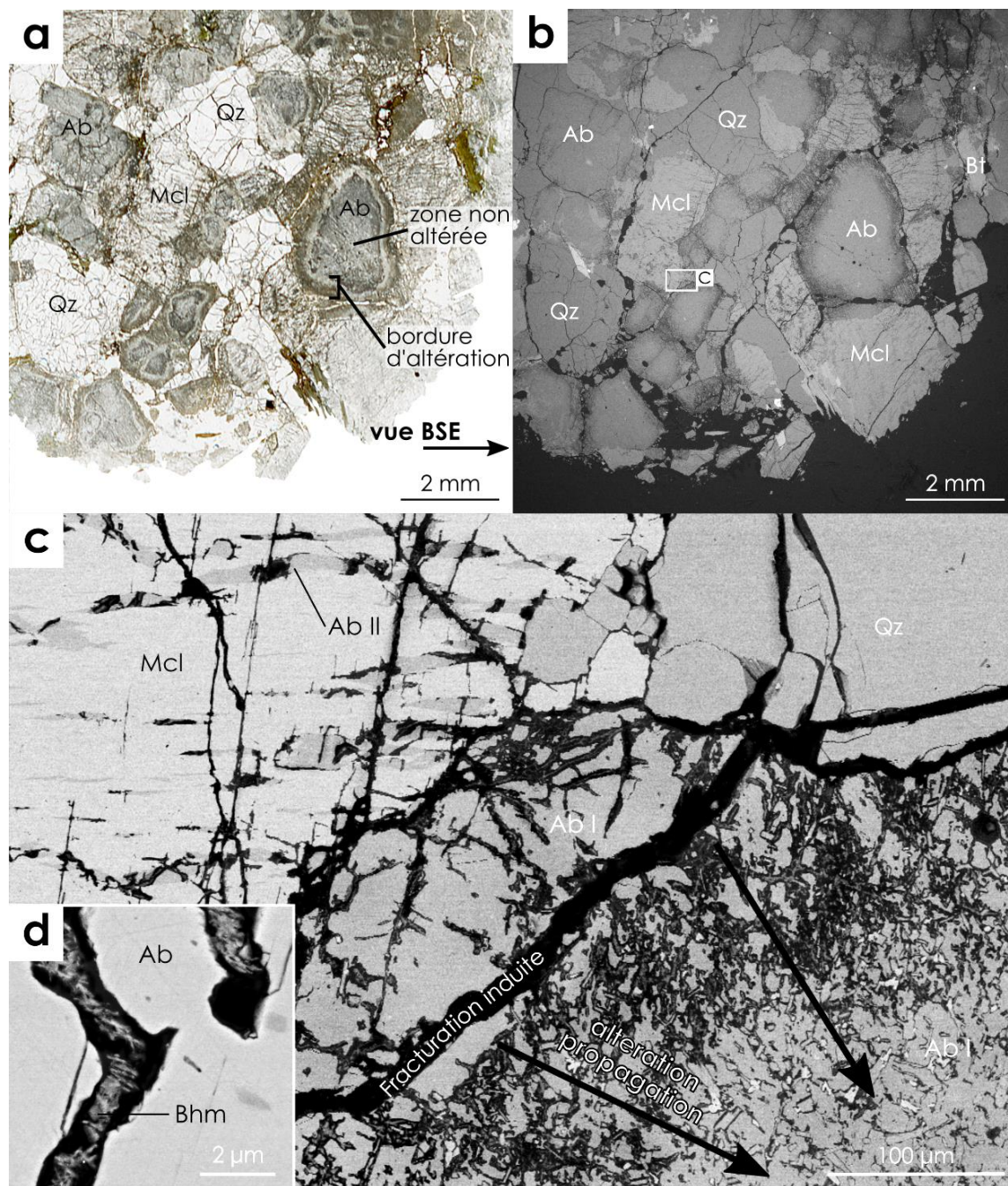


Figure 5.14. Images en microscopie optique (a) et en électrons rétrodiffusés (BSE, MEB JEOL, b) en bordure de cylindre (coupe S1) montrant la minéralogie majeure (Ab + Mcl + Qz + Bt) et la texture d'altération en couronne des albites. L'altération expérimentale se caractérise par la propagation isotrope et centripète d'un réseau de micro-fractures (image MEB-FEG, c). Les inclusions (Ser + Msc + Bt) des Ab I dévient ce réseau (c). Les perthites peuvent être altérées par le même mécanisme sans affecter la microcline hôte (c). Ces canaux sont remplis de boehmite suggérant un mécanisme de dissolution/précipitation favorisant la propagation de l'altération par contrainte volumétrique (d). Ab = albite ; Bhm = boehmite ; Mcl = microcline ; Qz = quartz.

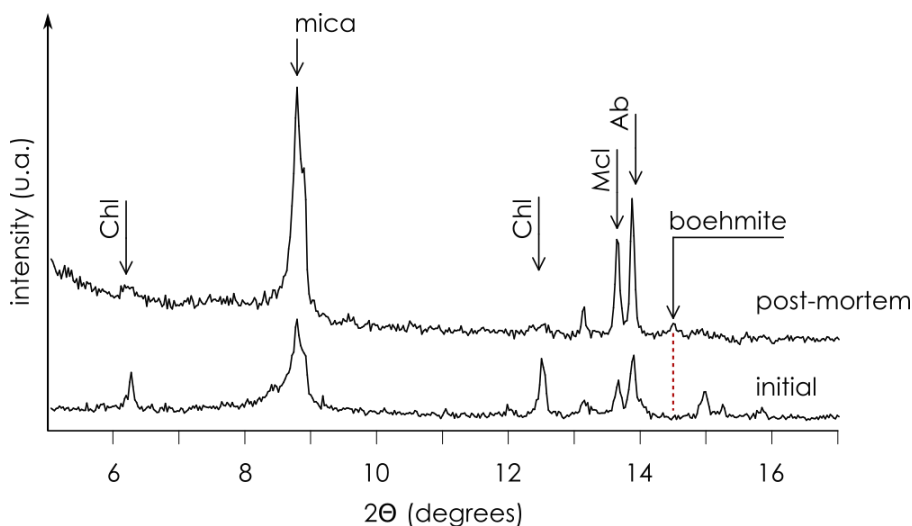


Figure 5.15. Identification de la boehmite, produit de l'altération induite des feldspaths, par diffraction des rayons X. La poudre analysée a été finement prélevée sur le cylindre de granite post-mortem et comparée au à l'échantillon initial. Les pics des phases majeures ($> 17^\circ$, non montré) correspondent entre les deux diffractogrammes.

Au cours de cette expérience, le quartz ne montre pas de signes d'altération à cette échelle d'investigation.

5.3.2.2 Réactivité des phases accessoires

Titanite

Les titanites présentent un réseau de fractures induites assez important, facilitant la circulation du fluide au sein des cristaux (Figure 5.16a, b). Ces fractures sont reconnaissables par leur largeur $> 3 \mu\text{m}$ partiellement remplies de chlorite. De plus fines fractures sont présentes et prennent systématiquement naissance au niveau des fractures plus grandes. L'origine de leur croissance (pré- ou syn-expérimentale) est difficile à diagnostiquer. Non observé dans l'échantillon initial, l'altération des titanites consiste au développement d'un réseau vermiforme de fractures de quelques microns. Ces canaux sont remplis d'oxyde de Ti ($< 1 \mu\text{m}$) et probablement d'Al (signal ponctuel par EDS) et des phosphates de REE inframicrométriques (REE = La + Ce par identification EDS) s'y superposent régulièrement, reconnaissables par leur fort contraste en BSE (Figure 5.16c). Les éléments constitutifs de ces phases secondaires se retrouvent dans les titanites comme éléments majeurs (Si, Ti) et traces (Fe, REE, Al), sauf pour le P dont un transfert par le fluide est nécessaire. Ces veines se finissent en biseau suggérant dans l'ensemble un remplacement partiel de la titanite par un mécanisme de dissolution/précipitation intrusif.

Contrairement aux feldspaths, la propagation de l'altération ne suit pas de chemin préférentiel lié à la cristallographie des titanites (propagation anisotrope). Les fractures ($> 3 \mu\text{m}$) sont principalement remplies ou bordées par des phyllosilicates (essentiellement chlorite) avec parfois quelques phosphates de REE. Il n'est pas exclu que des fractures plus fines pénétratives aient initié la dissolution de la titanite et facilité la précipitation secondaire. Ensuite, le développement n'est plus dépendant des (pré-)ouvertures, puisque des figures de début de dissolution/précipitation sont observables au sein des titanites, sans aucune connexion avec le reste du réseau de fractures ou de veines, mais toutefois proche des terminaisons de veines déjà présentes (Figure 5.16c).

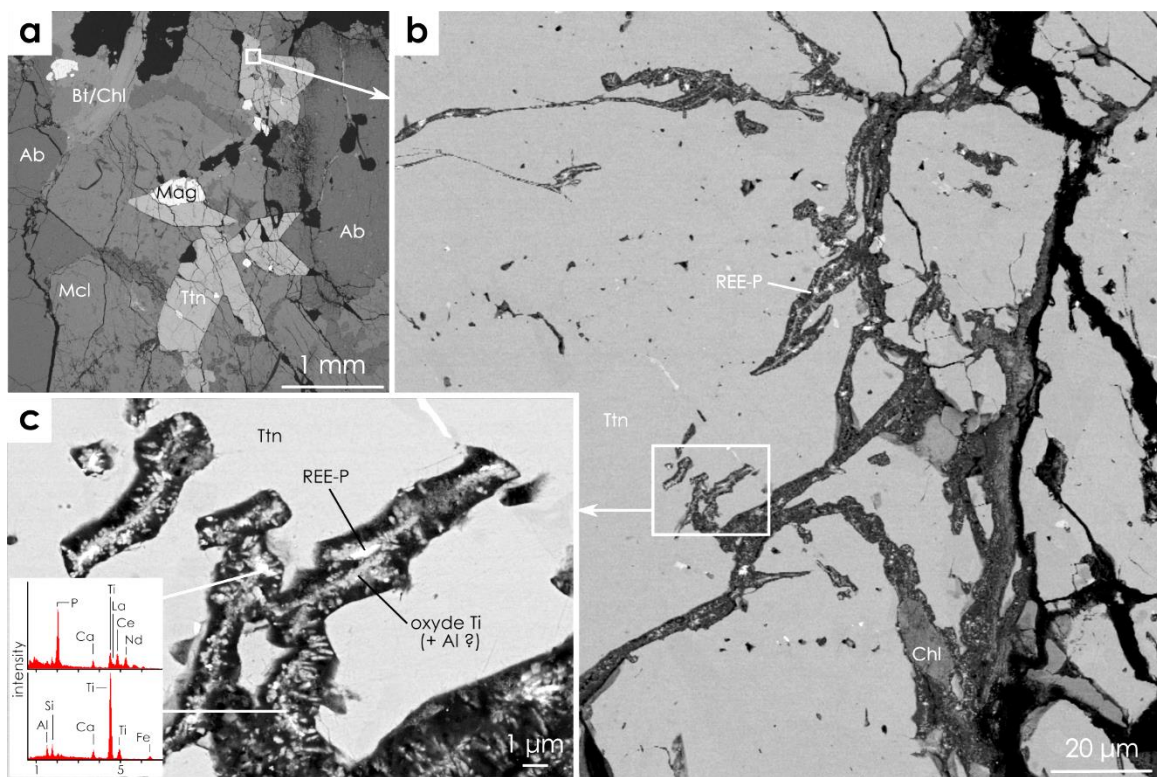


Figure 5.16. Images MEB (a et b) et MEB-FEG (c) de l'échantillon après percolation (coupe S1). (a) Vue générale montrant le réseau de fracture recoupant la minéralogie majeure (Ab + Mcl sauf Bt/Chl) et accessoire (Spn et Mag ici). (b) Propagation de l'altération par développement anisotrope d'un réseau de fractures s'initiant aux larges fractures induites expérimentalement. Les fractures plus fines intragranulaires dévient la propagation des fractures secondaires (flèches). Les canaux réactionnels sont remplis de chlorite, d'un mélange d'oxydes de titane et probablement d'aluminium (spectre EDS bas) formant une ligne médiane et ponctuellement des phosphates de REE (spectre EDS haut). Le tout suggérant une altération par dissolution/précipitation (c) facilitant l'ouverture des fractures par changement de pression volumique.

Apatite

Les apatites de l'échantillon initial ont une surface nette et des bordures franches (Figure 5.17a). Les fractures induites ou déjà présentes se propagent en bordure de grains, et plus rarement pénètrent les cristaux d'apatite de façon nette. Il y a donc suffisamment de conditions favorables pour permettre la circulation du fluide sur les bordures et au sein des cristaux. Après l'expérience de percolation, les bordures présentent des traces de dissolution partielle (Figure 5.17b). L'altération de l'apatite dans ces conditions se caractérise par une augmentation de la porosité sur l'ensemble de la zone affectée. Le développement de la porosité suit des directions anisotropes à partir des surfaces en contact avec le fluide (Figure 5.17 et Figure 5.18). Les bordures des cristaux ne sont plus systématiquement franches, mais beaucoup plus irrégulières à l'échelle de plusieurs microns (Figure 5.17b) et du micron (Figure 5.18).

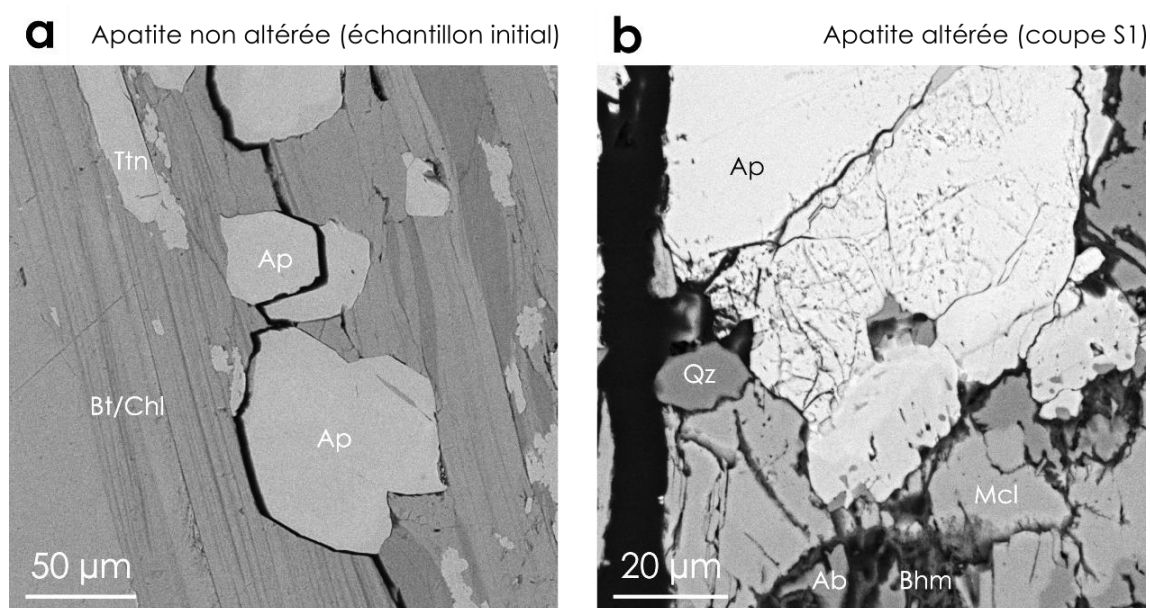


Figure 5.17. Images BSE d'apatite non altérée sur l'échantillon initial (a) et après percolation sur la coupe S1 (b). Ab = albite ; Ap = apatite ; Bhm = boehmite ; Bt = biotite ; Chl = chlorite ; Qz = quartz ; Mcl = microcline ; Ttn = titanite.

De manière sporadique, des microphases ($< 1 \mu\text{m}$) très contrastées en BSE se situent en bordure ou dans des fractures proches des bordures de quelques apatites (Figure 5.18). Ces phases ont un signal fort en Pb et Al, suggérant la possible apparition d'un alumino-phosphate hydraté de Pb. Leur présence dans les fractures suggère que leur cristallisation résulte de l'altération expérimentale.

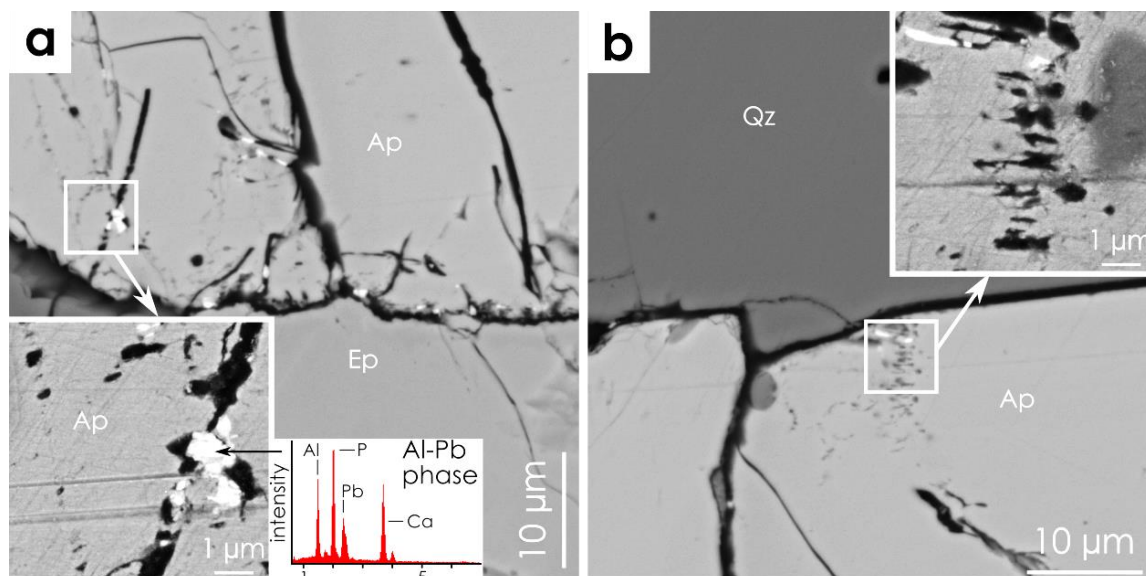


Figure 5.18. Images BSE des bordures d'apatite altérée (MEB) et détail des figures de dissolution et précipitation secondaire (MEB-FEG, encarts) après percolation sur la coupe S1. L'altération se traduit par un alignement (**a** et **b**) des pores de corrosion partant de la bordure ou de fractures. Dans les fractures et en bordure d'apatite, des phosphates (< 1 µm) riches en Pb et Al (spectre EDS) sont ponctuellement présents (**encarts**). Ap = apatite ; Ep = épidote ; Qz = quartz.

Biotite/chlorite et titanite II

Les biotites et chlorites forment initialement des assemblages compacts de plaquettes aux clivages fins. Après percolation, il est fréquent d'observer un élargissement des clivages de biotite en réponse aux contraintes mécaniques (Figure 5.19). Un autre type de porosité d'aspect stylolithique (en dents de scie irrégulières) se crée perpendiculairement et transversalement au sens d'allongement des baguettes avec un remplissage d'(oxy)hydroxydes de Fe (Figure 5.19d). Les titanites issues de l'altération des biotites réagissent différemment des titanites magmatiques. Les minéraux sont remplacés progressivement en bordure par un mélange poreux de phases riches en Ti et plus légèrement en Fe (Figure 5.19b) par perte du Ca et de la Si. Tous les grains de titanite ne sont pas au même stade d'altération sans que cela ne semble dépendre de leur taille (surface réactive) ou de leur proximité aux fractures (circulation du fluide) (Figure 5.19b). Les titanites totalement remplacées présentent un front de réaction cette fois-ci plus riche en Fe que Ti (Figure 5.19c). L'origine du Fe de ces couronnes peut être imputée au Fe déjà présent dans les titanites, mais relativement faible comparé aux titanites primaires. Il est probable que la majorité du Fe provienne de la déstabilisation des biotites voisines.

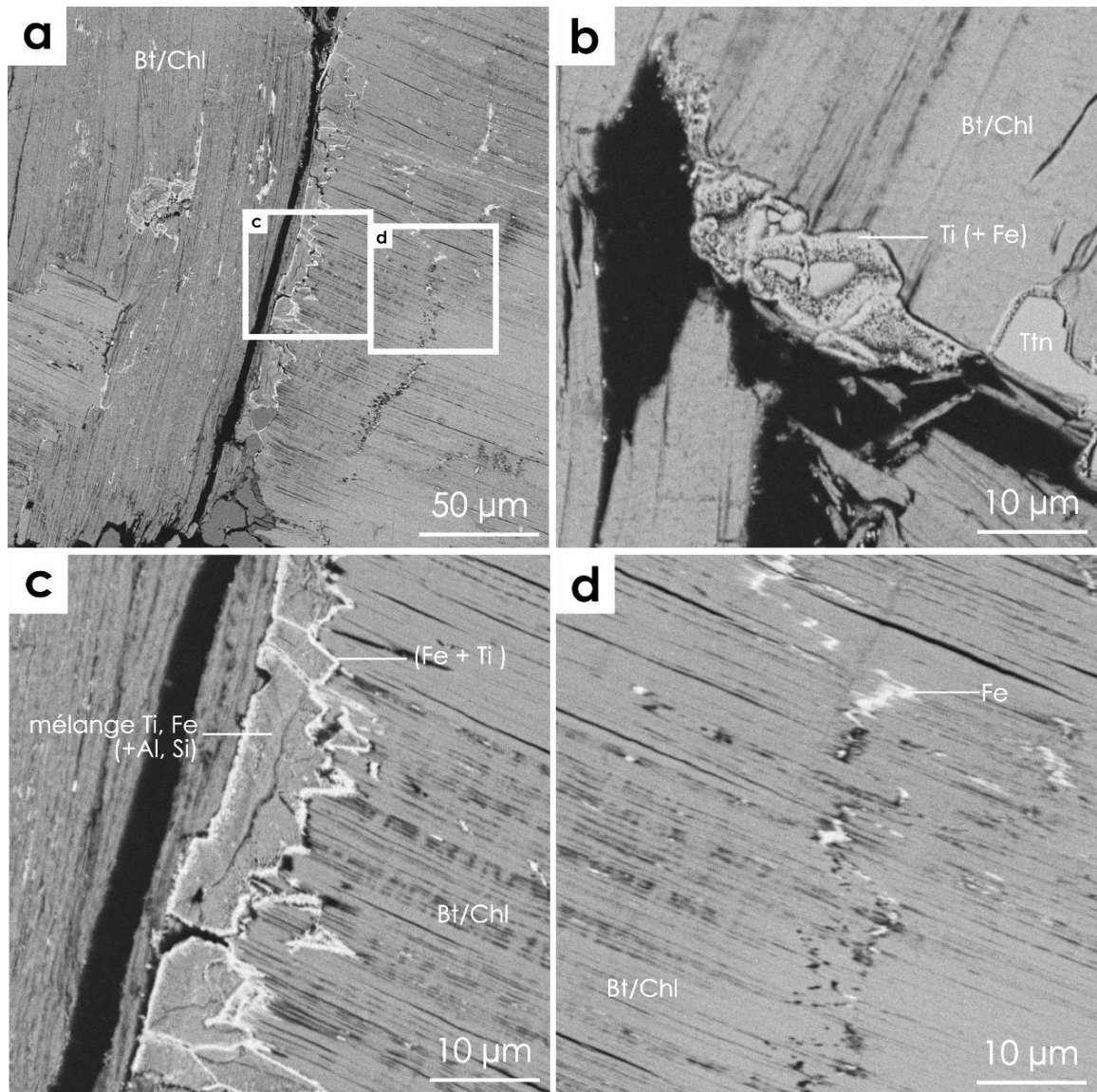


Figure 5.19. Images BSE de l'altération des biotites et des titanites II (coupe S2). Les titanites II en remplacement des biotites (événements hydrothermaux postérieurs) montrent des signes d'altération et une concentration d'éléments lourds Fe et Ti (a). Les titanites II montrent différents niveaux d'altération qui se caractérisent par un remplacement sur les bordures par des oxydes de Ti avec un signal EDS fort en Fe (b). Quand le remplacement par des oxydes de Ti et de Fe (+ signal en Al et Si) est total, une bordure fine (< 1 µm) très contrastée est présente et montre un fort enrichissement en Fe (c). Des espaces au niveau des clivages des phyllosilicates biotite/chlorite se créent par accommodation de la pression de confinement (a, b, c, d). Régulièrement des précipitations d'oxydes de Fe sont observés dans les clivages et perpendiculairement suivant un alignement en dent de scie (d) Bt = biotite ; Chl = chlorite ; Ttn = titanite.

Allanite et zircon

Dans le système expérimental, les allanites et zircons ne montrent pas d'évidence de réaction apparente en terme de dissolution (fracturation ou porosité secondaires) ou remplacement par des phases secondaires.

5.3.3 Composition et évolution des fluides de percolation

La collecte des fluides a été faite de manière bihebdomadaire à l'extérieur du système. Bien que le béccher de collecte soit protégé par un couvercle, une pollution des fluides n'est pas à exclure. Le pH relevé (pH_{out}) n'est donc pas représentatif du pH *in-situ* car un rééquilibrage chimique s'effectue dès le retour à la pression atmosphérique. Bien que les conditions de prélèvements ne soient pas optimales, les évolutions (concentrations, pH) sont cohérentes entre elles.

5.3.3.1 Comportement des éléments majeurs

La composition des fluides expérimentaux dépend à la fois des cinétiques de dissolution des minéraux porteurs (source), de la solubilité des éléments considérés, de la précipitation de phase secondaire (puits) et des phénomènes d'adsorption minérale ou artificielle à la surface des conduits de sorties ou de la jaquette d'étanchéité. Les concentrations dans les fluides sont Si > Na > K > Ca > Mg > P > Al > Mn (Tableau 5.6).

Tableau 5.6. Composition en éléments majeurs en $\mu\text{mol/L}$ et pH des fluides de percolation

Ech.	AP01	AP02	AP03	AP04	AP05	AP06	AP07	AP08	AP09	AP10	AP11	AP12	AP13	AP14	AP15	AP16
Jour	0	5	8	12	14	19	23	26	29	33	36	40	43	47	50	54
Si	20	2193	2245	2137	1965	1988	1803	1799	1743	1752	1742	1730	1971	1995	1808	1895
Al	5.0	1.1	0.8	1.0	0.8	0.6	0.4	0.4	0.6	0.2	1.0	1.1	0.4	0.8	1.1	0.7
Fe	2.0	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Mg	3.3	17	15	12	10	7.0	4.6	3.5	2.9	2.2	1.5	0.9	8.1	7.1	5.5	4.9
Mn	2.7	1.3	1.0	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	b.d.	b.d.	0.9	0.6	0.4	0.2
Ca	32	74	50	33	27	20	16	12	12	11	8.0	8.1	26	19	15	14
Na	29	302	320	306	271	260	229	204	209	211	201	193	275	259	238	227
K	11	108	79	102	56	51	42	455	86	99	82	111	120	85	90	96
P	0.4	1.9	1.1	1.3	1.4	1.2	1.0	1.6	1.1	1.8	1.1	1.4	1.6	1.5	1.8	1.5
pH _{out}	n.d.	5.8	n.d.	6.1	6.2	n.d.	6.5	6.8	6.9	6.9	7.1	7.6	6.1	6.4	6.5	6.8

Tableau 5.6 (suite)

Ech.	AP17	AP18	AP19	AP20	AP21	AP22	AP23	AP24	AP25	AP26	AP27	AP28	AP29	AP30	AP31	Err. (%)
Jour	57	61	64	69	71	75	78	82	85	89	92	96	99	103	106	
Si	2068	2583	1209	2195	2162	1962	1921	1774	1754	1691	1699	1654	1686	1636	1633	5
Al	0.8	b.d.	b.d.	0.4	0.9	0.7	0.4	0.5	0.4	0.9	0.5	0.7	0.7	0.6	0.8	2
Fe	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1
Mg	8.5	20	15	17	12	10	8.3	5.8	4.9	3.4	2.7	2.2	1.8	1.4	1.1	1
Mn	0.6	1.5	1.1	1.7	0.9	0.7	0.6	0.3	0.2	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1
Ca	23	48	43	36	31	27	22	16	14	12	6.3	10	10	9.0	4.5	1
Na	281	399	225	307	293	263	248	216	211	204	198	197	193	188	191	1
K	92	123	134	86	103	105	100	45	91	100	108	76	69	90	133	5
P	1.5	1.7	1.5	2.2	1.7	1.5	1.6	1.3	1.8	1.5	1.3	1.6	1.5	1.8	1.7	5
pH _{out}	6.3	5.5	4.8	5.5	5.9	6.1	6.3	6.8	7.0	7.0	7.1	7.4	7.6	7.4	7.6	5

Il apparaît que les évènements perturbant l'expérience de percolation (fuite, arrêt, chute de pCO₂ ...) influencent la composition (Figure 5.20). Hors évènements, les concentrations en Si, Na, K, ainsi que P et Al, atteignent un pseudo-plateau dès 5 jours (Figure 5.20a), avec toutefois une diminution faible mais notable pour Si, Al et Na (Tableau 5.6). En revanche pour Ca, Mg et probablement Mn (proche des limites de détection), aucun plateau n'est atteint avant 50 jours, durée maximale sans évènements perturbateurs (entre j60 et j106). Alors que le pH_{in} est initialement compris entre 4 et 5, le pH_{out} est proche du neutre et augmente avec le temps, lorsqu'aucune anomalie du système ne le fait chuter (Figure 5.20 b). La variation de pression et de température à la sortie de la cellule influence obligatoirement l'équilibre atmosphère-fluide des carbonates (Patterson et al., 1982). Cependant, ce phénomène peut expliquer la différence entre pH_{in} et pH_{out}, mais n'explique pas l'évolution observée avec le temps. L'origine de l'augmentation du pH peut être imputée simplement à la dissolution des silicates, plus importante que la précipitation de phases consommatrice d'ions hydroxydes (chlorite). Dans ce cas, l'augmentation du pH in-situ diminue la solubilité des minéraux (Oelkers, 2001) et explique la diminution des concentrations dans le fluide (plus forte solubilité en milieu acide).

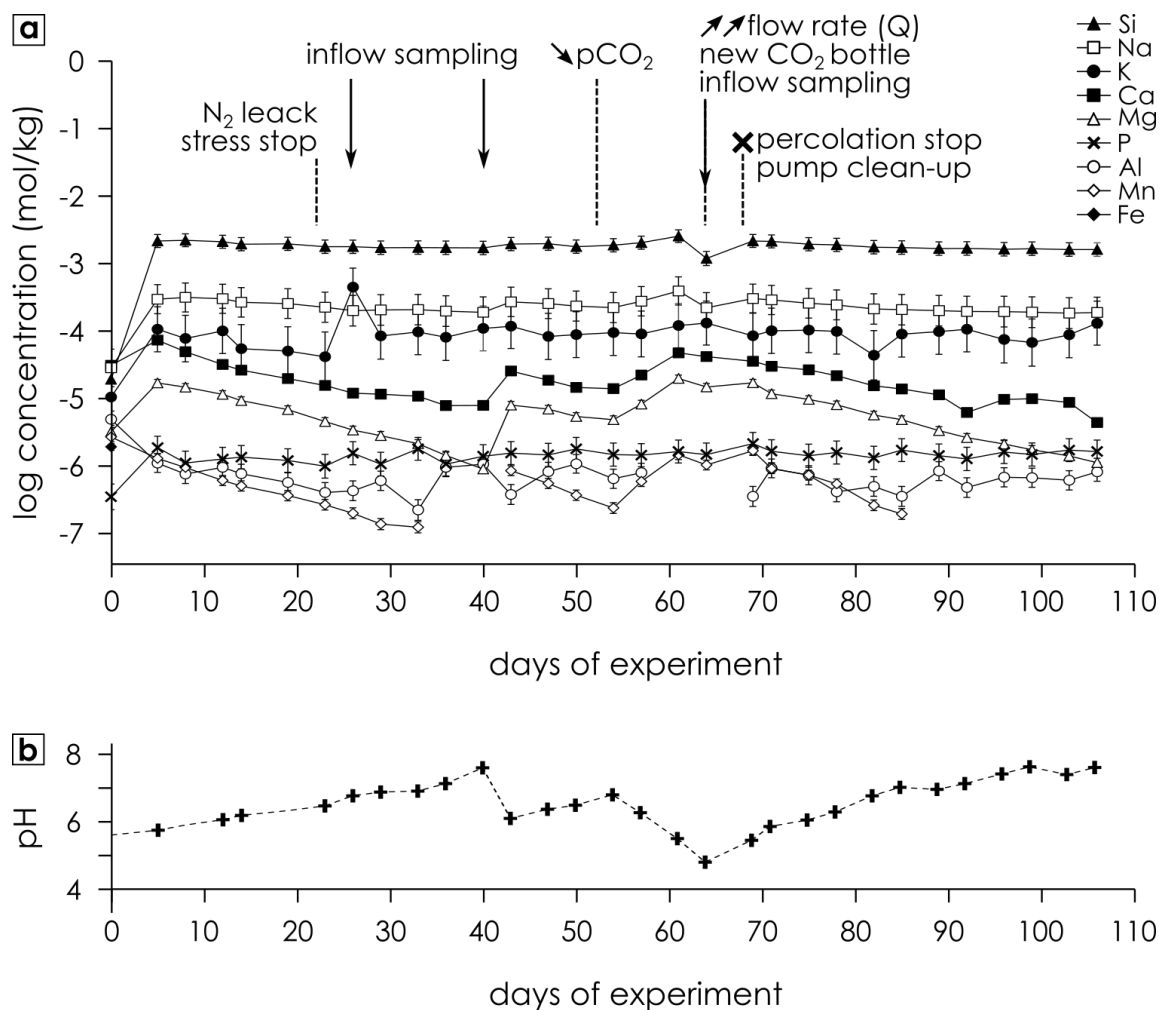


Figure 5.20. Composition en éléments majeurs et pH des fluides de sortie (log molaire). Les événements majeurs sont indiqués (voir texte pour plus de détails). Le prélèvement de fluide avant percolation (inflow fluid) nécessite l'arrêt temporaire (1h entre l'arrêt du système de pressurage et le retour à la normale) de l'expérience. A noter que les prélèvements sont faits ex-situ.

5.3.3.2 Effets des événements perturbateurs

Plusieurs événements aléatoires ont perturbé le déroulé de l'expérimentation, stoppant la percolation de plusieurs minutes à 24 h maximum. La principale perturbation provient de la baisse de $p\text{CO}_2$ (j54) provoquée par la fin du stock de la bouteille de CO_2 . Le pH_{out} baisse significativement et les concentrations augmentent fortement, sauf le P (Figure 5.20b). Au jour 64, un flux sortant anormalement élevé est constaté sans que l'origine ne soit identifiée. Le système est arrêté et la bouteille de CO_2 changée par la même occasion. Après reprise de la percolation, tous les éléments, sauf K et P, chutent en concentration (Figure 5.20). Quatre jours plus tard (jour 68), la circulation de fluide est à l'arrêt, alors que les pressions de

confinement sont stables. Une purge totale de la pompe a permis de relancer l'expérience. Les fluides suivants présentent une composition et un pH similaires au premier jour et qui évoluent de la même façon jusqu'à l'arrêt de l'expérience.

L'échantillonnage du fluide avant percolation pour contrôle s'effectue au niveau du robinet entre la cellule et l'autoclave de mélange (Figure 5.5), nécessitant l'arrêt temporaire de la pompe (< 10 min). Au jour 29, l'arrêt de percolation génère un léger changement des tendances de concentration et une très forte augmentation pour K qui se stabilise par la suite. Au jour 60, l'effet est beaucoup plus important et toutes les concentrations augmentent, sauf P qui semble stable.

La diminution de la $p\text{CO}_2$ après 50 jours est corrélée à une forte baisse du pH. En règle générale, l'augmentation du CO_2 favorise la dissolution des silicates (Liu et al., 2003), qui par conséquent entraîne une augmentation du pH (voir section précédente).

Finalement, au jour 106, la cellule n'est plus soumise aux contraintes σ_1 et σ_3 car la jaquette maintenant l'échantillon est percée et n'assure plus son rôle d'étanchéité. L'expérience est donc arrêtée.

5.3.4 Évolution des paramètres physiques

L'évolution des paramètres physiques est présentée dans la Figure 5.21. L'absence de données entre les jours 24 et 37 est due à un dysfonctionnement informatique. Les pressions de confinement σ_1 et σ_3 sont stables autour de 16.5 et 7.3 MPa respectivement (Figure 5.21a). Les variations en dents de scie représentent les pertes (fuite) compensées par les ajustements quotidiens (voir 5.2.3.1). Le changement de volume est caractérisé par un déplacement de $-8 \mu\text{m}$ (Figure 5.21b). Les variations de pression de fluide affluent $P_{f_{in}}$ et effluent $P_{f_{out}}$ présentent des variations faibles < 0.1 MPa en lien avec les événements perturbateurs décrits précédemment (Figure 5.21c). Particulièrement au jour 64, où les pressions de fluides augmentent d'environ 0.05 MPa, pour ensuite diminuer légèrement. Ces diminutions ne sont pas proportionnelles, puisque l'offset $P_{f_{in}} - P_{f_{out}}$ augmente (Figure 5.21d). Durant les périodes stables, les variations sont minimales. Ces variations ne sont pas dues au débit imposé Q car celui-ci est stable sur toute la durée de l'expérience (Figure 5.21e). Ce différentiel de pressions résulte du changement de perméabilité au sein de l'échantillon.

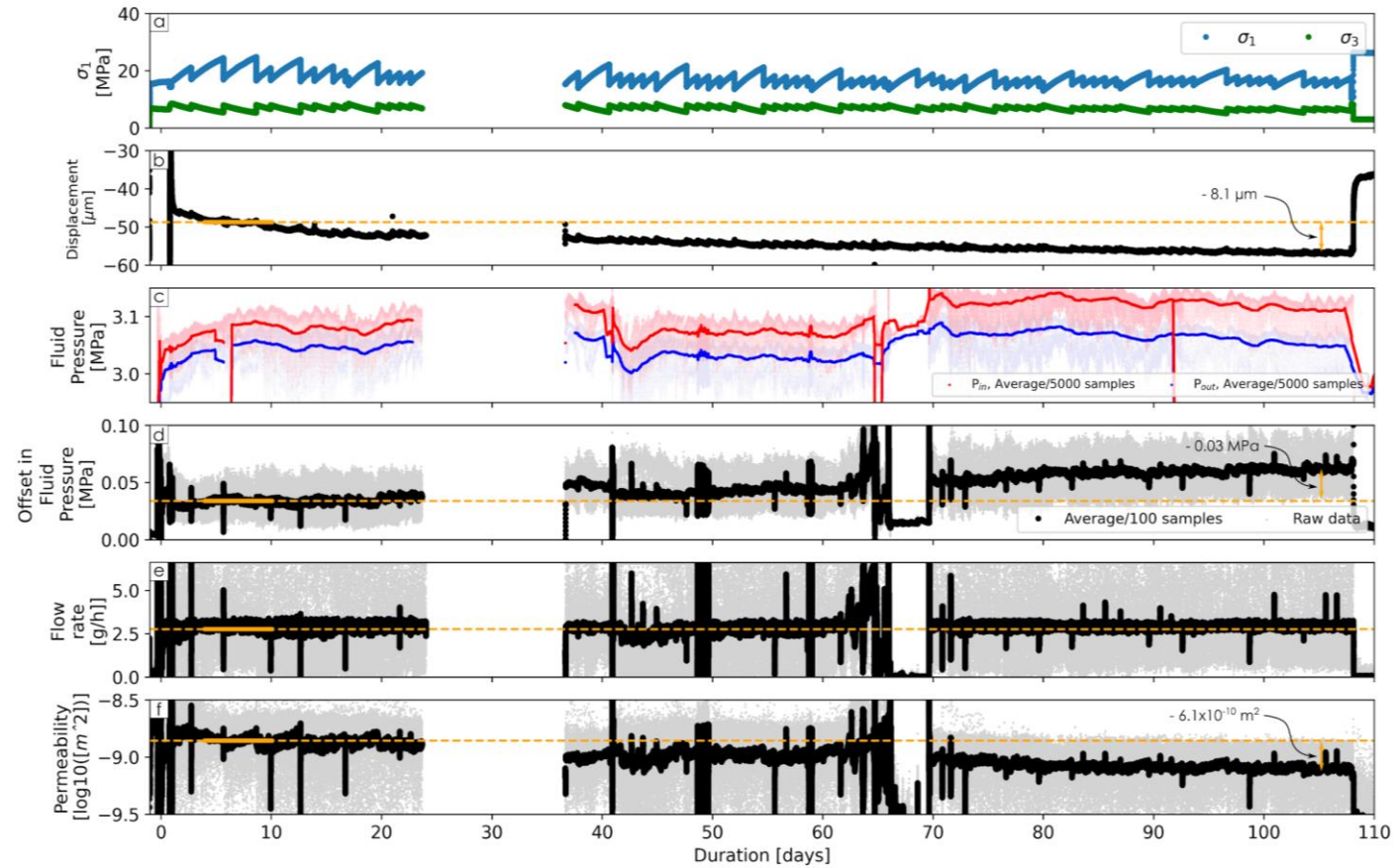


Figure 5.21. Evolution au cours de l'expérience de percolation des paramètres physiques. (a) Pressions de confinement σ_1 et σ_3 ; (b) déplacement de l'échantillon ; (c) pressions de fluides P_{in} et P_{out} ; (d) offset $P_{in} - P_{out}$; (e) débit imposé. La perméabilité (f) est déterminée à partir du gradient de pression et du flux (voir texte). La médiane des valeurs entre les jours 4 et 10 (trait orange plein) est représentée sur l'ensemble des diagrammes respectifs (tirets oranges).

La perméabilité (capacité d'un système poreux à laisser circuler un fluide) peut être calculée par application de la loi de Darcy (1856), soit l'équation (5.1) :

$$q = -\frac{k}{\mu} * \frac{\Delta P}{l} \quad (5.1)$$

avec q le débit volumique par unité de surface, μ , la viscosité du fluide, ΔP le gradient de pression fluide dans le milieu et l la longueur de l'échantillon. Le débit Q peut donc s'écrire tel qu'en (5.2) :

$$Q = q * A = -\frac{k}{\mu} * A * \frac{\Delta P}{l} \quad (5.2)$$

Et la perméabilité k s'exprime alors selon l'équation (5.3) :

$$|k| = \mu \frac{Q}{|\Delta P|} * \frac{l}{A} \quad (5.3)$$

Le granite de la Lauzière présente une perméabilité initiale de $1.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2$, bien supérieure à une perméabilité classique de roche magmatique (autour de $10^{-18} - 10^{-20} \text{ m}^2$). Cette valeur obtenue après l'étape de fracturation induite confirme quantitativement la bonne capacité de l'échantillon à laisser circuler le fluide pour garantir une plus grande réactivité. Au cours de l'expérience, la perméabilité diminue très progressivement et de manière plus prononcée après le jour 64 pour finir à une valeur moyenne (sur les deux derniers jours) de $0.78 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ (Figure 5.21f). Une diminution de la perméabilité au cours d'expérience de percolation sous contrainte résulte de la fermeture d'une partie des fractures, qui génère le déplacement de $-8 \text{ }\mu\text{m}$. Cet effet est la combinaison des processus de compaction mécanique et des précipitations secondaires au niveau des surfaces libres des fractures en contact avec le fluide (Yasuhara et al., 2004).

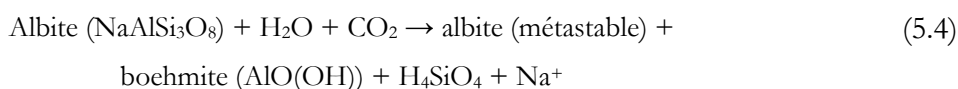
5.4 Discussion préliminaire

5.4.1 Réactions fluide-roche, distribution et mobilité des éléments majeurs et traces

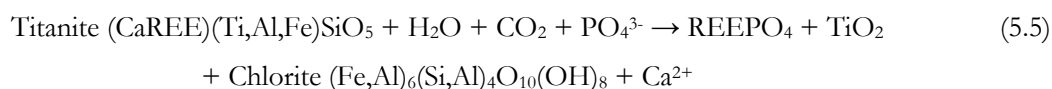
Réactions majeures

Dans les conditions de notre expérience ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{pH} = 4 - 5$, 180°C , 20 et 7 MPa), les résultats montrent différentes réactivités des minéraux. La percolation réactive est un dispositif expérimental qui maintient des interactions avec un fluide en déséquilibre à son entrée dans le système (à l'échelle de l'échantillon). La dominance de Si (autour de $2.2 - 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et Na ($0.2 - 0.3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans les fluides effluents suggère fortement que la chimie est contrôlée par la dissolution des albites (Yasuhara et al., 2011; Drüppel et al., 2020) qui dominent la minéralogie (Tableau 5.4). Les observations minéralogiques montrent d'importantes évidences d'altération et de remplacement par de la boehmite pour l'albite, témoignant de sa forte réactivité dans ce système expérimental. Les feldspaths alcalins semblent quant à eux moins réactifs, malgré la présence de K dans les fluides. Dans d'autres expériences de percolation sur granite, les feldspaths alcalins sont pourtant prompts à la dissolution avec des précipitations de quartz ou de silice amorphe et de phyllosilicates. Par exemple, pour des conditions moins agressives (180°C , 1,4 MPa, eau distillée, 38 jours), Azaroual and Fouillac (1997) observent des traces de dissolution avec précipitation de saponite. Également, à 250°C , 50 MPa sur 200 jours, Savage et al. (1987) témoignent d'une forte réactivité des feldspaths alcalins et des albites. Cependant, dans cette dernière étude la solution percolatrice est une solution plus alcaline. En l'absence de réactivité apparente des feldspaths alcalins, la présence de K dans les fluides ($0.04 - 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pourrait également être attribuée à la déstabilisation des biotites.

Dans nos conditions, l'altération de l'albite se caractérise par un remplacement partiel à l'interface réactionnelle par précipitation de boehmite (Tchoubar, 1965; Hellmann, 1994). L'équation non équilibrée de réaction de l'albite peut s'écrire :



Et celle de la titanite :



La dissolution de la titanite et de l'albite engendre une forte solubilisation du Si. La précipitation d'argiles en remplacement partiel des titanites et potentiellement de l'albite (Tchoubar, 1965; Afifi et al., 1985) est un puits significatif de Si (et d'Al). Ce résultat diverge avec d'autres expériences de percolation montrant que le principal puits de Si est la précipitation de quartz ou de silice amorphe pour des concentrations en Si proche des nôtres, mais dans des conditions physico-chimiques différentes (Savage et al., 1993).

Sur 3 mois d'expérience, les concentrations des éléments majeurs Si, Na, K sont relativement stables (Figure 5.20). La légère diminution de la perméabilité du système (Figure 5.21) témoigne d'une obstruction des fractures (Yasuhara et al., 2011) et/ou de la précipitation des phases secondaires dans les fractures (Wild et al., 2016). La précipitation de chlorite sur les bordures des titanites I et de boehmite dans les fractures des albites favorise elle aussi la baisse de la perméabilité.

Distribution et mobilité du Ca

L'altération des silicates calciques joue un rôle important sur le contrôle du CO₂ atmosphérique. Dans l'expérience de percolation, le Ca est libéré de la dissolution des albites contenant des concentrations mineures de Ca (analyses EDS) ainsi que des minéraux de titanite, d'apatite et éventuellement d'allanite. Aucune précipitation de phases secondaires calcique n'a été observée et le tamponnage du Ca peut être considéré comme faible. Il n'y a pas d'évidence de carbonatation sous forme de calcite ou de fluorocarbonate de REE. Ceci diffère des expériences en conditions alcalines où la calcite est régulièrement observée en association avec la titanite ou les feldspaths ou sur les bords de fractures lors d'expérience de percolation sur granite (Savage et al., 1987, 1992). Cependant, Yasuhara et al., (2011) pour des conditions de 20 - 90°C, 5 - 10 MPa, eau distillée sur 37 jours, ont observé la précipitation sur les bordures de fractures de calcite. Selon cette étude, la saturation de la calcite est atteinte par dissolution du CO₂ ambiant.

À partir de la composition minéralogique des titanites, albites et allanites obtenues par analyse EDS (Annexe E) et en fonction de leur proportion modale (Tableau 5.4), le Ca de la

roche totale se distribue approximativement pour moitié dans les titanites, un tiers dans les feldspaths (albite et microcline) et le reste dans l'allanite et l'apatite (Figure 5.22a). En supposant que la totalité du Na libéré provient de l'albite, un plot Ca vs Na (en mol.L⁻¹) montre que le rapport Ca/Na des fluides effluents est plus fort que celui de l'albite estimé à Ca/Na = 0.07 (Figure 5.22b). La dissolution de la titanite exerce un premier contrôle important sur la libération du Ca et de fait, la consommation du CO₂ atmosphérique. Des conclusions similaires ont été faites pour l'allanite (chapitre 4). Cependant, le rapport Ca/Na diminue au cours du temps (hors perturbations artificielles), suggérant une diminution des réactions de dissolution des titanites, allanite et apatite en accord avec la tendance générale (Figure 5.22c).

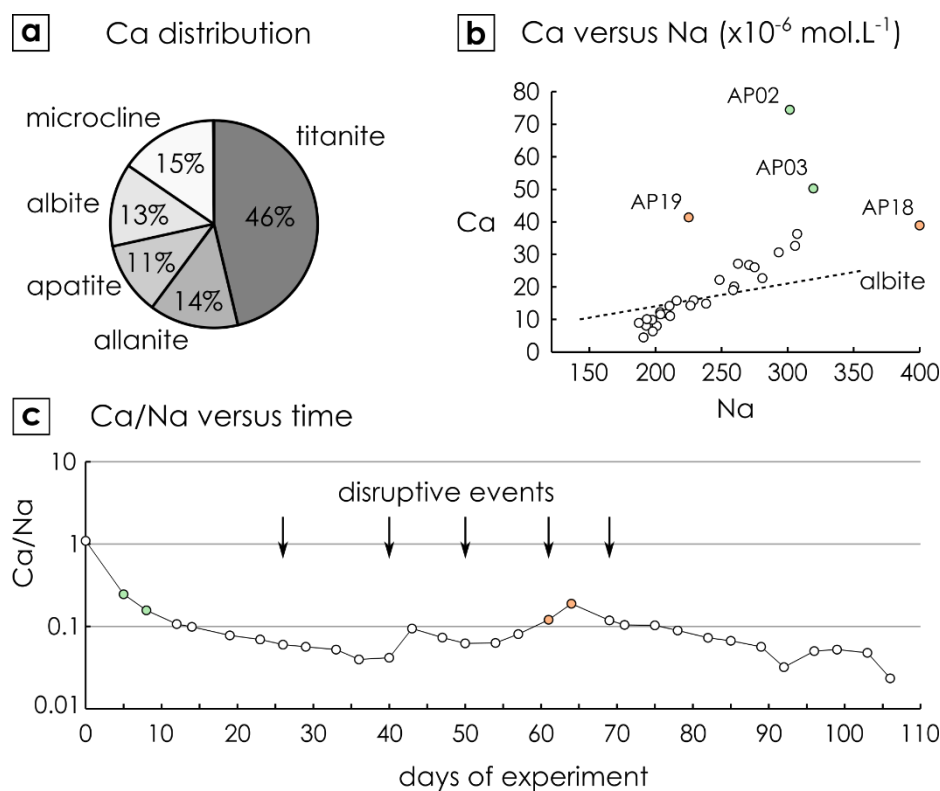


Figure 5.22. (a) Distribution du Ca dans les minéraux calciques du granite de la Lauzière. (b) Plot Ca vs Na (en mol/L) dans le fluide. La ligne représente le rapport Ca/Na des albites I à partir des mesures EDS. c. Évolution du rapport Ca/Na en fonction du temps.

Altération de l'allanite non observée

Dans le granite de la Lauzière, l'hôte majoritaire de REE est l'allanite. D'après nos observations microscopiques, l'allanite ne semble pas avoir réagi durant la percolation. Les hypothèses envisagées sont les suivantes :

- i. une **surface réactive** de l'allanite limitée par la taille millimétrique des grains primaires et par la couronne d'altération d'épidote héritée d'événements hydrothermaux antérieurs en système naturel. L'épidote est un minéral très résistant à l'altération et sa présence en remplacement de l'allanite, processus assez commun (e.g. Price et al., 2005), peut induire un effet de passivation similairement aux couches de silice amorphe créées lors des processus de dissolution-précipitation (Ruiz-Agudo et al., 2012; Hellmann et al., 2012, 2015; Wild et al., 2016).
- ii. **une faible concentration en ligands de complexation.** Grâce aux expériences sur grains d'allanite, nous savons que la nature des ligands (systèmes dopés en F et P) conditionne la précipitation de phases secondaires et joue un rôle prépondérant sur le degré d'altération d'allanite. En l'absence de P et F dans le fluide introduit dans la cellule de percolation, ceux-ci sont fournis par la dissolution de minéraux composant le granite, à savoir l'apatite et des micas, respectivement. Cet approvisionnement intrinsèque semble insuffisant pour promouvoir le remplacement de l'allanite par des phases secondaires d'altération.

Altération des phases accessoires et mobilité des éléments mineurs et traces

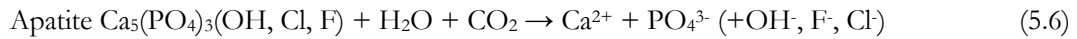
Aucune trace de Fe n'est enregistrée dans les fluides. Le Fe provient principalement de l'altération des biotites/chlorites, et minoritairement des titanites. Au vu des observations minéralogiques, le Fe est principalement piégé par la précipitation des oxydes de fer entre les clivages des phyllosilicates, en mélange avec les oxydes de Ti en remplacement des titanites II et sous forme de chlorite dans les fractures des titanites I.

Au cours de la dissolution des titanites, le Ca et Si se retrouvent majoritairement dans les fluides de sortie. En revanche, le Ti est immédiatement immobilisé par la précipitation d'oxydes de Ti en remplacement des titanites II et en remplacement partiel des titanites primaires. Ces observations corrélient avec l'immobilité reconnue du Ti dans les systèmes naturels (Tilley and Eggleton, 2005). Dans nos conditions plutôt acides, l'association $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ est assez représentative de l'altération des granites (Morad et al., 2009), bien qu'aucune trace de quartz ou de silice amorphe n'ait été observée.

Comme discuté dans le chapitre précédent, les REE peuvent être mobilisées durant les événements hydrothermaux par forte complexation aux ligands de types F^- , SO_4^{3-} et Cl^- (Migdisov et al., 2016). D'après les premières observations, les ions PO_4^{3-} ont un rôle majeur sur le comportement des REE pour la mobilité des REE. L'apatite est particulièrement soluble

en conditions acides (Köhler et al., 2005) et sa dissolution entraîne la solubilisation des ions phosphates. Bien que les apatites puissent également contenir des REE (Pan and Fleet, 2002), l'absence de précipitation secondaire riche en REE dans les porosités suggère un faible taux initial de REE dans les apatites du granite de la Lauzière. Les ions phosphates sont alors soit fixés par la phosphatation des titanites, soit évacués dans les fluides ($1.1 - 2.2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'équation de réaction de l'apatite peut être écrite :



L'ion phosphate est ici dans sa forme la plus simple par souci de commodité, mais peut exister sous plusieurs espèces chimiques à faible température et pH (Pourtier et al., 2010; Andersson, 2019). L'apatite, de composition chimique précise indéterminée, peut contenir du Cl, qui forme des complexes stables avec les REE dans les fluides. Cependant, l'activité des ions Cl^- est faible au regard des ions phosphates (et fluorés).

En conditions naturelles, l'altération hydrothermale de la titanite se traduit généralement par un lessivage des REE qui forme des zones appauvries en REE en bordure des fractures (Pan et al., 1993). Cette texture n'est pas observée ici. À un instant t , le ratio fluide/surface est ici faible (percolation dynamique) et limite la diffusion des éléments, au contraire des expériences en batch ou dans les conditions naturelles. Généralement, les titanites sont partiellement remplacées par des mélanges de minéraux riches en REE de type allanite et/ou monazite et/ou bastnäsite (Bancroft et al., 1987; Horie et al., 2008; Morad et al., 2009; Middleton et al., 2013; Kontonikas-Charos et al., 2019). Dans chacune de ces études, la nature des minéraux de REE dépend de l'origine des ligands : monazite/xénotime en présence d'apatites/fluorapatites et bastnäsite/synchysite en présence de fluorites et fluorapatites. Bien que les titanites et apatites puissent aussi contenir des traces significatives de F, aucune précipitation de REE-fluorides ou REE-fluorocarbonates n'est observée dans notre expérience.

Le fractionnement des REE ne peut pas être discuté à cette étape de caractérisation de l'expérience. Cependant, dans leur étude sur la redistribution des REE à partir de titanite déstabilisée en contexte hydrothermal, Pan et al. (1993) et Middleton et al. (2013) concluent que les minéraux de REE en remplacement (allanite, bastnäsite et monazite) fractionnent les LREE et/ou Th alors que les HREE + U se complexent dans le fluide. Nous sommes également arrivés à cette conclusion lors de l'étude de l'altération de l'allanite en système clos.

5.4.2 Couplage dissolution-précipitation et fracturation

L'analyse pétrologique *post-mortem* montre que l'altération de l'albite et des titanites I (phases les plus altérées) se caractérise par i) le développement d'un réseau de fractures intragranulaire qui s'initie à partir des fractures inter- et intra-granulaires, de 5 à 20 μm environ, générées avant la phase de percolation par fracturation induite, ii) la propagation de la porosité par dissolution et précipitation de phases secondaires à l'interface réactionnelle et iii) la déviation du réseau par les inclusions ou nano-fractures déjà présentes initialement.

Les larges fractures de 5 à 20 μm , sont présentes entre les minéraux (intergranulaires) et au travers (intragranulaire) uniquement dans les titanites I, soulignant l'importance de la compétence des minéraux dans l'initiation de l'altération. Cette observation est également vraie pour l'apatite et les titanites II qui montrent des signes d'altération à proximité des fractures les plus larges. Le flux de fluide percole dans les chenaux ouverts et favorise l'initiation de la dissolution des minéraux, au niveau de défauts cristallins sur la surface réactive. La création de porosité en bordure de minéral par ce phénomène de dissolution augmente alors la surface réactive en contact avec le fluide. Le développement des micro-fractures qui s'ensuit est catalysé par des mécanismes de dissolution-précipitation décrits précédemment (Putnis, 2002, 2009).

Une des principales différences entre les textures réactionnelles de la titanite et de l'albite tient dans l'orientation de la propagation de l'altération contrôlée par la cristallographie de ces phases. Dans les zones les moins altérées des cristaux d'albite, le réseau de fractures est plus distinguable et se développe selon les plans de clivage. Statistiquement, l'altération suit une direction préférentielle dans l'allongement du cristal. Un deuxième plan propagation est observé et forme un angle de moyen de 92.7° avec le premier (Figure 5.23). Cette valeur, en comprenant les incertitudes de mesures, équivaut aux $93\text{-}94^\circ$ donnée pour l'angle α des plans (001) et (010) des albites (Deer et al., 2013).

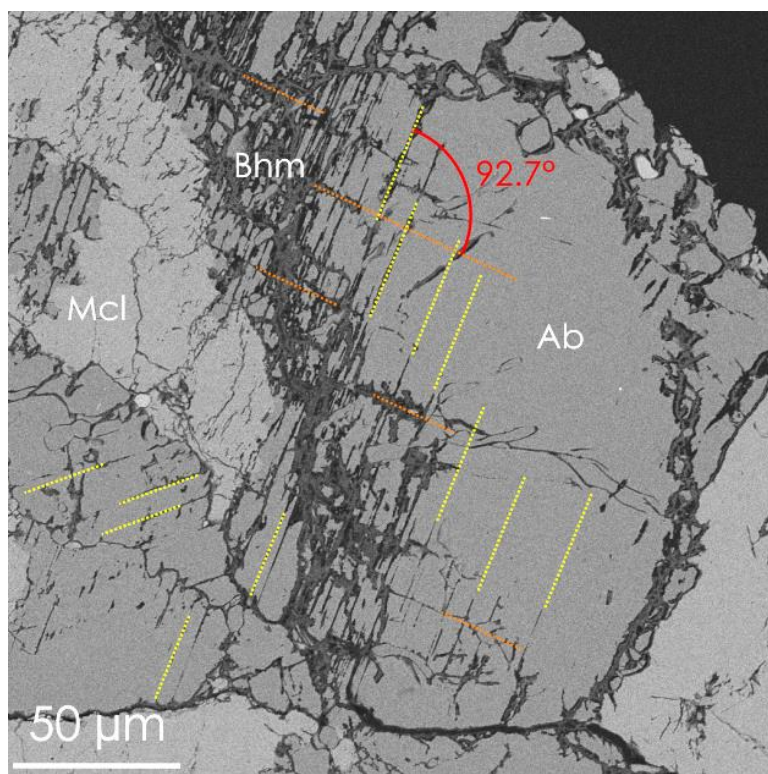


Figure 5.23. Développement isotrope de l'altération dans les minéraux d'albite selon les plans de clivage perpendiculaires. Les traits obliques correspondent à un minéral d'albite orienté différemment. Ab = albite ; Bhm = boehmite ; Mcl = microcline.

Le développement de micro-fractures le long des plans de clivage des minéraux peut être produit par la compression expérimentale uniaxiale. Les fractures sont alors principalement parallèles à l'axe de déformation et résulte d'une contrainte mécanique induite. Dans ces conditions, la précipitation de phases secondaires dans les microfractures a un effet inhibiteur sur le développement de la fracturation (Rigopoulos et al., 2013). Des textures similaires dans les feldspaths se retrouvent dans de nombreux granites ayant subi une déformation à composante uniaxiale majeure, avec parfois un remplissage de biotite, épidote ou séricite lié à un épisode hydrothermal (Que and Allen, 1996; Azaroual and Fouillac, 1997; Li et al., 2013; Sajid et al., 2016). Des figures de dissolution selon les plans de clivage se créent également après dissolution dans HF-H₂SO₄, méthode utilisée traditionnellement pour recréer les étapes de dissolution durant l'altération supergène des feldspaths (Berner and Holdren, 1979; Lee et al., 1995). En général, l'altération affecte l'ensemble du cristal et ne se localise pas sur les bordures comme observé dans cette étude.

L'altération de la titanite dans nos conditions expérimentales se caractérise par le développement de fractures vermiformes intrusives avec des traces de dissolution en continuité. La propagation de l'altération s'opère sans distinction de chemin préférentiel. Des textures similaires, mais dans un état d'altération plus avancé sont observées sur des titanites

ayant subi le passage de fluides hydrothermaux (Morad et al., 2009). La chloritisation de la titanite s'initie dans les microfractures intergranulaires et pénètrent ensuite la structure. Beaucoup d'études témoignent de la formation d'une bordure d'altération par lessivage des titanite en REE (Bancroft et al., 1987; Pan et al., 1993). Cette caractéristique chemico-texturale ne semble pas avoir été reproduite dans nos conditions.

5.4.3 En résumé

Finalement, l'étude des lames minces de l'échantillon initial (GLz02a) et des coupes du cylindre post-mortem a permis dans un premier temps de distinguer les réactions liées à des événements hydrothermaux/magmatiques antérieurs aux réactions induites par l'expérience de percolation sous contrainte (Figure 5.24). Le système atteint rapidement un état proche de l'équilibre. Cependant, malgré une percolation dynamique, l'évolution de la chimie du fluide (pH, concentrations) témoigne d'une légère baisse des processus réactionnels par diminution du taux de dissolution, augmentation du pH et baisse de la perméabilité au cours du temps.

L'altération induite par percolation se limite apparemment aux minéraux d'albite, de titanite, puis aux minéraux de biotite/chlorite et d'apatite. Dans les conditions expérimentales, l'allanite ne semble pas avoir réagi de manière significative (Figure 5.24). Concernant les phases les plus réactives, le remplacement partiel lors de l'altération par dissolution-précipitation (boehmite, chlorite, oxyde de Ti, phosphates de REE) est intimement lié à la cristallographie des minéraux, ainsi qu'à la morphologie du réseau de fractures et à son évolution. Ce couplage physico-chimique semble un point clé pour comprendre la réactivité des minéraux par conséquent la mobilisation des éléments traces.

Cristallisation magmatique	Altération SV	Altération expérimentale
Microcline 34%	Albite II Mica blanc Biotite - Epidote Chlorite	Boehmite
Albite 36%	Mica blanc Biotite - Epidote Clinozoisite	Boehmite
Quartz 19%		
Biotite 3%	Chlorite Epidote Titanite II	Oxyhydroxyde de Fe Oxyhydroxyde Ti+Fe (+Al)
Muscovite 1.5%		
Titanite 1.8%		Monazite Chlorite Oxyhydroxyde Ti (+Al ?)
Allanite < 1%	Epidote Epidote-REE carbonates-REE Phase Th	
Epidote < 1%	Quartz	
Apatite < 1%		alumino-phosphates de Pb ?
Magnetite < 1%		
Zircon < 1%		
Thorite		

Figure 5.24. Evolution de la minéralogie et relation de phase dans le granite de la Lauzière après le passage rétrograde dans le faciès des schistes verts (SV) et après percolation expérimentale (H₂O + CO₂, pH = 4 - 5, 200°C, 7 et 20 MPa, 106 jours).

5.5 Perspectives immédiates

5.5.1 Transferts de masse et stabilité des phases

L'analyse des éléments traces, dont les REE, à l'ICP-MS permettrait dans un premier temps de poursuivre la discussion, la distribution des éléments traces ayant montré des signes de remobilisation à l'échelle du minéral, e.g. REE, Ti et Pb. Connaître les concentrations des autres actinides (Th, U) dans les fluides effluents permettrait également de discuter de leur mobilisation à l'échelle de l'affleurement. Par exemple, des veines minéralisatrices riches en U sont décrites dans la même formation que le granite de la Lauzière (Negga, 1984).

À l'instar de ce qui a été fait sur les expériences en batch sur l'allanite, l'utilisation de techniques d'analyse minéralogique, comme la microsonde et LA-ICP-MS, apporte une composition précise des différents minéraux. Les teneurs en éléments traces (REE, Th, U, Pb et autres HFSE) des minéraux réactifs et non réactifs permettent de contraindre la distribution de ces éléments dans la roche avant expérience et leur redistribution après percolation. Les produits de réaction inférieurs au micromètre (phosphates de REE, phases alumineuse de Pb) ne pourront être analysés. Dernièrement, les fragments du cylindre de granite post-mortem peuvent être analysés par DRX afin d'obtenir sa composition post-mortem. Nous pourrions i)

potentiellement identifier des phases minérales néoformés et ii) évaluer l'évolution modale de la minéralogie. Cependant, une analyse chimique de la roche totale est délicate en raison de l'utilisation d'époxy et de la jaquette d'étanchéité en silicone, sources potentielles de pollution chimique.

En couplant les compositions des fluides analysés à l'ICP-MS et des minéraux sources et puits (EPMA), il est possible de quantifier les transferts de masse d'un réservoir à un autre. Le nombre total de moles des éléments dissous M_T peut être écrit :

$$M_T = \sum_{i=1}^d N_d \alpha_{(A,d)} - \sum_{j=1}^p N_p \alpha_{(A,p)} \quad (5.7)$$

où N_d et N_p représentent le nombre de moles d'un minéral donné en solution (e.g. dissous) et nouvellement précipité respectivement. Les coefficients $\alpha_{(A,d)}$ et $\alpha_{(A,p)}$ sont les coefficients stoechiométriques de l'élément A considéré du minéral dissous (d) et précipité (p) (Azaroual and Fouillac, 1997). La détermination du nombre de mole pour un élément donné nécessite de faire l'hypothèse que la dissolution du minéral hôte considéré soit stœchiométrique et à l'état d'équilibre. Évidemment, un élément A peut avoir plusieurs sources et plusieurs puits, comme par exemple le Ca dans notre expérience. Cependant, certains éléments chimiques sont assez représentatifs de leurs minéraux hôtes et peuvent être utilisés pour l'équation ci-dessus dans un système polyphasé. A titre d'exemple, Na pour les plagioclases sodiques, Ba pour les feldspaths alcalins et Li pour les micas (Savage et al., 1987, 1993; Drüppel et al., 2020).

À partir des compositions de fluides, des réactions minéralogiques et des données thermodynamiques disponibles dans la littérature, il est possible d'obtenir des diagrammes d'activités élémentaires qui illustrent les champs de stabilités relatives des minéraux pour des conditions géochimiques données. L'activité des composants des fluides et les diagrammes de stabilité des phases peuvent être modélisés en utilisant des codes informatiques, dans des logiciels de modélisations géochimiques tels que PHREEQC (USGS), Act-Act (The Geochemist's Workbench), CHESS (École des Mines de Paris) ou EQ3/6 (Lawrence Livermore National Laboratory). Ces diagrammes sont fréquemment utilisés dans les expériences de percolation dynamique pour comparer aux observations minéralogique (e.g. Savage et al., 1987, 1992; Sonney and Mountain, 2013; Drüppel et al., 2020).

Dans un système plus simple de *flow-through* (e.g. en autoclave), le taux de dissolution à l'échelle de l'échantillon peut être déterminé par :

$$k = \frac{(C_{i,t} - C_{i,0})}{Av_i} \cdot \frac{V}{t} \quad (5.8)$$

avec k la constante de dissolution apparente, $C_{i,t}$ la concentration de l'élément i à l'état d'équilibre (i.e. indépendant du temps la fin de l'expérience), $C_{i,0}$ la concentration initiale de l'élément i dans le fluide, v_i la concentration de l'élément i dans l'échantillon solide, A la surface spécifique du granite, et V/t le flux volumétrique (Savage et al., 1992). Cette équation est difficilement applicable à notre système dans l'état car :

- les éléments ne sont pas dans un état à l'équilibre. Cependant, une approximation peut être faite en considérant les éléments proches de l'équilibre (e.g. Si, Na et K) ;
- la surface spécifique peut être déterminée par adsorption d'azote selon la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET). Dans notre expérience, cette même méthode n'a pas été appliquée sur l'échantillon initial car les appareils BET du laboratoire ne peuvent accueillir un échantillon aussi grand que le nôtre. Dans des expériences de percolation sur grains broyés, les variations de ce paramètre sont supposées négligeables (Savage et al., 1987, 1992, 1993). Cependant, l'initiation des figures de dissolution décrites précédemment et la perte de perméabilité mesurée dans l'expérience de percolation témoigne d'une évolution des volumes interstitielles et de la surface spécifique. L'évaluation de l'évolution de la surface spécifique des minéraux réactifs demandent une investigation plus poussée.

Une autre possibilité, plus simple et qui s'affranchit de l'incertitude des fluides, consiste à appréhender le taux de dissolution par changement de masse entre l'échantillon initial et final. Pour cette expérience, nous avons dû garder la jaquette d'étanchéité et les anneaux de maintien afin de garder la cohésion de l'échantillon jusqu'à imprégnation par l'époxy, ce qui n'a pas permis de mesurer la masse finale de l'échantillon. À l'avenir, une pesée de l'ensemble échantillon et du matériel d'étanchéité peut être intégrée dans le protocole et suivie d'un séchage intégral à la sortie de l'échantillon. La mesure de dissolution globale peut être comparée éventuellement aux taux de dissolution obtenus par méthode chimique. Au vu des faibles masses de précipitation secondaire, les relevés de masse devront s'opérer avec une balance de haute précision pour pallier tout défaut de résolution.

5.5.2 Caractérisation fine des relations minéral-fracture dans l'expérience de percolation

Une analyse micro-tomographique a été initiée avec le logiciel Avizo (Figure 5.25) pour (i) localiser les grains d'allanite et de sphène au sein de l'échantillon ; et (ii) identifier la connectivité du réseau de fracture. Cette étude étend la simple inspection d'une tranche tomographique en investiguant l'ensemble du volume de l'échantillon.

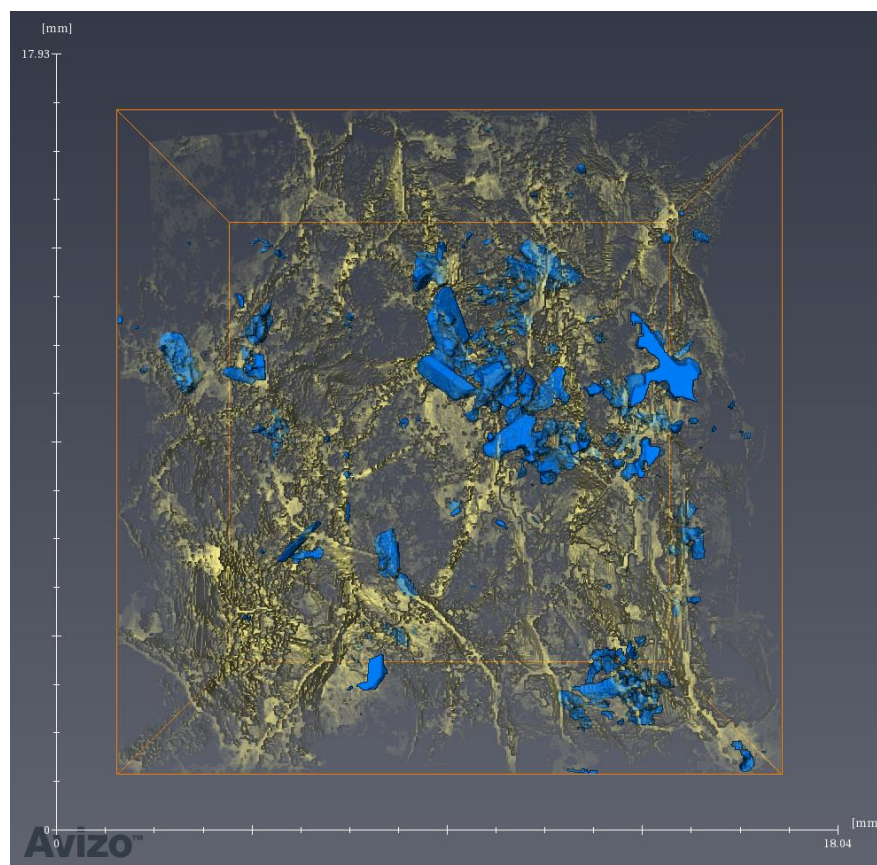


Figure 5.25. Traitement préliminaire des acquisitions d'images obtenues par Tomographie à rayons X sur l'échantillon avant l'expérience de percolation par le logiciel Avizo[®]. Le réseau de fracture (jaune) est continu et présente de nombreuses interconnexions avec les minéraux accessoires (bleu) porteur des éléments d'intérêts (REE, Th, U).

Les allanites et les titanites sont riches en éléments lourds (REE, Th, U) et sont donc très absorbantes aux rayons X. Dans une image tomographique, ces minéraux sont donc facilement identifiables par leur forte intensité de blanc. Par seuillage, on peut isoler les pixels correspondant à ces minéraux. Les algorithmes de segmentation permettent de regrouper les pixels adjacents pour identifier les grains dont on reconnaît la forme automorphe sur l'image 3D.

À l'inverse, les fractures se reconnaissent par leur faible absorption aux rayons X (en noir, Figure 5.13). Après réduction du bruit de fond, on peut isoler par un seuillage les pixels correspondant aux fractures. Les algorithmes de segmentation permettent de regrouper les pixels adjacents pour identifier les réseaux de fractures interconnectées. Dans le cas de l'échantillon GLz02a pré-endommagé, un grand réseau interconnecté percolant dans tout l'échantillon a été identifié (Figure 5.25). Ses multiples ramifications permettent d'irriguer un grand nombre de grains d'allanite et de titanite.

Cette première analyse montre déjà que l'échantillon est donc bien propice pour étudier les relargages de REE par percolation de fluides réactifs. Une analyse plus poussée de ces données permettrait de quantifier la surface spécifique de chaque grain, ainsi que la surface de contact entre les fractures et les grains pour estimer des cinétiques de dissolution, dans la limite de la résolution de la tomographie. Il est aussi possible d'exploiter l'identification des fractures ouvertes pour estimer une perméabilité de l'échantillon déconfiné (par exemple, avec le module PerGeos de la suite Avizo) et identifier les circulations préférentielles de fluides au sein de l'échantillon.

La perméabilité a été déduite grâce à la relation de Darcy (Figure 5.21) qui suppose un régime permanent : les fluides ne s'accumulent pas au sein de l'échantillon. L'analyse de cette perméabilité est entachée par des transitions correspondant à un débullage de CO₂. Un nettoyage des séries temporelles est nécessaire pour analyser de façon fine les variations de perméabilité par une modélisation prenant en compte les phénomènes transitoires associés.

Pour mieux comprendre l'évolution de la perméabilité, il faut comparer quantitativement les différences entre les tomographies avant et après la percolation. Pour cela, il faut recalibrer les deux tomographies pré- et post-expérimentale, ce qui a fait l'objet d'un stage de M1, qui a malheureusement été affecté par la crise COVID-19 et n'a pas donné de résultats satisfaisants.

L'analyse par lame mince permet d'identifier les processus physico-chimiques œuvrant à l'interface solide-fluide, mais il faut estimer les contributions de chaque fracture pour quantifier leurs effets à l'échelle de l'échantillon. L'analyse quantitative des tomographies est essentielle pour passer de l'échelle de l'interface (lame mince, MEB) à celle de l'échantillon (données hydro-mécaniques au cours de l'expérience, chimie des fluides). Elle permet de poser les bases d'une modélisation quantitative des réactifs, en précisant la géométrie du système, tandis que les équations régissant les cinétiques de réactions pourraient être quantifiées par des expériences en réacteur.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

*“The problem is not the problem.
The problem is your attitude about the problem.”*

Captain Jack Sparrow

6.1 Conclusions de chapitres

L'objectif de ce projet de recherche était de mieux comprendre les conditions et les mécanismes de redistribution et de fractionnement des REE lors de l'altération supergène et hydrothermale, deux processus impliqués dans la formation de potentiels gisements de REE. Dans cette thèse, nous nous sommes plus précisément intéressés à ces mécanismes dans un système granitique, à partir d'une étude de cas sur des latérites et expérimentalement en système clos (*batch experiment* sur allanite) ou en système dynamique (*flow-through experiment* sur granite). La synthèse des différents résultats apportent des connaissances supplémentaires sur la mobilité des REE dans un système granitique lors de l'altération hydrothermale ou supergène par des fluides météoriques. Les résultats de ces études sont résumés ci-dessous, associés et comparés aux travaux précédents. Cette thèse se clôt par quelques idées pour des travaux futurs.

6.1.1 Chapitre 3 - Extraction séquentielle sur échantillons naturels et synthétiques (latérite de Madagascar)

Le chapitre 3 présente les résultats de la distribution des REE dans le profil latéritique de Madagascar, en s'appuyant sur les expériences d'extractions sur des phases dopées en Ce représentatives du sol. Les objectifs étaient de :

- déterminer la répartition des REE et le fractionnement HREE/LREE et Ce(IV)/REE(III) entre la fraction incorporée structurellement dans les minéraux accessoires et la fraction adsorbée à la surface des argiles et des oxyhydroxides ;
- d'évaluer la sélectivité de la procédure d'extractions séquentielles.

Le protocole d'extractions séquentielles montre de bons résultats sauf pour l'utilisation d'un agent réducteur plutôt commun : l'hydroxylamine hydrochloride (HaH). L'application de ce solvant dans les conditions opératoires sur les phases dopées en Ce montre i) qu'il ne permet pas de discriminer les REE associés aux oxydes de Mn, et des oxyhydroxydes de Fe amorphes ou cristallins, comme suggéré précédemment par Sholkovitz (1989) ou Kim and Fergusson, (1991) ; et ii) que les phosphates et carbonates de REE se dissolvent partiellement lors des extractions chimiques avec ce solvant (Leleyter and Baraud, 2006).

La combinaison de ces résultats avec les observations minéralogiques, géochimiques et spectroscopiques des études de Berger et al. (2014) et Janots et al., (2015), est d'une importance capitale pour comprendre les résultats des extractions séquentielles sur les échantillons naturels. Les REE libérées par déstabilisation de l'allanite primaire et des minéraux secondaires de la roche mère sont principalement réparties entre les phosphates authigéniques, mais aussi entre les oxyhydroxides spécialement pour les HREE + Ce, dans l'horizon d'accumulation. Cette répartition des REE est fréquente dans les sols ferreux (Nasraoui et al., 2000; Braun et al., 2018), mais surprenante compte-tenu de la forte abondance de kaolinite susceptible de retenir les REE par adsorption (e.g. Bao and Zhao, 2008).

Les apports de ce chapitre sont :

- la prévention de l'utilisation de l'hydroxylamine hydrochloride avec une préconisation pour des protocoles plus simples ne visant à distinguer que les fractions adsorbées à la surface des argiles, des oxyhydroxides indifférenciés et à évaluer la fraction résiduelle (Chassé et al., 2017; Estrade et al., 2019) ;

- la mise en exergue du rôle des oxydes dans la rétention en contexte supergène des REE au dépend de la kaolinite. Ce résultat a de nombreuses implications sur la formation de latérites enrichies en REE adsorbés (e.g. Murakami and Ishihara, 2008) et sur les processus métallogéniques de formations des gisements de type adsorption ionique.

6.1.2 Chapitre 4 - Altération expérimentale de l'allanite en condition hydrothermale

Les résultats des expériences d'altération hydrothermale sur allanite présentées dans le chapitre 4 constituent, à notre connaissance, les premières données expérimentales sur la réactivité de l'allanite en présence de fluides hydrothermaux. Les conditions expérimentales sont proches des conditions rencontrées en présence de carbonates. Les objectifs préliminaires de cette étude étaient :

- la compréhension des mécanismes réactionnels d'altération de l'allanite et de redistribution des REE en conditions hydrothermales (200°C) ;
- la caractérisation de la relation entre la composition du fluide (spéciation et pH) sur ces mécanismes réactionnels et sur la redistribution des REE.

Cette étude minéralogique (MEB, EPMA, XRD, LA-ICP-MS) est remarquable par la réactivité de l'allanite par carbonatation ou phosphatation et la diversité des minéraux secondaires issus de son altération. Dans les conditions étudiées, l'altération se caractérise par un processus de dissolution-précipitation et la formation de couronnes réactionnelles qui évoluent vers l'extérieur.

La formation de minéraux de REE peu solubles est courante dans les expériences de dissolution de minéraux porteurs de REE, comme la monazite (Budzyń et al., 2011), l'apatite (Harlov and Förster, 2004) ou encore la titanite en conditions naturelles (Pan et al., 1993; Middleton et al., 2013). Leur précipitation est dépendante de la composition du fluide en apportant des ions fluorures et/ou phosphates nécessaires à la stabilité de ces phases. Il est particulièrement surprenant de voir qu'en présence d'ions chlorure ou sulfates uniquement l'allanite montre une réactivité < 3%, alors que les fluides finaux montrent des compositions similaires quel que soit le système réactif.

Les apports scientifiques mis en lumière par cette étude sont :

- le degré d'avancement de l'altération de l'allanite est contrôlé par la précipitation des phases secondaires, qui dépend de la composition initiale du fluide ;
- la hausse de pH augmente considérablement la cinétique et les textures de dissolution de l'allanite, ainsi que la solubilité des REE, Th et U dans les fluides ;
- un important fractionnement des REE entre phases solides et les fluides, tel que la phase primaire (allanite) ou secondaires (carbonates, monazite) sont très fortement enrichis en LREE vis à vis des HREE, alors que le fluide a une composition plus riche en MREE et HREE. Cet effet montre que les fluides issus de l'altération de minéraux de LREE peuvent être relativement riches en MREE et HREE en comparaison de leur source, même lorsque l'avancement de la réaction est faible et les produits secondaires difficilement observables.

Une des forces de cette étude est d'avoir pu reproduire des assemblages minéralogiques couramment observés lors de l'altération de l'allanite dans des milieux naturels similaires (Littlejohn, 1981; Wood and Ricketts, 2000; Uher et al., 2015). Plus spécifiquement, le remplacement partiel par des fluorocarbonates de REE ou de la monazite observé dans nos expériences présente des similitudes aux assemblages secondaires décrits par Berger et al. (2008) dans les roches mères de Madagascar, où des fluides hydrothermaux riches en F et CO₂ avaient été proposés.

Les textures d'altération diffèrent avec celles présentées dans Berger et al. (2008), puisque le mécanisme dominant est une pseudomorphose de l'allanite. La différence entre ces observations et les textures d'altération expérimentales proviennent probablement du choix du dispositif expérimental (système clos) qui diminue fortement les ratios fluide-roche et/ou des propriétés intrinsèques du matériel initial (degré de l'état métamictique différent) et surtout du facteur temporel.

En termes de carbonatation, il apparaît que les fluorocarbonates peuvent précipiter même en conditions légèrement acides au contraire de la calcite en présence de carbonates. Ceci suggère qu'en conditions acides avec des ligands fluorés, l'altération de l'allanite pourrait constituer un réservoir significatif pour la précipitation de carbonates dans des roches granitiques.

6.1.3 Chapitre 5 - Expérience de percolation hydrothermale sur granite (granite de la Lauzière)

Dans cette expérience novatrice, nous avons pu mettre en évidence l'importance des chemins de circulation sur l'initiation de l'altération des minéraux. Dans des conditions relativement peu agressives ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), les minéraux les plus réactifs, titanite et albite, sont remplacés partiellement par un mécanisme de dissolution/précipitation qui s'initie au niveau des espaces de plus grandes porosités et perméabilités (larges fractures inter et intragranulaires). Le développement de l'altération dans ces minéraux semble être contrôlé par la cristallographie (clivages) qui détermine des chemins réactionnels préférentiels. Les éléments les plus solubles sont Si, Na et K. Les éléments moins mobiles sont immobilisés par précipitation secondaire : boehmite (Al), chlorite (Al, Fe, Mg), oxyhydroxides (Ti, Fe), aluminophosphates de Pb et phosphates de REE, attestant d'une remobilisation très locale (Rubin et al., 1993).

Dans l'expérience de percolation réalisée au cours de cette thèse avec un fluide $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ à 180°C , les observations et caractérisations préliminaires ne témoignent pas de réactions impliquant l'allanite. L'absence de réactivité observable de l'allanite est contre-attendue au regard des expériences précédentes (chapitre 4). Alors que les taux de dissolution sont en général plus importants pour l'allanite que la titanite ou l'apatite (Harlavan and Erel, 2002), la titanite présente ici une cinétique réactionnelle plus importante. Les ions phosphates libérés par la dissolution de l'apatite et/ou de la titanite précipitent avec les REE à l'interface réactionnelle (fractures intra-cristallines) entre la titanite et le fluide percolateur.

Ce dispositif expérimental offre donc une opportunité unique de pouvoir appréhender et contrôler les premières étapes de l'altération au cours des interactions fluide-roche. Toutefois, la dissolution d'une roche est un processus hétérogène, impliquant une mobilisation sélective des phases minérales les plus réactives. Contraindre l'ensemble des paramètres physico-chimiques est un enjeu considérable et quelques perspectives sont données dans la partie suivante.

6.2 Perspectives

6.2.1 Distribution des REE dans les latérites : argile versus oxydes ?

Les extractions séquentielles sur la latérite de Madagascar montrent que les phosphates du groupe de l'alunite-jarosite (dans le résidu) retiennent préférentiellement les LREE quand les HREE sont plutôt associées aux oxydes de Fe (et de Mn). Cependant, l'immobilisation par les oxydes de Fe plutôt que les argiles comme dans les gisements chinois de type IAD n'est pas encore comprise et dépasse les objectifs de cette thèse. Nous avons cependant montré qu'il ne s'agissait pas seulement d'une question d'abondance (effet de compétition par affinité), comme il est parfois inféré dans certaines études. Le rôle des conditions environnementales (pH, redox, force ionique) est une piste intéressante à explorer qui demande d'autres investigations scientifiques.

6.2.2 Application d'un protocole SEP sur les produits expérimentaux de l'allanite

Le développement d'un protocole d'extraction séquentielle pourrait être utile pour mieux caractériser la distribution des REE dans les minéraux secondaires formés lors de l'altération hydrothermale et plus spécifiquement des HREE. Dans les expériences d'altérations de l'allanite, les fluorocarbonates de REE, mais aussi les argiles (smectites) et les oxydes ont une taille trop faible pour toute analyse chimique. Or, les extractions séquentielles semblent être un outil approprié pour déterminer les quantités de REE immobilisées structurellement et adsorbées à la surface des oxydes et argiles. La fraction carbonatée est généralement la première extraction acide lors des protocoles SEP. Avec un protocole simplifié (Figure 6.1) : fraction échangeable (smectite) - carbonates - oxydes - résidu, nous pouvons déterminer les concentrations en REE associées à chaque fraction en analysant les fluides à l'ICP-MS.

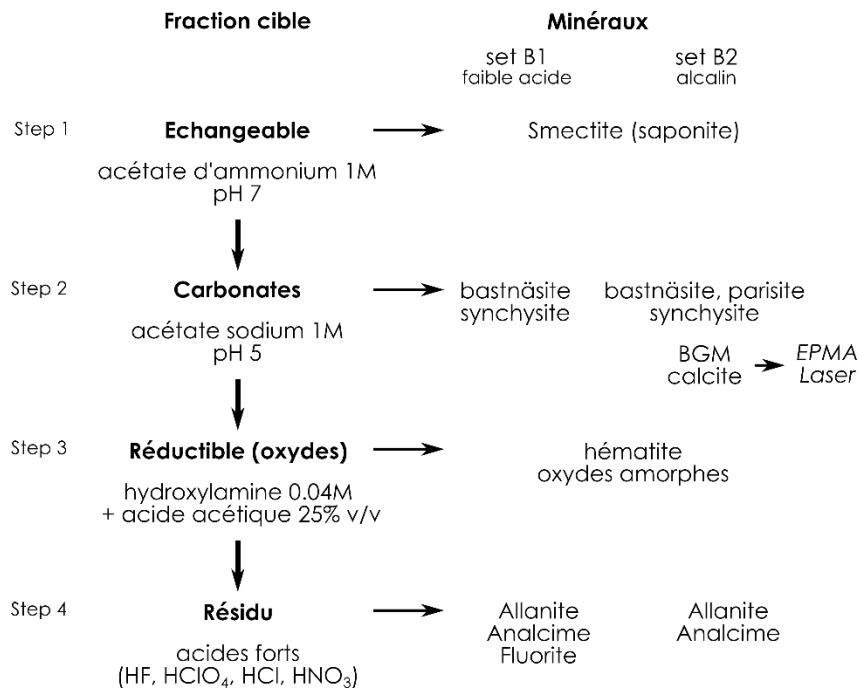


Figure 6.1. Protocole d'extractions séquentielles envisageables sur les produits finaux des expériences d'altérations hydrothermales de l'allanite. BGM = burbankite-group mineral.

Malheureusement, il n'existe pas à notre connaissance de solvants suffisamment sélectif pour quantifier le rôle des phosphates (monazite et hydroxyapatite) dans le cas de l'expérience dopée en ions phosphates (B3P120).

6.2.3 Nouvelles expériences de percolation

La première expérience de percolation réalisée au cours de cette thèse a été conduite avec un fluide initialement libre de ligand complexant les REE, comme dans les expériences sur grains d'allanite (chapitre 4). À côté des ions phosphates, les ions fluorures sont nécessaires pour les processus de carbonatation et le piégeage des REE dans les fluorocarbonates (Migdisov et al., 2016). Bien que l'apatite, la titanite, l'allanite et la biotite puissent contenir des traces de F, aucune précipitation de fluorocarbonates de REE n'a été observée. Les analyses d'inclusions fluides dans des systèmes hydrothermaux montrent que les concentrations en fluorure peuvent atteindre 0.5 wt% (Banks et al., 1994). Les ions F proviennent majoritairement de la dissolution de la fluorite présente dans la roche mère ou dans les roches encaissantes. Une première idée pour une nouvelle expérience est l'introduction d'une solution contenant des fluorures, par dissolution de NaF, avec une concentration de 500 ppm (Migdisov et al., 2016). Les expériences sur allanite avec CO₂ + NaF (set B1, chapitre 4) montrent que la précipitation des fluorocarbonates dans ces conditions est possible : le système

pourrait donc être réactif. À partir d'un échantillon du granite de la Lauzière, ce protocole permet :

- l'identification des zones préférentielles de dépôts des fluorocarbonates de REE. Au vu de la faible solubilité de ces phases, il est attendu une précipitation au plus proche de la source en REE (titanite, allanite) par des mécanismes de dissolution-précipitation, similairement à ce qui a été observé dans des conditions proches au cours de cette thèse. À notre connaissance, aucune étude expérimentale ne fait état de la stabilité des fluorocarbonates de REE dans des conditions dynamiques ;
- la caractérisation des textures et le développement de l'altération en fonction de la nature des phases secondaires ;
- la quantification de la solubilité des REE en fonction de la concentration choisie en F. La comparaison avec les concentrations de REE dans les fluides de l'expérience $H_2O + CO_2$ (une fois analysés à l'ICP-MS), déterminera la capacité des complexes $REEF_2$ à transporter les REE hors du système ou à les immobiliser. La formation d'autres complexes (chlorures, sulfates, hydroxydes) peut être contrainte en utilisant la première expérience comme témoin.

La présence d'apatite dans le granite implique des réactions de phosphatation et le piégeage de REE, comme déjà observées, en addition d'éventuelles précipitations de carbonates de REE. Toutefois, le transport des REE par formation de complexes REE-P peut, lui, être considéré comme nul en raison de la faible solubilité des phosphates de REE (Andersson, 2019). Ainsi, les solubilités mesurées dans les fluides finaux sont liées à l'addition de fluorures dans les fluides initiaux.

Une piste intéressante peut être de varier les concentrations initiales en NaF, entre 300 et 5000 ppm (Banks et al., 1994), afin de mesurer l'impact de l'activité des ions fluorures sur le degré d'altération du granite ainsi que sur la solubilité sur les REE. Cependant, les observations microscopiques se font *post-mortem* et il est donc nécessaire de faire plusieurs expériences pour chaque composition de fluide (enrichissement en F), ce qui augmente la charge logistique et la probabilité d'interférences opératoires. En revanche, le dispositif expérimental se prête aux études centrées sur les solubilités des REE. La composition du fluide percolateur peut être modifiée par simple changement du réservoir en amont de la pompe, et l'effet directement observé par analyses des fluides.

Les ions chlorures et sulfates forment des complexes stables avec les REE et jouent un rôle important uniquement dans le transport des REE (Migdisov et al., 2016). Les fluides hydrothermaux ont une salinité qui varie entre 3 wt% et > 25 wt% (Williams-Jones et al., 2012). Dans une autre série d'expériences, la mobilité des REE peut être investie par ajout initial de NaCl ou sulfates (Na₂SO₄). Des concentrations de l'ordre de NaCl = 10 wt% et Na₂SO₄ = 2 wt% peuvent être imputées. Ce type d'expérience se rapproche alors encore plus des conditions naturelles. Ces investigations demandent une analyse des fluides plus précise et rigoureuse. Cela demande :

- une amélioration des conditions d'échantillonnage. Le canal de sortie est aujourd'hui un large tuyau en PVC, mais peut être remplacé par de l'inox. Un réservoir hermétique de collecte peut être mis en place pour éviter toute contamination ;
- une augmentation de la fréquence d'échantillonnage des fluides. Un prélèvement durant les premières heures et les premiers jours (au moins une fois par jour pendant les 5 premiers jours) est nécessaire afin d'obtenir une cinétique de dissolution plus précise.

Enfin, des conditions proches des systèmes peralcalins et carbonatites peuvent être représentées en alcalinisant les fluides initiaux, à l'instar de ce qui a été fait sur les expériences sur allanite. Le fluide H₂O + CO₂ est remplacé par une solution de NaHCO₃ de pH contrôlé. La réactivité des minéraux étant plus forte à plus fort pH, une réponse de l'allanite au fluide percolateur est notamment attendue. Ces conditions permettent notamment de travailler sur des périodes plus courtes. La solubilité des REE dans un système granitique ouvert peut être réalisée par augmentation par palier du pH.

La mise en service de la seconde cellule offre la possibilité de multiplier par deux le nombre d'expériences réalisables.

6.2.4 Importance des phosphates pour les gisements de REE

Un point commun à l'ensemble des études de cette thèse est l'importance des phosphates de REE dans le contrôle du budget des REE. Dans l'expérience d'altération en présence de phosphate (B3P120, chapitre 4), dans l'expérience de percolation (chapitre 5) et dans le profil latéritique (chapitre 3), des phosphates de REE nanométriques, la monazite, les minéraux du groupe du rhabdophane et de l'alunite-jarosite respectivement sont un puits majeur de REE. Leur précipitation dépend de l'activité des ions phosphates dans les fluides d'altération qui va

limiter considérablement la mobilité des REE. Leur faible solubilité entraîne leur précipitation à l'interface réactionnelle de la source en REE : allanite ou titanite dans nos études. Les deux sources majeures de P dans les roches continentales sont la monazite et l'apatite (Banfield and Eggleton, 1989). La monazite primaire est beaucoup moins soluble que l'apatite, et peut éventuellement s'accumuler lors de processus de concentration secondaire (formation de placers). Ce qui ne semble pas le cas des monazites secondaires, formées lors d'évènements hydrothermaux, qui disparaissent dès les premiers stades de l'altération supergène, comme décrit dans le cas dans le profil latéritique de Madagascar (Berger et al., 2014). La présence d'identification des sources en phosphates dans des systèmes est un critère déterminant pour l'immobilisation des REE et offrent de nombreuses perspectives dans la prospection de gisements potentiels de REE. À l'inverse, le contrôle du budget des REE par les phosphates est un paramètre clé inhibant la formation de dépôts supergènes par adsorption ionique (Sanematsu et al., 2015).

À titre d'exemple, les dépôts de phosphates de Khibiny dans la péninsule de Kola (Russie) présentent des enrichissements de la centaine à 8000 ppm de REE, majoritairement dans les apatites et fluorapatites (Hoshino et al., 2016). Ces teneurs sont moins importantes que les dépôts de REE de type Mountain Pass aux Etats-Unis d'environ 8.9 wt.%, (Castor, 2008) où la minéralogie de REE est dominée par la bastnäsite et la monazite. Cependant, le P est également une ressource (non critique) très recherchée pour son utilisation dans les fertilisants. De plus, contrairement à la monazite, l'apatite contient des quantités négligeables d'actinides (Pan and Fleet, 2002), ce qui limite considérablement la production de déchets non valorisables et les coûts de gestion minière. La production de REE comme sous-produit de ce type d'exploitation peut être avantageuse au vu des caractéristiques précédemment décrites de l'apatite (Hoshino et al., 2016).

Bibliographie

- Abdel Monsif, M., El Nahas, H., Abdallah, S., **2018**. Mineralogy and trace elements geochemistry of pegmatite body at the northern periphery of Gabal Ras Baroud, Central Eastern Desert, Egypt. *Nuclear Sciences Scientific Journal* 7, 151–164. <https://doi.org/10.21608/nssj.2018.30736>
- Aben, F.M., Doan, M.-L., Gratier, J.-P., Renard, F., **2017a**. Experimental postseismic recovery of fractured rocks assisted by calcite sealing: Experimental recovery of fractured rocks. *Geophys. Res. Lett.* 44, 7228–7238. <https://doi.org/10.1002/2017GL073965>
- Aben, F.M., Doan, M.-L., Gratier, P., Renard, F., **2017b**. Coseismic Damage Generation and Pulverization in Fault Zones: Insights From Dynamic Split-Hopkinson Pressure Bar Experiments, in: *Geophysical Monograph*. John Wiley & Sons, Inc.
- Adegoke, H.I., Adekola, F.A., Fatoki, O.S., Ximba, B.J., **2013**. Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies* 22, 7–24.
- Afifi, A.A., Bricker, O.P., Chemerys, J.C., **1985**. Experimental chemical weathering of various bedrock types at different pH-values: 1. Sandstone and granite. *Chemical Geology, Water-Rock Interaction* 49, 87–113. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90149-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90149-4)
- Alonso, E., Wallington, T., Sherman, A., Everson, M., Field, F., Roth, R., Kirchain, R., **2012**. An Assessment of the Rare Earth Element Content of Conventional and Electric Vehicles. *SAE Int. J. Mater. Manf.* 5, 473–477. <https://doi.org/10.4271/2012-01-1061>
- Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J.J., **2006**. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation. *Science of The Total Environment* 358, 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.026>
- Andersen, T., **1986**. Compositional variation of some rare earth minerals from the Fen complex (Telemark, SE Norway): implications for the mobility of rare earths in a carbonatite system. *Mineral. mag.* 50, 503–509. <https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.357.13>
- Andersson, S.S., **2019**. Formation of hydrothermal REE- phosphate deposits 54.
- Andersson, S.S., Wagner, T., Jonsson, E., Michallik, R.M., **2018**. Mineralogy, paragenesis, and mineral chemistry of REEs in the Olserum-Djupedal REE-phosphate mineralization, SE Sweden. *American Mineralogist* 103, 125–142. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6202>
- Anenburg, M., Katzir, Y., Rhede, D., Jöns, N., Bach, W., **2015**. Rare earth element evolution and migration in plagiogranites: a record preserved in epidote and allanite of the Troodos ophiolite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 169. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1114-y>
- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Pasero, M., **2006**. Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *ejm* 18, 551–567. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0551>
- Armstrong, C.R., Wood, S.A., **2012**. Effect of fulvic acid on neodymium uptake by goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 387, 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.060>
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., **2001**. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 387–406. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00546-9)
- Ayers, J.C., Watson, E.B., **1991**. Solubility of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry. *Philosophical*

Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences 335, 365–375. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0052>

- Azaroual, M., Fouillac, C., **1997**. Experimental study and modelling of granite-distilled water interactions at 180°C and 14 bars. *Applied Geochemistry* 12, 55–73.
- Bancroft, G.M., Metson, J.B., Kresovic, R.A., Nesbitt, H.W., **1987**. Leaching studies of natural and synthetic titanites using secondary ion mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 911–918. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90104-9)
- Banfield, J.F., Eggleton, R.A., **1989**. Apatite Replacement and Rare Earth Mobilization, Fractionation, and Fixation During Weathering. *Clays Clay Miner.* 37, 113–127. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370202>
- Banks, D.A., Yardley, B.W.D., Campbell, A.R., Jarvis, K.E., **1994**. REE composition of an aqueous magmatic fluid: A fluid inclusion study from the Capitan Pluton, New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology* 113, 259–272. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90070-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90070-1)
- Bao, Z., Zhao, Z., **2008**. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews* 33, 519–535. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>
- Batanova, V.G., Sobolev, A.V., Magnin, V., **2018**. Trace element analysis by EPMA in geosciences: detection limit, precision and accuracy. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 304, 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/304/1/012001>
- Bau, M., **1999**. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9)
- Bau, M., Dulski, P., **1996**. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- Bau, M., Koschinsky, A., **2009**. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal* 43, 37–47. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0005>
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., Hein, J.R., **1996**. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1709–1725. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00063-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00063-4)
- Baumer, A., Blanc, Ph., Cesbron, F., Ohnenstetter, D., **1997**. Cathodoluminescence of synthetic (doped with rare-earth elements) and natural anhydrites. *Chemical Geology* 138, 73–80.
- Bea, F., **1996**. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology* 57, 521–552.
- Beard, J.S., Sorensen, S.S., Gieré, B., **2006**. REE zoning in allanite related to changing partition coefficients during crystallization: implications for REE behaviour in an epidote-bearing tonalite. *Mineral. mag.* 70, 419–435. <https://doi.org/10.1180/0026461067040337>
- Berger, A., Frei, R., **2014**. The fate of chromium during tropical weathering: A laterite profile from Central Madagascar. *Geoderma* 213, 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.09.004>
- Berger, A., Gnos, E., Janots, E., Fernandez, A., Giese, J., **2008**. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chemical Geology* 254, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.006>

- Berger, A., Janots, E., Gnos, E., Frei, R., Bernier, F., **2014**. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Applied Geochemistry* 41, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.013>
- Berner, R.A., Holdren, G.R., **1979**. Mechanism of feldspar weathering—II. Observations of feldspars from soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1173–1186. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90110-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90110-8)
- Betkowski, W.B., Harlov, D.E., Rakovan, J.F., **2016**. Hydrothermal mineral replacement reactions for an apatite-monzite assemblage in alkali-rich fluids at 300–600 °C and 100 MPa. *American Mineralogist* 101, 2620–2637. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5765>
- Biddau, R., Cidu, R., Frau, F., **2002**. Rare earth elements in waters from the albitite-bearing granodiorites of Central Sardinia, Italy 14.
- Bidoglio, G., Gibson, P.N., Haltier, E., Omenetto, N., Lipponen, M., **1992**. XANES and Laser Fluorescence Spectroscopy for Rare Earth Speciation at Mineral-Water Interfaces. *Radiochimica Acta* 58–59. <https://doi.org/10.1524/ract.1992.5859.1.191>
- Bione, F.R.A., Bongiorno, E.M., Mendes, J.C., Roland, C.L., **2019**. Geochemistry, Sm-Nd isotopes and SHRIMP U-Pb geochronology of the Morro do Coco Granite (RJ, Brazil): another piece of the post-collisional magmatism of the Ribeira Belt. *Braz. J. Geol.* 49. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201920190010>
- Bonnot-Courtois, C., Jaffrezic-Renault, N., **1982**. Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay miner.* 17, 409–420. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.4.04>
- Boston, K.R., Rubatto, D., Hermann, J., Engi, M., Amelin, Y., **2017**. Geochronology of accessory allanite and monazite in the Barrovian metamorphic sequence of the Central Alps, Switzerland. *Lithos* 286–287, 502–518. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.06.025>
- Braun, J.-J., Pagel, M., Herbillin, A., Rosin, C., **1993**. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4419–4434. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90492-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90492-F)
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., **1990**. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 781–795. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)
- Braun, J.-J., Riotte, J., Battacharya, S., Violette, A., Oliva, P., Prunier, J., Maréchal, J.-C., Ruiz, L., Audry, S., Subramanian, S., **2018**. REY-Th-U Dynamics in the Critical Zone: Combined Influence of Reactive Bedrock Accessory Minerals, Authigenic Phases, and Hydrological Sorting (Mule Hole Watershed, South India). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 1611–1635. <https://doi.org/10.1029/2018GC007453>
- Brooks, C.K., Henderson, P., Rønso, J.G., **1981**. Rare-earth partition between allanite and glass in the obsidian of Sandy Braes, Northern Ireland. *Mineral. mag.* 44, 157–160. <https://doi.org/10.1180/minmag.1981.044.334.07>
- Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F., Lefebvre, G., **2015**. Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport publicl. BRGM/RP-64330-FR.
- Buda, G., Nagy, G., **1995**. Some REE-bearing accessory minerals in two types of variscan granitoids, Hungary. *Geologica Carpathica* 46, 67–78.
- Buda, G., Nagy, G., Pál-Molnar, E., **2014**. Allanite and monazite occurrences in variscan granitoids of Tisza mega-unit (South Hungary). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 9, 57–68.
- Budzyń, B., Harlov, D.E., Kozub-Budzyń, G.A., Majka, J., **2017**. Experimental constraints on the relative stabilities of the two systems monazite-(Ce) – allanite-(Ce) – fluorapatite and xenotime-(Y) – (Y,HREE)-rich epidote – (Y,HREE)-rich fluorapatite, in high Ca and Na-Ca

- environments under P-T conditions of 200–1000 MPa and 450–750 °C. *Miner Petrol* 111, 183–217. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0464-0>
- Budzyń, B., Harlov, D.E., Williams, M.L., Jercinovic, M.J., **2011**. Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist* 96, 1547–1567. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3741>
- Bulnaev, K.B., Karmanov, N.S., **2007**. REE Minerals in carbonatites of the Arshan deposit, Western Transbaikalian region. *Geol. Ore Deposits* 49, 614–618. <https://doi.org/10.1134/S1075701507070185>
- Cantrell, K.J., Byrne, R.H., **1987**. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 597–605. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90072-X)
- Carcangiu, G., Palomba, M., Tamanini, M., **1997**. REE-bearing minerals in the albitites of central Sardinia, Italy. *Mineral. mag.* 61, 271–283. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.405.10>
- Caruso, L., Simmons, G., **1985**. Uranium and microcracks in a 1,000-meter core, Redstone, New Hampshire. *Contr. Mineral. and Petrol.* 90, 1–17. <https://doi.org/10.1007/BF00373036>
- Castor, S.B., **2008**. The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. *The Canadian Mineralogist* 46, 779–806. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.779>
- Catlos, E.J., Gilley, L.D., Harrison, T.M., **2002**. Interpretation of monazite ages obtained via in situ analysis. *Chemical Geology* 188, 193–215. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00099-2)
- Cenki-Tok, B., Oliot, E., Rubatto, D., Berger, A., Engi, M., Janots, E., Thomsen, T.B., Manzotti, P., Regis, D., Spandler, C., Robyr, M., Goncalves, P., **2011**. Preservation of Permian allanite within an Alpine eclogite facies shear zone at Mt Mucrone, Italy: Mechanical and chemical behavior of allanite during mylonitization. *Lithos* 125, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.01.005>
- Cerny, P., Cerna, I., **1972**. Bastnaesite after allanite from Rough Rock Lake, Ontario. *The Canadian Mineralogist* 11, 541–543.
- Cetiner, Z.S., Wood, S.A., Gammons, C.H., **2005**. The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C. *Chemical Geology* 217, 147–169. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.001>
- Chabiron, A., Cuney, M., **2001**. Altération de l'allanite dans les granites sous la caldeira de Streltsova (Transbaïkalie, Russie). Une source possible d'uranium pour les gisements 7.
- Chakhmouradian, A.R., Wall, F., **2012**. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements* 8, 333–340. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>
- Chassé, M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Calas, G., **2017**. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit. *Geochem. Persp. Lett.* 105–114. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1711>
- Chesner, C.A., Ettlinger, A.D., **1989**. Composition of volcanic allanite from the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia. *American Mineralogist* 74, 750–758.
- Cobic, A., Bermanec, V., Tomasic, N., Skoda, R., **2010**. The hydrothermal recrystallization of metamict allanite-(Ce). *The Canadian Mineralogist* 48, 513–521. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.3.513>
- Compton, J.S., White, R.A., Smith, M., **2003**. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology* 201, 239–255. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0)
- Čopjaková, R., Novák, M., Franců, E., **2011**. Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahany Upland: Roles of the chemical

- composition of host rock and burial temperature. *Lithos* 127, 373–385.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.08.001>
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M., **2002**. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182, 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2)
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., **2003**. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2., compl. rev. and extended ed. ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- Corriveau, L., Ootes, L., Mumin, H., Jackson, H., Bennett, V., Cremer, J.F., Rivard, B., McMartin, I., Beaudoin, G., **2007**. Alteration vectoring to IOCG(U) deposits in frontier volcano-plutonic terrains, Canada., in: *Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration*. B. Milkereit, pp. 1171–1177.
- Costa Vieira, C., Francisquini Botelho, N., Garnier, J., **2019**. Geochemical and mineralogical characteristics of REEY occurrences in the Mocambo Granitic Massif tin-bearing A-type granite, central Brazil, and its potential for ion-adsorption-type REEY mineralization. *Ore Geology Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.01.007>
- Cui, J., Zhang, Z., Bai, W., Zhang, L., He, X., Ma, Y., Liu, Y., Chai, Z., **2012**. Effects of rare earth elements La and Yb on the morphological and functional development of zebrafish embryos. *Journal of Environmental Sciences* 24, 209–213. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60755-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60755-9)
- Dalsin, M.L., Groat, L.A., Creighton, S., Evans, R.J., **2015**. The mineralogy and geochemistry of the Wiccheeda Carbonatite Complex, British Columbia, Canada. *Ore Geology Reviews* 64, 523–542. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.013>
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F., **2009**. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology* 265, 63–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.022>
- Davis, D.W., Schandl, E.S., Wasteneys, H.A., **1994**. U-Pb dating of minerals in alteration halos of Superior Province massive sulfide deposits: syngensis versus metamorphism. *Contr. Mineral. and Petrol.* 115, 427–437. <https://doi.org/10.1007/BF00320976>
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., **2004**. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.007>
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D., Gaertner, D., **2008**. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical Geology* 247, 154–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.010>
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M., **2005**. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4825–4835. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.005>
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., **1998**. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357–389.
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., **1997**. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357–389. <https://doi.org/10.1023/A:1009664626181>
- De Marsily, G., **1986**. Quantitative hydrogeology, Academic Press. ed. New York.
- de Melo, B.A.G., Motta, F.L., Santana, M.H.A., **2016**. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C* 62, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>

- Debon, F., Guerrot, C., Ménot, R.-P., **1998**. Late Variscan granites of the Belledonne massif (French Western Alps) : an Early Visean magnesian plutonism. bis 1977 Leemann / ab 1978 Stäubli. <https://doi.org/10.5169/seals-59275>
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., **2013**. An introduction to the rock-forming minerals, 3. edition. ed. The Mineralogical Society, London.
- Denys, A., Janots, E., Auzende, A.-L., Lanson, M., Findling, N., Trcera, N., **2021**. Evaluation of selectivity of sequential extraction procedure applied to REE speciation in laterite. *Chemical Geology* 559, 119954. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119954>
- Dollase, W.A., **1971**. Refinement of The Crystal Structures of Epidote, Allanite and Hancockite. *American Mineralogist* 56, 447–464.
- Drüppel, K., Stober, I., Grimmer, J.C., Mertz-Kraus, R., **2020**. Experimental alteration of granitic rocks: Implications for the evolution of geothermal brines in the Upper Rhine Graben, Germany. *Geothermics* 88, 101903. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101903>
- Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A., **2009**. Distribution of rare earth elements and oxyhydroxide phases within a weathered felsic igneous profile in Hong Kong. *Journal of Asian Earth Sciences* 34, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2008.03.010>
- Eggleton, R.A., **2001**. The regolith glossary: surficial geology, soils, and landscapes. Cooperative Research Centre for Landscape Evolution and Mineral Exploration, Floreat Park, W.A.
- Ehlmann, A.J., Walper, J.L., Williams, J., **1964**. A new, Baringer Hill-type, rare-earth pegmatite from the Central Mineral Region, Texas. *Economic Geology* 59, 1348–1360. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.59.7.1348>
- Ercit, T.S., **2002**. The mess that is “Allanite.” *The Canadian Mineralogist* 40, 1411–1419. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.5.1411>
- Estrade, G., Marquis, E., Smith, M., Goodenough, K., Nason, P., **2019**. REE concentration processes in ion adsorption deposits: Evidence from the Ambohimirahavavy alkaline complex in Madagascar. *Ore Geology Reviews* 112, 103027. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103027>
- Ewing, R.C., Chakoumakos, B.C., Lumpkin, G.R., Murakami, T., **1987**. The Metamict State. *MRS Bulletin*.
- Farquharson, J.I., Kushnir, A.R.L., Wild, B., Baud, P., **2020**. Physical property evolution of granite during experimental chemical stimulation. *Geotherm Energy* 8, 14. <https://doi.org/10.1186/s40517-020-00168-7>
- Fendorf, S., Fendorf, M., **1996**. Sorption Mechanisms of Lanthanum on Oxide Minerals. *Clays and Clay Minerals* 44, 220–227. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440207>
- Feng, X.H., Zhai, L.M., Tan, W.F., Liu, F., He, J.Z., **2007**. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* 147, 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.028>
- Filella, M., **2009**. Freshwaters: which NOM matters? *Environ Chem Lett* 7, 21–35. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0158-x>
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., **2002**. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>
- Forster, H.-J., **2000**. Cerite-(Ce) and thorian synchysite-(Ce) from the Niederbobritsch granite, Erzgebirge, Germany: implications for the differential mobility of the LREE and Th during alteration. *The Canadian Mineralogist* 38, 67–79. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.1.67>
- Fukuda, T., Nagasaki, S., Satta, H., Tanaka, S., Suzuki, A., Tanaka, T., Muraoka, S., **1998**. Adsorption/Desorption of Lanthanides on Metal Oxides Interfaces. *Radiochimica Acta* 82. <https://doi.org/10.1524/ract.1998.82.special-issue.239>

- Gabitov, R., Sadekov, A., Migdisov, A., **2017**. REE Incorporation into Calcite Individual Crystals as One Time Spike Addition. *Minerals* 7, 204. <https://doi.org/10.3390/min7110204>
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Williams-Jones, A.E., **1996**. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium: VI. Stability of neodymium chloride complexes from 25 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4615–4630. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00262-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00262-1)
- Gao, Y., Fan, C., Xu, H., **2017**. Experimental Study on Adsorption of Rare Earth Elements on Kaolinite and Halloysite. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 91, 80–82. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.13196>
- Geisler, T., Pidgeon, R.T., Kurtz, R., van Bronswijk, W., Schleicher, H., **2003**. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. *American Mineralogist* 88, 1496–1513. <https://doi.org/10.2138/am-2003-1013>
- Ghent, E.D., **1972**. Electron Microprobe study of Allanite from the Mt Falconer quartz monzonite pluton, lower Taylor valley, South Victoria Land, Antarctica. *The Canadian Mineralogist* 11, 526–530.
- Gieré, R., Sorensen, S.S., **2004**. Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 56, 431–493. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.56.1.431>
- Gob, S., Wenzel, T., Bau, M., Jacob, D.E., Loges, A., Markl, G., **2011**. The redistribution of Rare-Earth Elements in secondary minerals of hydrothermal veins, Schwarzwald, Southwestern Germany. *The Canadian Mineralogist* 49, 1305–1333. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.5.1305>
- Goncalves, P., Oliot, E., Marquer, D., Connolly, J.A.D., **2012**. Role of chemical processes on shear zone formation: an example from the Grimsel metagranodiorite (Aar massif, Central Alps). *Journal of Metamorphic Geology* 30, 703–722. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2012.00991.x>
- Goodenough, K.M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., Deady, E.A., Sadeghi, M., Schiellerup, H., Müller, A., Bertrand, G., Arvanitidis, N., Eliopoulos, D.G., Shaw, R.A., Thrane, K., Keulen, N., **2016**. Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews* 72, 838–856. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.019>
- Goodenough, K.M., Wall, F., Merriman, D., **2017**. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat Resour Res* 27, 201–216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
- Grand'Homme, A., Janots, E., Bosse, V., Seydoux-Guillaume, A.M., De Ascenção Guedes, R., **2016**. Interpretation of U-Th-Pb in-situ ages of hydrothermal monazite-(Ce) and xenotime-(Y): evidence from a large-scale regional study in clefts from the western alps. *Mineralogy and Petrology* 110, 787–807. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0451-5>
- Grand'Homme, A., Janots, E., Seydoux-Guillaume, A.M., Guillaume, D., Magnin, V., Hövelmann, J., Höschen, C., Boiron, M.C., **2018**. Mass transport and fractionation during monazite alteration by anisotropic replacement. *Chemical Geology* 484, 51–68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.10.008>
- Gregory, C.J., Rubatto, D., Allen, C.M., Williams, I.S., Hermann, J., Ireland, T., **2007**. Allanite micro-geochronology: A LA-ICP-MS and SHRIMP U–Th–Pb study. *Chemical Geology* 245, 162–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.029>
- Gregory, C.J., Rubatto, D., Hermann, J., Berger, A., Engi, M., **2012**. Allanite behaviour during incipient melting in the southern Central Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 433–458. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.020>

- Gromet, L.P., Silver, L.T., **1983**. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 925–939. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90158-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90158-8)
- Gros, K., Slaby, E., Jokubauskas, P., Sláma, J., Kozub-Budzyń, G., **2020**. Allanite Geochemical Response to Hydrothermal Alteration by Alkaline, Low-Temperature Fluids. *Minerals* 10, 392. <https://doi.org/10.3390/min10050392>
- Guha, D.B., Raza, A., Neogi, S., Korakoppa, M.M., **2020**. Allanite-britholite bearing migmatite gneiss-Amethyst Granite and intrusive syenite-monzonite rocks of SW Rajasthan, India, and their REE potential. *Episodes*. <https://doi.org/10.18814/epiugs/2020/020044>
- Guillong, M., Meier, D.L., Allan, M.M., Heinrich, C.A., Yardley, B.W.D., **2008**. SILLs: a Matlab-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions. *Mineralogical Association of Canada Short Course, Vancouver, B.C.* Appendix A6, 328–333.
- Guo, H., Xiao, Y., Xu, L., Sun, H., Huang, J., Hou, Z., **2017**. Origin of allanite in gneiss and granite in the Dabie orogenic belt, Central East China. *Journal of Asian Earth Sciences* 135, 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2016.12.017>
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., **2018**. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment* 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>
- Gysi, A.P., Harlov, D., Miron, G.D., **2018**. The solubility of monazite (CePO₄), SmPO₄, and GdPO₄ in aqueous solutions from 100 to 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 242, 143–164. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.038>
- Gysi, A.P., Williams-Jones, A.E., **2015**. The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce). *Chemical Geology* 392, 87–101. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.001>
- Gysi, A.P., Williams-Jones, A.E., Harlov, D., **2015**. The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO₄, ErPO₄ and YbPO₄) in aqueous solutions from 100 to 250 °C and p sat. *Chemical Geology* 401, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.023>
- Haas, J.R., Shock, E.L., Sassani, D.C., **1995**. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4329–4350. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P)
- Harlavan, Y., Erel, Y., **2002**. The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 837–848. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00806-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00806-7)
- Harlov, D.E., Förster, H.-J., **2004**. Fluid-induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. Part II. Fluorapatite. *American Mineralogist* 88, 1209–1229. <https://doi.org/10.2138/am-2003-8-905>
- Hass, A., Fine, P., **2010**. Sequential Selective Extraction Procedures for the Study of Heavy Metals in Soils, Sediments, and Waste Materials—a Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40, 365–399. <https://doi.org/10.1080/10643380802377992>
- Hatch, G.P., **2012**. Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements* 8, 341–346. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.341>
- Hellman, P.L., Duncan, R.K., **2018**. Evaluating Rare Earth Element Deposits. *ASEG Extended Abstracts 2018*, 1–13. https://doi.org/10.1071/ASEG2018abT4_3E
- Hellmann, R., **1994**. The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 595–611.

- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., Seyeux, A., **2015**. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Mater* 14, 307–311. <https://doi.org/10.1038/nmat4172>
- Hellmann, R., Renders, P.J.N., Gratier, J.-P., Guiguet, R., **2002**. Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solutions Part 1. Deformation behavior and chemistry. The Geochemical Society, Special Publication 25.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., **2012**. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology* 294–295, 203–216. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.002>
- Henderson, P. (Ed.), **1984**. Rare earth element geochemistry, *Developments in geochemistry*. Elsevier, Amsterdam ; New York.
- Hermann, J., **2002**. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical Geology* 192, 289–306. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00222-X)
- Hetherington, C.J., Harlov, D.E., **2008**. Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hidra anorthosite massif, southwestern Norway: Mechanics and fluid chemistry. *American Mineralogist* 93, 806–820. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2635>
- Hirtopanu, P., Andersen, J.C., Fairhurst, R.J., Jakab, G., **2013**. Allanite-(Ce) and its associations, from the Ditrau Alkaline Intrusive Massif, East Carpathians, Romania. *Proceedings of the Romanian Academy B*, 16.
- Holloway, M., **2018**. An experimental study of REE carbonate and fluorocarbonate synthesis as a basis for understanding hydrothermal REE mineralisation. Edinburgh University.
- Horie, K., Hidaka, H., Gauthier-Lafaye, F., **2008**. Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: Durability of immobilization mineral phases for actinides. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, 962–968. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.05.008>
- Hoshino, M., Kimata, M., Shimizu, M., Nishida, N., Fujiwara, T., **2006**. Allanite-(Ce) in granitic rocks from Japan: genetic implications of patterns of REE and Mn enrichment. *The Canadian Mineralogist* 44, 45–62. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.1.45>
- Hoshino, M., Sanematsu, K., Watanabe, Y., **2016**. REE Mineralogy and Resources, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, pp. 129–291. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.006>
- Hu, Z., Haneklaus, S., Sparovek, G., Schnug, E., **2006**. Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37, 1381–1420. <https://doi.org/10.1080/00103620600628680>
- Huang, P., Li, J., Zhang, S., Chen, C., Han, Y., Liu, N., Xiao, Y., Wang, H., Zhang, M., Yu, Q., Liu, Y., Wang, W., **2011**. Effects of lanthanum, cerium, and neodymium on the nuclei and mitochondria of hepatocytes: Accumulation and oxidative damage. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 31, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2010.09.001>
- Ichimura, K., Sanematsu, K., Kon, Y., Takagi, T., Murakami, T., **2020**. REE redistributions during granite weathering: Implications for Ce anomaly as a proxy for paleoredox states. *American Mineralogist* 105, 848–859. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7148>
- Ishihara, S., Hua, R., Hoshino, M., Murakami, H., **2008**. REE Abundance and REE Minerals in Granitic Rocks in the Nanling Range, Jiangxi Province, Southern China, and Generation of the REE-rich Weathered Crust Deposits. *Resource Geology* 58, 355–372. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00070.x>

- Janots, E., Berger, A., Gnos, E., Whitehouse, M., Lewin, E., Pettke, T., **2012**. Constraints on fluid evolution during metamorphism from U–Th–Pb systematics in Alpine hydrothermal monazite. *Chemical Geology* 326–327, 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.014>
- Janots, E., Bernier, F., Brunet, F., Muñoz, M., Trcera, N., Berger, A., Lanson, M., **2015**. Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 153, 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.009>
- Janots, E., Brunet, F., Goffé, B., Poinssot, C., Burchard, M., Cemič, L., **2007**. Thermochemistry of monazite-(La) and dissakisite-(La): implications for monazite and allanite stability in metapelites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0176-2>
- Janots, E., Engi, M., Berger, A., Allaz, J., Schwarz, J.-O., Spandler, C., **2008**. Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite–monazite–xenotime phase relations from 250 to 610 °C. *Journal of Metamorphic Geology* 26, 509–526. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00774.x>
- Janots, E., Grand'Homme, A., Bernet, M., Guillaume, D., Gnos, E., Boiron, M.-C., Rossi, M., Seydoux-Guillaume, A.-M., De Ascensão Guedes, R., **2019**. Geochronological and thermometric evidence of unusually hot fluids in an Alpine fissure of Lauzière granite (Belledonne, Western Alps). *Solid Earth* 10, 211–223. <https://doi.org/10.5194/se-10-211-2019>
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D., Enzweiler, J., **2011**. Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35, 397–429. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x>
- Jochum, K.P., Willbold, M., Raczek, I., Stoll, B., Herwig, K., **2005**. Chemical Characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G Using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 285–302. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00901.x>
- Johnsen, O., Grice, J.D., Gault, R.A., **2001**. The eudialyte group: a review. *GEUS Bulletin* 65–72. <https://doi.org/10.34194/ggub.v190.5174>
- Kalina, M., Klučáková, M., Sedláček, P., **2013**. Utilization of fractional extraction for characterization of the interactions between humic acids and metals. *Geoderma* 207–208, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.031>
- Kalinowski, B.E., Faith-Ell, C., Schweda, P., **1998**. Dissolution kinetics and alteration of epidote in acidic solutions at 25°C. *Chemical Geology* 151, 181–197. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00079-5)
- Kalinowski, B.E., Schweda, P., **1996**. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1–4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 367–385. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00411-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00411-4)
- Kanazawa, Y., Kamitani, M., **2006**. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408–412, 1339–1343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>
- Kawabe, I., Ohta, A., Miura, N., **1999**. Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation. *Geochemical Journal* 33, 181–197.
- Kim, N., Fergusson, J., **1991**. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *The Science of The Total Environment* 105, 191–209. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90341-B](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90341-B)

- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., **1993**. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environmental Science & Technology* 27, 1796–1802.
<https://doi.org/10.1021/es00046a006>
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., **1992**. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chemical Geology* 95, 251–263.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90015-W](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90015-W)
- Köhler, S.J., Harouiya, N., Chairat, C., Oelkers, E.H., **2005**. Experimental studies of REE fractionation during water–mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2. *Chemical Geology* 222, 168–182.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.011>
- Kokh, M., Truche, L., Luais, B., Boiron, M.C., **2017**. An experimental study of REE solubility in carbonate-bearing aqueous solutions under hydrothermal conditions. Presented at the Goldschmidt 2017, Paris, p. 1.
- Kolonin, G.R., Shironosova, G.P., **2007**. REE distribution between fluorite and ore-forming fluid based on results of thermodynamic modeling. *Dokl. Earth Sc.* 414, 661–665.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X0704037X>
- Kontonikas-Charos, A., Ehrig, K., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., **2019**. Crystal chemistry of titanite from the Roxby Downs Granite, South Australia: insights into petrogenesis, subsolidus evolution and hydrothermal alteration. *Contrib Mineral Petrol* 174, 59.
<https://doi.org/10.1007/s00410-019-1594-2>
- Krenn, E., Finger, F., **2007**. Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: Microprobe data and geochronological implications. *Lithos* 95, 130–147.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.07.007>
- Kumar, R.V., Basumatary, A.K., Ghoshal, A.K., Pugazhenthii, G., **2015**. Performance assessment of an analcime-C zeolite–ceramic composite membrane by removal of Cr(VI) from aqueous solution. *RSC Adv.* 5, 6246–6254. <https://doi.org/10.1039/C4RA14527E>
- Kynicky, J., Smith, M.P., Xu, C., **2012**. Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China. *Elements* 8, 361–367. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.361>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., **2014**. Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity. *Chemical Geology* 368, 63–75.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.01.008>
- Land, M., Öhlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., **1999**. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology* 160, 121–138. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00064-9)
- Lang, L.-O., **2000**. Heavy mineral weathering under acidic soil conditions. *Applied Geochemistry* 15, 415–423.
- Laveuf, C., Cornu, S., **2009**. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>
- Le Guen, Y., Renard, F., Hellmann, R., Brosse, E., Collombet, M., Tisserand, D., Gratier, J.-P., **2007**. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high fluids. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 112. <https://doi.org/10.1029/2006JB004637>
- Lee, M.R., Waldron, K.A., Parsons, I., **1995**. Exsolution and alteration microtextures in alkali feldspar phenocrysts from the Shap granite. *Mineral. mag.* 59, 63–78.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1995.59.394.06>
- Leleyter, L., Baraud, F., **2006**. Selectivity and Efficiency of the Acido-soluble Extraction in Sequential Extraction Procedure. *International J. of Soil Science* 1, 168–170.
<https://doi.org/10.3923/ijss.2006.168.170>

- Li, X.-C., Fan, H.-R., Santosh, M., Hu, F.-F., Yang, K.-F., Lan, T.-G., **2013**. Hydrothermal alteration associated with Mesozoic granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit, Jiaodong Gold Province, China. *Ore Geology Reviews* 53, 403–421. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.01.020>
- Li, Y.H.M., Zhao, W.W., Zhou, M.-F., **2017**. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences* 148, 65–95. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.08.004>
- Linnen, R.L., Samson, I.M., Williams-Jones, A.E., Chakhmouradian, A.R., **2014**. Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 543–568. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01124-4>
- Littlejohn, A.L., **1981**. Alteration products of accessory allanite in radioactive granites from the Canadian Shield. *Current Research, Geological Survey of Canada* 81–1B, 253–266.
- Liu, H., Chen, T., Frost, R.L., **2014**. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere* 103, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>
- Liu, H., Pourret, O., Guo, H., Bonhoure, J., **2017**. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. *Applied Geochemistry* 87, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.020>
- Liu, L., Suto, Y., Bignall, G., Yamasaki, N., Hashida, T., **2003**. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Conversion and Management* 44, 1399–1410. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00160-7)
- Lottermoser, B.G., **1990**. Rare-earth element mineralisation within the Mr. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos* 24, 151–167.
- Louis, P., Messaoudene, A., Jrad, H., Abdoul-Hamid, B.A., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., **2020**. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study. *Science of The Total Environment* 742, 140619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>
- Luo, Y.-R., Byrne, R.H., **2004**. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 691–699. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00495-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00495-2)
- Ma, C., Eggleton, R.A., **1999**. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 47, 174–180. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470207>
- Manceau, A., **2000**. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* 300, 289–343. <https://doi.org/10.2475/ajs.300.4.289>
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., **2002**. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49, 341–428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>
- Mariano, A.N., Mariano, A., **2012**. Rare Earth Mining and Exploration in North America. *Elements* 8, 369–376. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.369>
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y., Takenaka, T., **1987**. tetrad effects in nature: opposite types, W and M. *Geochemical Journal* 21, 119–124.
- McDonough, W.F., Sun, S. -s., **1995**. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McLennan, S.M., Ross Taylor, S., **2012**. Geology, Geochemistry and Natural Abundances, in: Scott, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. eibc2004. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2004>
- McLeod, C., Krekeler, Mark., **2017**. Sources of Extraterrestrial Rare Earth Elements: To the Moon and Beyond. *Resources* 6, 40. <https://doi.org/10.3390/resources6030040>

- Meintzer, R.E., Mitchell, R.S., **1988**. The epigenetic alteration of allanite. *The Canadian Mineralogist* 26, 945–955.
- Meunier, A., Velde, B., Griffault, L., **1998**. The reactivity of bentonites: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. *Clay miner.* 33, 187–196.
<https://doi.org/10.1180/000985598545462>
- Mezger, K., Essene, E.J., van der Pluijm, B.A., Halliday, A.N., **1993**. U-Pb geochronology of the Grenville Orogen of Ontario and New York: constraints on ancient crustal tectonics. *Contr. Mineral. and Petrol.* 114, 13–26. <https://doi.org/10.1007/BF00307862>
- Middleton, A.W., Förster, H.-J., Uysal, I.T., Golding, S.D., Rhede, D., **2013**. Accessory phases from the Soultz monzogranite, Soultz-sous-Forêts, France: Implications for titanite destabilisation and differential REE, Y and Th mobility in hydrothermal systems. *Chemical Geology* 335, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.047>
- Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Porto da Silveira, C.L., Linsalata, P., Morse, R., **1992**. Rare-earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* 45, 365–387.
[https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90131-Q](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90131-Q)
- Migdisov, A., Guo, X., Nisbet, H., Xu, H., Williams-Jones, A.E., **2019**. Fractionation of REE, U, and Th in natural ore-forming hydrothermal systems: Thermodynamic modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 128, 305–319. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.032>
- Migdisov, A., Williams-Jones, A.E., Brugger, J., Caporuscio, F.A., **2016**. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology* 439, 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., **2014**. Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids. *Miner Deposita* 49, 987–997.
<https://doi.org/10.1007/s00126-014-0554-z>
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., **2002**. A spectrophotometric study of neodymium(III) complexation in chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4311–4323.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00995-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00995-X)
- Migdisov, Art.A., Williams-Jones, A.E., **2008**. A spectrophotometric study of Nd(III), Sm(III) and Er(III) complexation in sulfate-bearing solutions at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5291–5303. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.002>
- Migdisov, Art.A., Williams-Jones, A.E., Wagner, T., **2009**. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7087–7109.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.023>
- Mitchell, R., Liferovich, R., **2006**. Subsolidus deuteric/hydrothermal alteration of eudialyte in lujavrite from the Pilansberg alkaline complex, South Africa. *Lithos* 91, 352–372.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.025>
- Mitchell, R.S., Redline, G.E., **1980**. Minerals of a Weathered Allanite Pegmatite, Amherst County, Virginia. *Rocks & Minerals* 55, 245–249. <https://doi.org/10.1080/00357529.1980.11764678>
- Moffett, J.W., **1994**. A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 695–703.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90499-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90499-5)
- Moffett, J.W., **1990**. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* 345, 421–423.
<https://doi.org/10.1038/345421a0>
- Moldoveanu, G.A., Papangelakis, V.G., **2016**. An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. *Mineralogical Magazine* 80, 63–76.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.051>

- Möller, P., Bau, M., Dulski, P., Lüders, V., **1998**. REE and yttrium fractionation in fluorite and their bearing on fluorite formation. *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium, Schweizerbart, Stuttgart* 575–592.
- Morad, S., El-Ghali, M.A.K., Caja, M.A., Al-Ramadan, K., Mansurbeg, H., **2009**. Hydrothermal alteration of magmatic titanite: evidence from Proterozoic granitic rocks, southeastern Sweden. *The Canadian Mineralogist* 47, 801–811. <https://doi.org/10.3749/canmin.47.4.801>
- Morgan, J.W., Wandless, G.A., **1980**. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 973–980. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90286-0)
- Morin, J.A., **1977**. Allanite in granitic rocks of the Kenora-Vermilion Bay area, northwestern Ontario. *The Canadian Mineralogist* 15, 297–302.
- Murakami, H., Ishihara, S., **2008**. REE Mineralization of Weathered Crust and Clay Sediment on Granitic Rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and the Southern Jiangxi Province, China. *Resource Geology* 58, 373–401. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00071.x>
- Nagao, S., Tanaka, T., Sakamoto, Y., Senoo, M., **1996**. Sorption of Europium(III)-Humate Complexes onto a Sandy Soil. *Radiochimica Acta* 74, 245–250. <https://doi.org/10.1524/ract.1996.74.special-issue.245>
- Nakada, R., Takahashi, Y., Tanimizu, M., **2013**. Isotopic and speciation study on cerium during its solid–water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.045>
- Nasraoui, M., Toulkeridis, T., Clauer, N., Bilal, E., **2000**. Differentiated hydrothermal and meteoric alterations of the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo) identified by a REE study combined with a sequential acid-leaching experiment. *Chemical Geology* 165, 109–132.
- Negga, H.S., **1984**. Comportement de l'uranium lors des métamorphismes tardi-hercynien et alpin dans les massifs des Aiguilles rouges et de Belledune (Vallorcine, Lauzière). *Alpes occidentales*. Nancy.
- Ngweny, B.T., **1994**. Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: Processes at the fluid/rock interface 58, 2061–2072.
- Nisbet, H., Migdisov, A., Xu, H., Guo, X., van Hinsberg, V., Williams-Jones, A.E., Boukhalfa, H., Roback, R., **2018**. An experimental study of the solubility and speciation of thorium in chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.001>
- Nisbet, H., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., Xu, H., van Hinsberg, V.J., Roback, R., **2019**. Challenging the thorium-immobility paradigm. *Sci Rep* 9, 17035. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53571-x>
- No, S.-G., Park, M.-E., **2019**. Bands of Zircon, Allanite and Magnetite in Paleozoic Alkali Granite in the Chungju Unit, South Korea, and Origin of REE Mineralizations. *Minerals* 9, 566. <https://doi.org/10.3390/min9090566>
- Nordén, M., Ephraïm, J.H., Allard, B., **1994**. The Influence of a Fulvic Acid on the Adsorption of Europium and Strontium by Alumina and Quartz: Effects of pH and Ionic Strength. *Radiochimica Acta* 65. <https://doi.org/10.1524/ract.1994.65.4.265>
- Nziengui, J.J., **1993**. Excès d'argon radiogénique dans les quartz des fissures tectoniques: implications pour la datation des séries métamorphiques. L'exemple de la coupe de la Romanche, Alpes Occidentales françaises. Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- Oelkers, E.H., **2001**. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3703–3719. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00710-4)

- Öhlander, B., Land, M., Ingri, J., Widerlund, A., **1996**. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Applied Geochemistry* 11, 93–99.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00044-5](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00044-5)
- Ohta, A., Kawabe, I., **2001**. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 65, 695–703.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00578-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00578-0)
- Ohta, A., Kawabe, I., **2000**. Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO₃: Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions. *Geochem. J.* 34, 439–454.
<https://doi.org/10.2343/geochemj.34.439>
- Pal, D.C., Chaudhuri, T., McFarlane, C., Mukherjee, A., Sarangi, A.K., **2011**. Mineral Chemistry and In Situ Dating of Allanite, and Geochemistry of Its Host Rocks in the Bagjata Uranium Mine, Singhbhum Shear Zone, India—Implications for the Chemical Evolution of REE Mineralization and Mobilization. *Economic Geology* 106, 1155–1171.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.106.7.1155>
- Pan, Y., Fleet, M.E., **2002**. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48, 13–49.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Pan, Y., Fleet, M.E., MacRae, N.D., **1993**. Late alteration in titanite (CaTiSiO₅): Redistribution and remobilization of rare earth elements and implications for U / Pb and Th / Pb geochronology and nuclear waste disposal. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 57, 355–367.
- Papadopoulos, A., Tzifas, I.T., Tsikos, H., **2019**. The Potential for REE and Associated Critical Metals in Coastal Sand (Placer) Deposits of Greece: A Review. *Minerals* 9, 469.
<https://doi.org/10.3390/min9080469>
- Papoutsas, A.D., Pe-Piper, G., **2013**. The relationship between REE-Y-Nb-Th minerals and the evolution of an A-type granite, Wentworth Pluton, Nova Scotia. *American Mineralogist* 98, 444–462. <https://doi.org/10.2138/am.2013.3972>
- Patterson, C.S., Slocum, G.H., Busey, R.H., Mesmer, R.E., **1982**. Carbonate equilibria in hydrothermal systems: First ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 46, 1653–1663. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90320-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90320-9)
- Paulmann, C., Schmidt, H., Kurtz, R., Bismayer, U., **2000**. Thermal recrystallization of metamict allanite on progressive and isothermal annealing. In: Dix, W., Kracht, T., Krell, U., Materlik, G., Schneider, J.R. (eds) *HASYLAB Annual Report 2000 I* 625–626.
- Pekov, I.V., Chukanov, N.V., Kononkova, N.N., Yakubovich, O.V., Massa, W., Voloshin, A.V., **2009**. Tveitite-(Y) and REE-enriched fluorite from amazonite pegmatites of the Western Kevy, Kola Peninsula, Russia: Genetic crystal chemistry of natural Ca,REE-fluorides. *Geol. Ore Deposits* 51, 595–607. <https://doi.org/10.1134/S1075701509070083>
- Perelomov, L.V., Perelomova, I.V., Yoshida, S., **2009**. Forms of rare earth elements' sorption by quartz and goethite in the presence of bacteria *Rhodopseudomonas palustris*. *Eurasian Soil Science* 42, 1454–1460. <https://doi.org/10.1134/S1064229309130055>
- Perrat, E., Parant, M., Py, J.-S., Rosin, C., Cossu-Leguille, C., **2017**. Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environ Sci Pollut Res* 24, 12405–12415.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-8869-9>
- Perry, E.P., Gysi, A.P., **2018**. Rare Earth Elements in Mineral Deposits: Speciation in Hydrothermal Fluids and Partitioning in Calcite. *Geofluids* 2018, 1–19.
<https://doi.org/10.1155/2018/5382480>
- Peterson, R.C., MacFarlane, D.B., **1993**. The Rare-Earth-Element Chemistry Of Allanite From The Greenville Province. *Canadian Mineralogist* 31, 159–166.

- Petrík, I., Broska, I., Lipka, J., Šiman, P., **1995**. Granitoid Allanite-(Ce): substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica* 46, 79–94.
- Pettke, T., Oberli, F., Audétat, A., Wiechert, U., Harris, C.R., Heinrich, C.A., **2011**. Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 475–492. <https://doi.org/10.1039/C0JA00140F>
- Poitrasson, F., **2002**. In situ investigations of allanite hydrothermal alteration: examples from calc-alkaline and anorogenic granites of Corsica (southeast France). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142, 485–500. <https://doi.org/10.1007/s004100100303>
- Poitrasson, F., Oelkers, E., Schott, J., Montel, J.-M., **2004**. Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2207–2221. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.010>
- Polak, A., Elsworth, D., Yasuhara, H., Grader, A.S., Halleck, P.M., **2003**. Permeability reduction of a natural fracture under net dissolution by hydrothermal fluids. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2003GL017575. <https://doi.org/10.1029/2003GL017575>
- Pollard, P.J., **2006**. An intrusion-related origin for Cu–Au mineralization in iron oxide–copper–gold (IOCG) provinces. *Miner Deposita* 41, 179–187. <https://doi.org/10.1007/s00126-006-0054-x>
- Pourret, O., Davranche, M., **2013**. Rare earth element sorption onto hydrous manganese oxide: A modeling study. *Journal of Colloid and Interface Science* 395, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.054>
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., **2008**. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. *Chemical Geology* 251, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.002>
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., **2007**. Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science* 305, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.020>
- Pourtier, E., Devidal, J.-L., Gibert, F., **2010**. Solubility measurements of synthetic neodymium monazite as a function of temperature at 2kbars, and aqueous neodymium speciation in equilibrium with monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1872–1891. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.023>
- Price, J.R., Velbel, M.A., Patino, L.C., **2005**. Allanite and epidote weathering at the Coweeta Hydrologic Laboratory, western North Carolina, U.S.A. *American Mineralogist* 90, 101–114. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1444>
- Price, J.R., Wilton, D.H.C., Tubrett, M.N., Schneiderman, J.S., Fan, X., Peresolak, K., **2015**. Predicting radioactive accessory mineral dissolution during chemical weathering: The radiation dose at the solubility threshold for epidote-group detrital grains from the Yangtze River delta, China. *Chemical Geology* 393–394, 93–111. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.022>
- Putnis, A., **2009**. Mineral Replacement Reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 87–124. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3>
- Putnis, A., **2002**. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine* 66, 689–708.
- Putnis, A., Putnis, C.V., **2007**. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *Journal of Solid State Chemistry* 180, 1783–1786. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.023>

- Que, M., Allen, A.R., **1996**. Sericitization of plagioclase in the Rosses Granite Complex, Co. Donegal, Ireland. *Mineral. mag.* 60, 927–936. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.403.07>
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., **2006a**. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of pH and ionic strength. *Marine Chemistry* 99, 128–150. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.05.011>
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., **2006b**. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of solution complexation with carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4151–4165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.014>
- Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J.-I., Beck, H.P., **1998**. Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 208, 153–161. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5788>
- Rabung, T., Stumpf, T., Geckeis, H., Klenze, R., Kim, J.I., **2000**. Sorption of Am(III) and Eu(III) onto γ -alumina: experiment and modelling. *Radiochimica Acta* 88. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.711>
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., **2006**. Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite–solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.003>
- Rai, D., Felmy, A.R., Moore, D.A., Mason, M.J., **1994**. The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrated Oxides in Concentrated NaHCO₃ and Na₂CO₃ Solutions. *MRS Proc.* 353, 1143. <https://doi.org/10.1557/PROC-353-1143>
- Ram, R., Becker, M., Brugger, J., Etschmann, B., Burcher-Jones, C., Howard, D., Kooyman, P.J., Petersen, J., **2019**. Characterisation of a rare earth element- and zirconium-bearing ion-adsorption clay deposit in Madagascar. *Chemical Geology* 522, 93–107. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.011>
- Rankin, P.C., Childs, C.W., **1976**. Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chemical Geology* 18, 55–64. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(76\)90061-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(76)90061-9)
- Richard, J., Doan, M.-L., Gratier, J.-P., Renard, F., **2015**. Microstructures Induced in Porous Limestone by Dynamic Loading, and Fracture Healing: An Experimental Approach. *Pure Appl. Geophys.* 172, 1269–1290. <https://doi.org/10.1007/s00024-014-0958-9>
- Rigopoulos, I., Tsikouras, B., Pomonis, P., Hatzipanagiotou, K., **2013**. Petrographic Investigation of Microcrack Initiation in Mafic Ophiolitic Rocks Under Uniaxial Compression. *Rock Mech Rock Eng* 46, 1061–1072. <https://doi.org/10.1007/s00603-012-0310-6>
- Rimsait, J., **1982**. The leaching of radionuclides and other ions during alteration and replacement of accessory minerals in radioactive rock. *Geological Survey of Canada* 81–1B, 253–266.
- Rimstidt, J.D., Balog, A., Webb, J., **1998**. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1851–1863. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00125-2)
- Rizzo, A., Goel, S., Luisa Grilli, M., Iglesias, R., Jaworska, L., Lapkovskis, V., Novak, P., Postolnyi, B.O., Valerini, D., **2020**. The Critical Raw Materials in Cutting Tools for Machining Applications: A Review. *Materials* 13, 1377. <https://doi.org/10.3390/ma13061377>
- Rose, N.M., **1991**. Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3273–3286. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90488-Q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90488-Q)
- Roskill, **2019**. Rare Earths - Outlook to 2030, 20th Edition.
- Ruellan, A., Delétang, J., **1967**. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, O.R.S.T.O.M. ed, Initiations-Documentations-Techniques.

- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., **2012**. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology* 40, 947–950. <https://doi.org/10.1130/G33339.1>
- Sajid, M., Coggan, J., Arif, M., Andersen, J., Rollinson, G., **2016**. Petrographic features as an effective indicator for the variation in strength of granites. *Engineering Geology* 202, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.01.001>
- Sakurai, K., Wakita, H., Kato, A., Nagashima, K., **1969**. Chemical Studies of Minerals Containing Rarer Elements from the Far East. LXIII. Bastnaesite from Karasugawa, Fukushima Prefecture, Japan. *BCSJ* 42, 2725–2728. <https://doi.org/10.1246/bcsj.42.2725>
- Salvi, S., Williams-Jones, A.E., **1990**. The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at Strange Lake, Quebec/Labrador: Evidence from fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2403–2418. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90228-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90228-D)
- Sandino, A., Bruno, J., **1998**. The solubility of (UO₂), (PO₄)₃ and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 11.
- Sanematsu, K., Ejima, T., Kon, Y., Manaka, T., Zaw, K., Morita, S., Seo, Y., **2016**. Fractionation of rare-earth elements during magmatic differentiation and weathering of calc-alkaline granites in southern Myanmar. *Mineralogical Magazine* 80, 77–102. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.053>
- Sanematsu K., Kon Y., **2013**. Geochemical characteristics determined by multiple extraction from ion-adsorption type REE ores in Dingnan County of Jiangxi Province, South China. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* 64, 18. <https://doi.org/10.9795/bullgsj.64.313>
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., **2015**. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences* 111, 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.05.018>
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., Watanabe, K., Watanabe, Y., **2013**. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. *Mineralium Deposita* 48, 437–451. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0380-5>
- Sanematsu, K., Moriyama, T., Sotouky, L., Watanabe, Y., **2011**. Mobility of Rare Earth Elements in Basalt-Derived Laterite at the Bolaven Plateau, Southern Laos: Mobility of rare earth elements in laterite. *Resource Geology* 61, 140–158. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2011.00155.x>
- Sanematsu, K., Murakami, H., Watanabe, Y., Duangsurigna, S., Siphandone, V., **2009**. Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 60, 527–558. <https://doi.org/10.9795/bullgsj.60.527>
- Sanematsu, K., Watanabe, Y., **2016**. Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits, in: *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits, Reviews in Economic Geology*. USA.
- Savage, D., Bateman, K., Richards, H.G., **1992**. Granite-water interactions in a flow-through experimental system with applications to the Hot Dry Rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, U.K. *Applied Geochemistry* 7, 223–241. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90039-6)
- Savage, D., Batemana, K., Milodowskia, A.E., Hughesb, C.R., **1993**. An experimental evaluation of the reaction of granite with streamwater, seawater and NaCl solutions at 200°C. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 57, 25.

- Savage, D., Cave, M.R., Milodowski, A.E., George, I., **1987**. Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid: an example from the Carnmenellis Granite, United Kingdom. *Contr. Mineral. and Petrol.* 96, 391–405. <https://doi.org/10.1007/BF00371257>
- Schijf, J., Marshall, K.S., **2011**. YREE sorption on hydrous ferric oxide in 0.5M NaCl solutions: A model extension. *Marine Chemistry* 123, 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.09.003>
- Schönenberger, J., Köhler, J., Markl, G., **2008**. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland. *Chemical Geology* 247, 16–35.
- Schwinn, G., Markl, G., **2005**. REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology* 216, 225–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.012>
- Seward, T.M., Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., **2014**. The Chemistry of Metal Transport and Deposition by Ore-Forming Hydrothermal Fluids, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 29–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01102-5>
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Bingen, B., Paquette, J.-L., Bosse, V., **2015**. Nanoscale evidence for uranium mobility in zircon and the discordance of U–Pb chronometers. *Earth and Planetary Science Letters* 409, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.044>
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Montel, J.-M., Bingen, B., Bosse, V., de Parseval, P., Paquette, J.-L., Janots, E., Wirth, R., **2012**. Low-temperature alteration of monazite: Fluid mediated coupled dissolution–precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U–Pb and Th–Pb chronometers. *Chemical Geology* 330–331, 140–158. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.031>
- Shannon, R.D., **1976**. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sholkovitz, E.R., **1989**. Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements. *Chemical Geology* 77, 47–51. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90014-4)
- Sibson, R.H., **1986**. Brecciation processes in fault zones: Inferences from earthquake rupturing. *PAGEOPH* 124, 159–175. <https://doi.org/10.1007/BF00875724>
- Smith, M.P., Henderson, P., Jeffries, T., **2002**. The formation and alteration of allanite in skarn from the Beinn an Dubhaich granite aureole, Skye. *European Journal of Mineralogy* 14, 471–486. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0471>
- Smith, M.P., Henderson, P., Peishan, Z., **1999**. Reaction relationships in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit Inner Mongolia, China: implications for the relative stability of rare-earth element phosphates and fluorocarbonates. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 134, 294–310.
- Smith, Y., Kumar, P., McLennan, J., **2017**. On the Extraction of Rare Earth Elements from Geothermal Brines. *Resources* 6, 39. <https://doi.org/10.3390/resources6030039>
- Sonney, R., Mountain, B.W., **2013**. Experimental simulation of greywacke–fluid interaction under geothermal conditions. *Geothermics* 47, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2012.11.003>
- Sposito, G., **2008**. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, USA.
- Stathi, P., Deligiannakis, Y., **2010**. Humic acid-inspired hybrid materials as heavy metal absorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 351, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.023>
- Stipp, S.L.S., Christensen, J.T., Lakshtanov, L.Z., Baker, J.A., Waight, T.E., **2006**. Rare Earth element (REE) incorporation in natural calcite: Upper limits for actinide uptake in a secondary phase. *Radiochimica Acta* 94. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.523>

- Struyk, Z., Sposito, G., **2001**. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* 102, 329–346. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4)
- Tai, C.Y., Chang, M.-C., Wu, C.-K., Lin, Y.-C., **2006**. Interpretation of calcite growth data using the two-step crystal growth model. *Chemical Engineering Science* 61, 5346–5354. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.03.047>
- Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M.A., Usui, A., **2007**. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 984–1008. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.016>
- Takahashi, Y., Shimizu, H., Usui, A., Kagi, H., Nomura, M., **2000**. Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorption near-edge structure (XANES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2929–2935. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00403-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00403-8)
- Takaya, Y., Yasukawa, K., Kawasaki, T., Fujinaga, K., Ohta, J., Usui, Y., Nakamura, K., Kimura, J.-I., Chang, Q., Hamada, M., Dodbiba, G., Nozaki, T., Iijima, K., Morisawa, T., Kuwahara, T., Ishida, Y., Ichimura, T., Kitazume, M., Fujita, T., Kato, Y., **2018**. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports* 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-5>
- Tang, J., Johannesson, K.H., **2010**. Rare earth elements adsorption onto Carrizo sand: Influence of strong solution complexation. *Chemical Geology* 279, 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.10.011>
- Tchoubar, C., **1965**. Formation de la kaolinite à partir d'albite altérée par l'eau à 200° C. Étude en microscopie et diffraction électroniques. *bulmi* 88, 483–518. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1965.5880>
- Tilley, D.B., Eggleton, R.A., **2005**. Titanite Low-Temperature Alteration and Ti Mobility. *Clays Clay Miner.* 53, 100–107. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530110>
- Toyama, K., Terakado, Y., **2014**. Experimental study of rare earth element partitioning between calcite and sodium chloride solution at room temperature and pressure. *Geochem. J.* 48, 463–477. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0322>
- Tuduri, J., Lefebvre, G., Charles, N., Naby, Z., Gaillard, F., Pourret, O., **2020**. Lumière sur la géologie des terres rares, pourquoi tant d'attraits ? *Géologues : revue de l'Union française des géologues, Société géologique de France* 12.
- Turlin, F., André-Mayer, A.-S., Moukhsil, A., Vanderhaeghe, O., Gervais, F., Solgadi, F., Groulier, P.-A., Poujol, M., **2017**. Unusual LREE-rich, peraluminous, monazite- or allanite-bearing pegmatitic granite in the central Grenville Province, Québec. *Ore Geology Reviews* 89, 627–667. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.019>
- Uher, P., Ondrejka, M., Bačík, P., Broska, I., Konečný, P., **2015**. Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 236–237, 212–225. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.09.005>
- van Hinsberg, V.J., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., **2010**. Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning. *Geology* 38, 847–850. <https://doi.org/10.1130/G31112.1>
- Varshini, C.J.S., Das, N., **2014**. Relevant approach to assess the performance of biowaste materials for the recovery of lanthanum (III) from aqueous medium. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 5, 88–94.
- Vermeire, M.-L., Cornu, S., Fekiacova, Z., Detienne, M., Delvaux, B., Cornélis, J.-T., **2016**. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. *Chemical Geology* 446, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.008>

- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., **2004**. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry* 19, 1339–1354. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.016>
- Verplanck, P.L., Van Gosen, B.S., Seal, R.R., McCafferty, A.E., **2014**. A Deposit Model for Carbonatite and Peralkaline Intrusion-Related Rare Earth Element Deposits (No. 2010-5070-J), Scientific Investigations Report. U.S. Geological Survey.
- Violante, A., **1993**. Formation Mechanism of Aluminum Hydroxide Polymorphs. *Clays and Clay Minerals* 41, 590–597. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410509>
- Voigt, M., Mavromatis, V., Oelkers, E.H., **2017**. The experimental determination of REE partition coefficients in the water-calcite system. *Chemical Geology* 462, 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.024>
- Wall, F., **2014**. Rare earth elements, in: Gunn, G. (Ed.), *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Oxford, pp. 312–339. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch13>
- Watanabe, Y., Kon, Y., Echigo, T., Kamei, A., **2017**. Differential Fractionation of Rare Earth Elements in Oxidized and Reduced Granitic Rocks: Implication for Heavy Rare Earth Enriched Ion Adsorption Mineralization: Differential fractionation of REEs in granites. *Resource Geology* 67, 35–52. <https://doi.org/10.1111/rge.12119>
- Watson, T.L., **1917**. Weathering of Allanite *Bulletin Of The Geological Society Of America*, 463–500.
- Whitney, D.L., Evans, B.W., **2010**. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95, 185–187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
- Wild, B., Daval, D., Guyot, F., Knauss, K.G., Pollet-Villard, M., Imfeld, G., **2016**. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology* 442, 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.035>
- Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., Samson, I.M., **2012**. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements - a Tale of “Ceria” and “Yttria.” *Elements* 8, 355–360. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.355>
- Williams-Jones, A.E., Wood, S.A., **1992**. A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 725–738. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90093-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90093-X)
- Wing, B.A., Ferry, J.M., Harrison, T.M., **2003**. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 228–250. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0446-1>
- Wood, S.A., **1990**. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. *Chemical Geology* 82, 159–186.
- Wood, S.A., Ricketts, A., **2000**. Allanite-(Ce) from the Eocene Casto Granite: response to hydrothermal alteration. *The Canadian Mineralogist* 38, 81–100. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.1.81>
- Wright, M.T., Parker, D.R., Amrhein, C., **2003**. Critical Evaluation of the Ability of Sequential Extraction Procedures To Quantify Discrete Forms of Selenium in Sediments and Soils. *Environmental Science & Technology* 37, 4709–4716. <https://doi.org/10.1021/es0342650>
- Wu, C., Dianhao, H., Zhongxun, G., **1990**. REE Geochemistry in the Weathered Crust of Granites, Longnan Area, Jiangxi Province: REE Geochemistry in Weathered Crust. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 3, 193–209. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.1990.mp3002006.x>
- Xie, L., Wang, R.-C., Chen, J., Zhu, J.-C., **2010**. Mineralogical evidence for magmatic and hydrothermal processes in the Qitianling oxidized tin-bearing granite (Hunan, South China): EMP and (MC)-LA-ICPMS investigations of three types of titanite. *Chemical Geology* 276, 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.05.020>

- Xu, C., Taylor, R.N., Li, W., Kynicky, J., Chakhmouradian, A.R., Song, W., **2012**. Comparison of fluorite geochemistry from REE deposits in the Panxi region and Bayan Obo, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 57, 76–89. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.06.007>
- Xue, S., **2020**. The formation of the giant Huayangchuan U-Nb deposit associated with carbonatite in the Qingling Orogenic Belt. *Ore Geology Reviews* 16.
- Yang, M., Liang, X., Ma, L., Huang, J., He, H., Zhu, J., **2019**. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chemical Geology* 525, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024>
- Yasuhara, H., Elsworth, D., Polak, A., **2004**. Evolution of permeability in a natural fracture: Significant role of pressure solution. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 109. <https://doi.org/10.1029/2003JB002663>
- Yasuhara, H., Kinoshita, N., Ohfuji, H., Lee, D.S., Nakashima, S., Kishida, K., **2011**. Temporal alteration of fracture permeability in granite under hydrothermal conditions and its interpretation by coupled chemo-mechanical model. *Applied Geochemistry* 26, 2074–2088. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.005>
- Yates, L.M., Von Wandruszka, R., **1999**. Decontamination of Polluted Water by Treatment with a Crude Humic Acid Blend. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2076–2080. <https://doi.org/10.1021/es980408k>
- Yu, C., Drake, H., Mathurin, F.A., Åström, M.E., **2017**. Cerium sequestration and accumulation in fractured crystalline bedrock: The role of Mn-Fe (hydr-)oxides and clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 199, 370–389. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.044>

ANNEXES

Annexe A

Tableau A.1. Liste des minéraux et leur formule chimique fréquemment rencontrés dans cette étude.

Silicates		Phosphates	
<i>Sorosilicates</i>		Monazite	REEPO ₄
Allanite	CaREEAl ₂ Fe ²⁺ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	Xénotime	HREEPO ₄
Ferriallanite	CaREEFe ³⁺ AlFe ²⁺ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)
Epidote	Ca ₂ (Fe,Al)Al ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	Rhabdophane (groupe)	(LREE)PO ₄ •(H ₂ O)
Clinozoïsite	Ca ₂ AlAl ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	Florencite	(LREE)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
<i>Phyllosilicates</i>		Halites	
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fluorite	CaF ₂
Halloysite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Halite	NaCl
Biotite	K(Mg,Fe ²⁺) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	Sulfates	
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	Anhydrite	CaSO ₄
Chlorite (groupe)	(Fe,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Oxydes	
Saponite	(Ca,Na) _{0,3} (Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ • ₄ (H ₂ O)	Quartz	SiO ₂
<i>Néossilicates</i>		Hématite	Fe ₂ O ₃
Titanite	CaTiSiO ₅	Goethite	Fe ³⁺ O(OH)
Zircon	ZrSiO ₄	Magnétite	Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄
Thorite	ThSiO ₄	Ilménite	Fe ²⁺ TiO ₃
<i>Tectosilicates</i>		Birnessite	δ-MnO ₂
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	Cérianite	Ce ⁴⁺ O ₂
Microcline	KAlSi ₃ O ₈	Gibbsite	Al(OH) ₃
Analcime	NaAlSi ₂ O ₆ •(H ₂ O)	Boehmite	γ-AlO(OH)
Carbonates			
Bastnäsite	REECO ₃ F		
Synchysite	CaREE(CO ₃) ₂ F		
Parisite	CaREE ₂ (CO ₃) ₃ F ₂		
Burbankite	(Na,Ca) ₃ (Sr,Ba,REE) ₃ (CO ₃) ₅		
Calcite	CaCO ₃		

Annexe B

L'ensemble des résultats des analyses EPMA et LA-ICP-MS du chapitre 4 est présenté dans les pages suivantes.

Tableau B.1. Analyses EPMA de l'allanite (AO2). En wt%.

Ech. point	AO2 - grain 6 (initial, avant broyage et décarbonatation)										AO2 - grain 7 (initial, avant broyage et décarbonatation)										AO2 - grain 8 (initial, avant broyage et décarbonatation)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12	1	3	4	5	6	7	8	9	10	12
SiO ₂	32.98	32.82	32.95	33.75	33.73	33.45	33.16	33.91	33.35	33.97	33.70	33.33	33.08	33.20	33.50	32.89	33.76	34.12	33.12	33.51	33.15	33.36	32.83	33.39	33.51	34.11	33.29	34.08	33.62	33.72
TiO ₂	0.66	0.66	0.68	0.54	0.54	0.55	0.59	0.60	0.63	0.55	0.59	0.58	0.59	0.56	0.59	0.61	0.57	0.61	0.63	0.62	0.54	0.55	0.56	0.63	0.55	0.56	0.47	0.61	0.60	0.54
Al ₂ O ₃	13.61	13.50	13.73	14.54	14.17	13.89	13.93	14.67	14.34	14.86	14.39	14.25	13.68	13.68	14.14	13.42	14.69	14.93	13.61	14.20	13.78	14.05	13.32	13.89	13.81	14.21	14.14	14.54	14.26	13.55
FeO	12.05	11.97	12.24	12.28	12.45	11.46	11.88	11.59	10.92	11.44	12.06	11.48	12.13	11.94	11.24	11.37	11.15	12.21	11.67	11.85	11.63	11.70	11.58	12.15	11.96	12.99	11.00	12.98	11.40	12.16
Fe ₂ O ₃	4.20	4.09	3.73	3.15	3.50	4.39	4.13	4.28	3.57	3.64	3.37	4.59	4.50	4.16	4.20	4.74	4.28	2.46	4.26	4.21	4.98	4.59	5.23	4.05	4.37	2.03	5.53	1.82	3.61	3.50
MnO	0.45	0.47	0.46	0.42	0.50	0.46	0.45	0.44	0.44	0.42	0.45	0.47	0.44	0.44	0.47	0.45	0.39	0.38	0.46	0.41	0.45	0.46	0.45	0.47	0.43	0.46	0.43	0.44	0.41	0.45
MgO	0.68	0.67	0.66	0.70	0.59	0.70	0.65	0.53	0.85	0.66	0.63	0.54	0.59	0.65	0.75	0.74	0.64	0.69	0.72	0.57	0.61	0.54	0.64	0.59	0.61	0.70	0.63	0.65	0.66	0.82
CaO	10.11	10.03	10.02	10.45	10.39	10.62	10.30	11.07	11.18	11.29	10.59	10.83	10.20	10.42	10.75	10.87	11.35	11.07	10.39	10.75	10.42	10.61	10.38	10.43	10.53	10.20	10.86	10.41	10.91	10.41
SrO	0.34	0.30	0.30	0.24	0.46	0.49	0.45	0.64	0.18	0.16	0.48	0.44	0.35	0.39	0.43	-	0.17	-	0.37	0.49	0.42	0.55	0.35	0.30	0.29	0.25	0.40	0.24	0.16	-
La ₂ O ₃	8.56	8.48	8.49	8.26	8.25	8.19	8.10	7.36	7.24	7.55	7.92	7.81	8.30	8.14	7.91	8.36	7.79	7.91	8.23	8.07	8.20	8.04	8.40	8.09	8.17	8.18	7.57	8.10	7.69	8.40
Ce ₂ O ₃	10.91	10.96	10.93	10.86	10.55	10.34	10.78	9.55	9.36	9.81	10.09	10.35	10.67	10.70	10.26	10.81	9.92	9.88	10.57	10.19	10.77	10.48	10.81	10.83	10.74	10.83	10.29	10.27	10.10	10.84
Pr ₂ O ₃	0.62	0.65	0.72	0.69	0.74	0.69	0.74	0.60	0.47	0.54	0.61	0.67	0.68	0.71	0.56	0.59	0.59	0.59	0.86	0.66	0.70	0.68	0.71	0.69	0.68	0.68	0.68	0.67	0.67	0.67
Nd ₂ O ₃	1.67	1.68	1.65	1.55	1.42	1.51	1.77	1.53	1.31	1.47	1.47	1.52	1.55	1.57	1.51	1.60	1.49	1.52	1.56	1.43	1.48	1.44	1.46	1.64	1.63	1.63	1.52	1.50	1.50	1.66
ThO ₂	0.58	0.49	0.57	0.48	0.62	0.56	0.53	0.52	0.49	0.37	0.64	0.51	0.55	0.56	0.54	0.56	0.36	0.47	0.62	0.56	0.57	0.56	0.57	0.51	0.47	0.50	0.45	0.55	0.41	0.45
UO ₂	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	0.06	-	-	0.08	-	-	0.06	-	0.06	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.17	0.19	0.17	0.17	0.15	0.21	0.16	0.18	0.16	0.20	0.18	0.17	0.18	0.15	0.21	0.11	0.19	0.17	0.17	0.17	0.19	0.17	0.15	0.17	0.19	0.18	0.20	0.16	0.26	0.21
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Total	97.59	96.95	97.29	98.05	98.05	97.57	97.63	97.47	94.51	96.98	97.17	97.53	97.57	97.25	97.30	97.18	97.35	97.09	97.34	97.74	97.89	97.79	97.44	97.82	97.94	97.52	97.47	97.02	96.27	97.37
ΣREY	21.76	21.77	21.79	21.35	20.96	20.74	21.39	19.04	18.38	19.37	20.09	20.35	21.20	21.11	20.39	21.36	19.79	19.90	21.23	20.34	21.15	20.63	21.37	21.25	21.22	21.33	20.06	20.55	19.97	21.56
Ce/Ce*	1.15	1.13	1.07	1.10	1.03	1.05	1.07	1.10	1.23	1.17	1.11	1.10	1.09	1.08	1.18	1.18	1.12	1.10	0.96	1.07	1.09	1.09	1.07	1.11	1.11	1.11	1.10	1.06	1.07	1.11

Total corrigé des concentrations en F ; n.a. non analysé ; les valeurs sous les deuils de détection sont marquée d'un - .

Tableau B.1. Suite

Ech. point	AO2 - grain 9 (initial, avant broyage et décarbonatation)												AO2DK (initial, après broyage et décarbonatation)																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27	28				
SiO₂	32.09	33.26	33.09	33.65	32.70	33.99	33.65	34.30	33.50	33.34	33.84	34.05	33.34	33.55	34.18	34.46	34.12	33.48	32.86	34.27	33.80	33.84	34.57	34.73	33.67	34.57	33.46	34.25	33.70	33.58	33.52	33.04	33.19	33.57	33.17	33.33	33.17	33.41	33.66				
TiO₂	0.71	0.59	0.70	0.71	0.54	0.70	0.62	0.60	0.67	0.59	0.63	0.60	0.60	0.57	0.56	0.59	0.64	0.69	0.59	0.53	0.63	0.51	0.61	0.61	0.59	0.70	0.55	0.58	0.61	0.60	0.62	0.56	0.59	0.64	0.53	0.60	0.57	0.57	0.52				
Al₂O₃	13.07	14.26	13.25	13.79	14.05	13.96	13.92	14.75	13.51	13.82	14.15	14.63	14.50	14.06	14.69	15.09	14.70	14.14	14.12	14.54	14.23	14.41	14.74	15.30	14.02	14.22	14.29	14.60	14.12	14.33	14.04	14.37	13.85	14.19	13.68	13.97	14.01	14.25	14.37				
FeO	12.04	12.14	12.65	13.50	11.80	13.10	12.32	11.59	12.96	11.68	12.20	12.83	12.28	12.15	11.88	12.28	12.26	12.20	11.43	12.68	11.62	11.86	12.81	12.30	12.39	12.69	11.33	13.14	12.74	12.05	11.20	10.78	11.67	10.75	11.50	11.09	10.73	11.19	11.51				
Fe₂O₃	3.69	3.12	3.97	1.12	3.51	2.37	4.06	3.84	2.97	4.74	3.95	2.42	2.72	3.50	3.69	2.31	2.90	3.52	3.92	2.88	3.60	4.36	2.04	2.46	3.86	1.98	4.84	1.60	2.17	3.97	3.23	5.26	4.54	5.22	4.84	4.74	5.46	4.81	4.19				
MnO	0.47	0.47	0.45	0.48	0.47	0.45	0.47	0.46	0.50	0.48	0.45	0.41	0.49	0.45	0.40	0.39	0.41	0.44	0.45	0.43	0.44	0.46	0.36	0.38	0.44	0.44	0.42	0.46	0.44	0.46	0.50	0.42	0.46	0.39	0.44	0.41	0.41	0.45	0.39				
MgO	0.70	0.57	0.66	0.87	0.56	0.78	0.57	0.66	0.65	0.71	0.62	0.62	0.54	0.53	0.61	0.70	0.73	0.79	0.54	0.73	0.65	0.60	0.75	0.69	0.74	0.68	0.63	0.64	0.63	0.50	0.75	0.66	0.63	0.68	0.64	0.66	0.65	0.56	0.69				
CaO	9.58	10.37	9.82	9.67	10.33	10.10	10.44	11.26	9.82	10.80	10.66	10.44	10.42	10.59	11.07	10.99	10.91	10.24	10.57	10.47	11.73	10.82	10.82	11.26	10.31	10.97	10.90	10.36	10.19	10.57	11.03	10.96	10.51	11.22	10.50	11.14	10.85	11.10	10.86				
SrO	0.23	0.48	0.30	-	0.42	0.16	0.41	0.27	0.39	0.12	0.40	0.39	0.50	0.48	0.27	0.18	-	0.57	0.57	0.36	-	0.41	-	-	0.37	0.21	0.35	0.22	0.23	0.49	0.09	0.40	0.34	0.18	0.40	0.19	0.37	0.50	0.14				
La₂O₃	9.03	7.87	8.45	8.95	8.15	8.38	7.76	7.52	8.59	8.08	7.97	7.97	7.89	8.08	7.62	7.85	7.90	7.13	7.57	7.86	7.86	7.72	8.04	7.78	7.91	7.45	8.04	8.17	8.08	7.88	7.86	7.84	8.40	7.72	8.00	7.95	7.84	7.11	7.69				
Ce₂O₃	11.46	10.07	11.01	11.53	10.12	10.78	10.87	9.88	11.09	10.59	10.43	10.28	10.04	10.01	10.28	9.90	10.07	9.30	9.76	10.12	10.05	10.25	10.28	9.97	10.19	9.16	10.40	10.41	10.66	9.99	9.84	10.04	10.59	9.88	10.41	9.86	10.29	9.48	10.62				
Pr₂O₃	0.66	0.63	0.67	0.82	0.59	0.85	0.69	0.55	0.67	0.72	0.63	0.61	0.56	0.87	0.72	0.55	0.65	0.56	0.72	0.68	0.78	0.77	0.73	0.71	0.66	0.62	0.69	0.66	0.76	0.63	0.71	0.79	0.65	0.46	0.63	0.69	0.66	0.74	0.72				
Nd₂O₃	1.57	1.52	1.69	1.72	1.51	1.65	1.85	1.47	1.75	1.46	1.53	1.54	1.51	1.43	1.51	1.50	1.45	1.40	1.45	1.58	1.54	1.51	1.54	1.52	1.41	1.39	1.58	1.74	1.68	1.41	1.46	1.44	1.47	1.62	1.50	1.46	1.61	1.64	1.68				
ThO₂	0.58	0.58	0.60	0.61	0.57	0.59	0.53	0.41	0.64	0.62	0.48	0.54	0.61	0.56	0.45	0.47	0.43	0.79	0.60	0.51	0.68	0.55	0.42	0.37	0.54	0.59	0.48	0.50	0.53	0.60	0.54	0.49	0.59	0.38	0.60	0.43	0.46	0.44	0.45				
UO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	0.07	-	0.07	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Na₂O	0.17	0.16	0.18	0.14	0.13	0.17	0.17	0.21	0.18	0.13	0.16	0.15	0.15	0.17	0.21	0.20	0.17	0.17	0.18	0.18	0.04	0.17	0.18	0.19	0.15	0.20	0.18	0.17	0.20	0.19	0.24	0.18	0.18	0.27	0.21	0.18	0.26	0.16	0.22				
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	0.17	-	0.19	-	-	-
Total	96.04	96.08	97.49	97.56	95.43	98.03	98.46	97.76	97.89	97.96	98.10	97.61	96.19	96.99	98.19	97.46	97.32	95.43	95.33	97.88	97.65	98.23	97.90	98.28	97.24	95.87	98.14	97.49	96.74	97.32	95.70	97.24	97.65	97.27	97.05	96.81	97.34	96.41	97.70				
ΣREY	22.71	20.09	21.82	23.02	20.36	21.66	21.31	19.41	22.10	20.86	20.55	20.52	20.00	20.39	20.12	19.81	20.06	18.39	19.50	20.24	20.23	20.24	20.60	19.99	20.17	18.62	20.70	20.98	21.19	19.90	19.88	20.12	21.10	19.67	20.54	19.96	20.39	18.98	20.71				
Ce/Ce*	1.14	1.10	1.12	1.03	1.12	0.98	1.14	1.18	1.12	1.06	1.13	1.13	1.16	0.91	1.06	1.15	1.08	1.12	1.01	1.06	0.98	1.02	1.03	1.03	1.08	1.03	1.07	1.08	1.04	1.08	1.01	0.98	1.10	1.27	1.12	1.02	1.10	1.00	1.09				

Total corrigé des concentrations en F ; n.a. non analysé ; les valeurs sous les deuils de détection sont marquée d'un - .

Tableau B.1. Suite

Ech.	B1015										B1120										B1180														
	point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO₂	33.7 9	33.5 9	33.6 4	33.5 3	33.8 4	33.6 9	34.6 6	33.4 2	33.7 8	33.5 7	34.5 7	33.7 0	33.3 6	32.6 0	33.0 3	33.6 8	32.9 4	33.7 5	32.9 6	31.8 6	33.2 0	33.6 7	33.7 0	32.9 2	32.3 9	34.1 9	32.3 9	33.2 1	33.7 9	34.3 7	34.9 4	31.6 8	32.4 8	32.8 9	
TiO₂	0.59	0.58	0.58	0.54	0.85	0.58	0.57	0.54	0.62	0.54	0.65	0.61	0.55	0.72	0.48	0.63	0.61	0.57	0.67	0.61	0.57	0.60	0.57	0.48	0.63	0.58	0.62	0.61	0.55	0.59	0.77	0.65	0.51	0.51	
Al₂O₃	14.1 8	14.2 1	14.2 4	14.4 2	14.2 9	14.0 1	14.6 3	14.0 9	14.1 3	14.3 4	15.0 6	14.4 1	14.0 5	12.7 7	13.8 3	14.1 7	13.6 2	13.8 8	13.4 0	12.6 4	13.5 3	13.5 7	14.5 1	13.4 5	13.1 7	14.6 8	12.6 2	13.7 6	14.0 7	14.6 2	15.3 1	11.8 8	13.2 0	13.8 0	
FeO	12.7 1	12.0 6	11.1 5	10.9 5	11.4 3	12.3 9	12.9 0	11.8 5	11.9 0	11.2 9	12.1 7	11.7 2	11.3 7	12.6 3	11.6 5	8.55	9.47	11.3 9	10.1 9	8.70	10.8 8	9.39	10.4 8	10.3 8	9.83	10.3 2	9.34	9.97	11.3 8	11.5 0	10.2 9	8.97	9.22	9.28	
Fe₂O₃	1.89	3.20	5.08	5.22	2.92	2.60	1.26	4.21	3.36	5.00	2.78	4.30	4.87	3.44	7.34	7.59	7.21	4.04	6.42	8.66	5.50	5.88	5.55	5.62	6.69	4.49	7.75	5.89	3.87	3.61	3.19	7.99	6.98	6.71	
MnO	0.41	0.49	0.40	0.44	0.54	0.45	0.38	0.43	0.41	0.43	0.39	0.44	0.42	0.58	0.48	0.43	0.45	0.45	0.46	0.50	0.46	0.45	0.38	0.46	0.72	0.46	0.50	0.48	0.42	0.41	0.56	0.52	0.47	0.45	
MgO	0.66	0.63	0.75	0.62	0.66	0.76	0.78	0.61	0.67	0.99	0.63	0.54	0.60	0.48	0.71	0.64	0.61	0.68	0.76	0.58	0.66	0.67	0.71	0.76	0.75	0.69	0.51	0.59	0.73	0.70	0.63	0.61	0.76	0.70	
CaO	10.2 4	10.5 9	11.3 6	10.9 7	10.8 4	10.1 8	10.4 2	10.6 7	10.7 3	10.1 6	11.2 8	10.8 1	10.7 8	8.32	10.0 4	11.3 2	10.3 0	10.6 5	10.3 5	9.42	11.1 7	10.8 0	11.6 1	10.2 7	11.2 0	10.5 9	9.94	10.4 0	10.3 9	10.9 6	10.6 0	9.71	10.0 8	10.7 1	
SrO	0.21	0.31	-	0.51	0.27	0.13	-	0.41	0.28	0.50	-	0.53	0.27	0.49	0.23	0.28	0.30	0.25	0.14	0.32	-	0.23	-	-	0.27	0.49	0.47	0.17	-	0.27	0.29	0.13	0.27		
La₂O₃	8.27	7.81	7.69	7.33	6.65	8.62	8.20	8.05	7.71	7.64	7.57	7.92	8.08	8.41	6.82	7.34	7.82	7.94	7.48	8.34	7.96	6.99	7.55	7.79	7.76	8.13	8.04	7.91	8.14	7.75	6.98	8.59	8.18	7.96	
Ce₂O₃	10.6 3	10.1 8	10.3 0	9.63	9.46	11.1 3	10.4 0	10.1 8	10.1 7	10.0 0	9.83	10.0 9	10.3 2	11.1 7	8.60	9.72	10.5 2	10.3 8	9.97	11.2 9	10.3 7	9.56	9.75	11.0 0	10.0 5	10.5 6	10.6 5	10.1 5	10.8 1	10.2 4	9.75	11.1 6	11.0 3	10.3 9	
Pr₂O₃	0.65	0.76	0.75	0.69	0.72	0.63	0.79	0.67	0.70	0.68	0.69	0.74	0.64	0.84	0.57	0.68	0.83	0.71	0.63	0.74	0.73	0.59	0.62	0.72	0.66	0.73	0.73	0.64	0.74	0.68	0.72	0.64	0.75	0.73	
Nd₂O₃	1.59	1.53	1.63	1.55	1.55	1.66	1.61	1.50	1.52	1.51	1.59	1.52	1.55	1.81	1.36	1.50	1.68	1.52	1.55	1.60	1.48	1.40	1.48	1.73	1.51	1.56	1.45	1.51	1.73	1.68	1.70	1.61	1.72	1.59	
ThO₂	0.48	0.54	0.45	0.50	0.71	0.42	0.45	0.51	0.46	0.52	0.41	0.61	0.52	0.76	0.39	0.54	0.52	0.48	0.64	0.57	0.62	0.55	0.44	0.53	0.58	0.49	0.56	0.55	0.39	0.39	0.73	0.59	0.44	0.44	
UO₂	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na₂O	0.21	0.18	0.15	0.24	0.36	0.22	0.29	0.15	0.21	0.26	0.23	0.18	0.24	0.57	0.22	0.72	0.67	0.33	0.50	0.85	0.21	0.73	0.24	0.46	0.17	0.63	0.70	0.58	0.40	0.37	0.87	0.70	0.64	0.52	
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	0.16	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Total	96.5 2	96.6 6	98.1 5	97.1 5	95.0 8	97.4 7	97.4 2	97.2 6	96.6 9	97.4 1	97.8 2	98.2 9	97.5 5	95.5 9	95.7 6	97.8 6	97.6 1	97.0 3	96.1 3	96.7 3	97.3 4	95.3 3	97.6 0	96.6 5	96.1 3	98.3 7	96.2 7	96.7 2	97.5 6	97.8 8	97.3 1	95.6 8	96.5 9	97.1 9	
ΣREY	21.1 4	20.2 8	20.3 7	19.2 1	18.3 8	22.0 3	20.9 9	20.4 0	20.0 9	19.8 2	19.6 8	20.2 7	20.5 8	22.2 4	17.3 6	19.3 2	20.8 5	20.5 6	19.6 4	22.0 3	20.5 4	18.8 1	19.4 0	21.3 2	19.9 8	20.9 6	20.8 2	20.2 1	21.4 5	20.3 6	19.1 5	22.0 8	21.6 9	20.9 0	
Ce/Ce*	1.11	1.01	1.04	1.04	1.05	1.16	0.99	1.06	1.06	1.06	1.04	1.01	1.10	1.02	1.06	1.05	1.00	1.06	1.11	1.10	1.04	1.14	1.09	1.13	1.07	1.05	1.06	1.09	1.07	1.08	1.05	1.15	1.07	1.04	

Total corrigé des concentrations en F ; n.a. non analysé ; les valeurs sous les deuil de détection sont marquée d'un - .

Tableau B.1. Suite

Ech. point	B2120								B3P120												B3S120												B3C1120				
	1	2	3	4	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	5	
SiO₂	33.81	33.13	35.26	33.45	34.01	32.93	34.08	32.66	32.62	32.90	33.58	33.47	33.71	33.74	33.91	34.13	34.68	32.75	33.03	34.76	32.95	34.65	33.24	33.71	33.67	33.72	33.56	33.12	33.74	32.73	32.79	34.28	33.55	33.64	33.56		
TiO₂	0.58	0.57	0.57	0.63	0.60	0.68	0.59	0.62	0.61	0.45	0.58	0.60	0.55	0.55	0.58	0.58	0.58	0.59	0.55	0.55	0.59	0.62	0.62	0.53	0.58	0.65	0.55	0.59	0.52	0.58	0.67	0.65	0.61	0.52	0.60		
Al₂O₃	14.01	13.66	14.87	13.66	14.22	13.67	14.83	12.97	13.82	13.11	13.96	14.20	14.17	14.10	14.24	14.51	14.81	13.73	13.93	14.44	13.80	14.91	13.80	14.63	13.96	14.30	13.87	13.87	14.36	13.74	13.62	14.47	14.48	13.85	14.30		
FeO	11.38	10.42	13.59	11.63	11.14	11.12	11.69	14.02	10.65	10.50	11.00	11.62	11.36	11.70	11.92	11.88	12.25	10.66	10.32	13.35	11.99	12.77	11.95	11.34	11.65	12.03	12.47	11.87	11.81	11.24	11.40	12.12	11.80	11.61	11.39		
Fe₂O₃	5.23	6.52	0.27	4.95	4.84	4.75	3.77	2.10	5.53	8.12	5.62	5.24	4.73	4.10	3.88	4.11	1.34	6.25	6.23	1.04	4.32	1.80	4.05	4.63	4.43	3.04	3.67	4.39	4.31	5.05	4.38	2.88	3.12	4.82	4.44		
MnO	0.42	0.45	0.46	0.45	0.41	0.43	0.42	0.49	0.50	0.41	0.46	0.38	0.41	0.39	0.42	0.40	0.44	0.39	0.45	0.41	0.47	0.40	0.41	0.40	0.42	0.45	0.44	0.45	0.42	0.41	0.44	0.50	0.42	0.45	0.37		
MgO	0.77	0.70	0.69	0.61	0.69	0.84	0.65	0.43	0.58	1.63	0.59	0.57	0.78	0.71	0.63	0.76	0.75	0.60	0.64	0.85	0.61	0.70	0.75	0.66	0.70	0.67	0.61	0.64	0.66	0.57	0.77	0.65	0.64	0.77	0.55		
CaO	10.64	10.56	10.14	10.56	10.94	9.85	10.75	8.21	10.15	9.49	10.97	10.70	10.74	10.52	10.73	10.46	10.18	10.48	10.78	10.07	10.02	10.83	10.18	10.92	10.64	10.42	10.26	10.11	10.85	10.38	10.01	10.83	10.52	10.61	11.03		
SrO	0.41	0.45	0.21	0.36	0.46	0.37	0.24	0.41	0.52	0.08	0.54	0.57	0.16	-	0.37	0.31	0.17	0.47	0.24	-	0.35	-	-	0.31	0.29	0.21	0.39	0.47	0.24	0.51	0.17	0.43	0.29	0.25	0.46		
La₂O₃	8.04	8.01	8.02	7.96	7.28	8.26	7.76	8.89	8.10	7.87	7.43	8.00	8.07	8.29	7.92	8.07	8.36	8.32	8.21	8.23	8.56	7.92	8.53	7.48	8.36	8.11	8.08	7.98	7.66	8.31	8.60	7.52	8.17	7.87	7.64		
Ce₂O₃	10.05	10.17	10.50	10.54	9.56	10.78	10.23	11.56	10.35	10.21	9.76	10.02	10.60	10.66	10.23	10.31	10.72	10.44	10.45	11.18	11.11	10.26	11.22	10.58	10.50	10.46	10.52	10.79	10.23	10.50	11.23	9.92	10.44	10.63	9.84		
Pr₂O₃	0.77	0.60	0.63	0.76	0.70	0.83	0.68	0.89	0.64	0.68	0.55	0.60	0.70	0.75	0.70	0.74	0.67	0.66	0.64	0.72	0.64	0.60	0.71	0.75	0.69	0.66	0.71	0.74	0.66	0.73	0.67	0.67	0.61	0.69	0.64		
Nd₂O₃	1.57	1.50	1.70	1.49	1.53	1.59	1.69	1.78	1.47	1.42	1.41	1.44	1.56	1.53	1.54	1.49	1.60	1.40	1.43	1.68	1.70	1.66	1.78	1.64	1.57	1.65	1.57	1.61	1.57	1.53	1.58	1.56	1.47	1.70	1.45		
ThO₂	0.46	0.56	0.51	0.52	0.47	0.65	0.48	0.78	0.59	0.36	0.51	0.54	0.44	0.55	0.51	0.51	0.53	0.54	0.52	0.48	0.53	0.43	0.51	0.47	0.49	0.57	0.54	0.60	0.52	0.61	0.55	0.55	0.50	0.42	0.56		
UO₂	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PbO	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.11		
Na₂O	0.26	0.36	0.34	0.24	0.32	0.38	0.29	0.36	0.37	0.25	0.25	0.18	0.24	0.31	0.22	0.30	0.48	0.30	0.34	0.27	0.20	0.22	0.24	0.21	0.23	0.28	0.17	0.22	0.16	0.22	0.30	0.22	0.25	0.19	0.20		
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.20	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.22	0.17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Total	98.40	97.66	97.76	97.89	97.17	97.13	98.26	96.24	96.50	97.49	97.31	98.31	98.23	98.14	97.80	98.55	97.56	97.70	97.77	98.17	97.84	97.76	97.99	98.26	98.16	97.38	97.43	97.47	97.71	97.25	97.26	97.26	96.87	98.12	97.14		
∑REY	20.43	20.27	20.84	20.82	19.07	21.47	20.35	23.13	20.56	20.18	19.15	20.23	20.92	21.45	20.38	20.62	21.35	20.83	20.73	21.94	22.02	20.44	22.24	20.45	21.11	21.05	20.88	21.12	20.12	21.08	22.07	19.67	20.68	20.90	19.56		
Ce/Ce*	0.98	1.12	1.13	1.04	1.03	1.00	1.08	1.00	1.10	1.07	1.17	1.11	1.08	1.03	1.05	1.02	1.10	1.08	1.10	1.11	1.15	1.14	1.10	1.08	1.06	1.10	1.06	1.07	1.10	1.03	1.13	1.07	1.13	1.10	1.08		

Total corrigé des concentrations en F ; n.a. non analysé ; les valeurs sous les deuils de détection sont marquée d'un - .

Tableau B.2. Composition en REE (+Y), Rb, Sr, Th et U de l'échantillon d'allanite AO2 par LA-ICP-MS. En ppm.

	Analyse																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Rb	1.10	1.10	2.49	2.27	1.91	1.70	0.91	0.50	1.63	1.33	2.73	1.18	0.65	1.67	2.68	1.73	1.32	0.61	1.76	0.67	2.62	1.21	0.85	0.99	0.88	2.17	0.70
Sr	4497	3862	2355	2122	2741	3007	4549	2340	2403	3460	1117	3311	4544	2779	1585	3672	2287	4733	2776	3939	3621	3275	4690	3843	2260	3014	3335
Y	202	242	358	301	289	207	215	277	253	296	295	249	272	237	310	287	208	356	292	269	204	229	217	249	258	256	242
La	51187	53669	59810	51511	55959	53023	52770	49481	56194	50578	57903	47730	50011	50530	56676	53045	58303	58355	57939	49286	49930	54133	53590	52127	52218	54412	50640
Ce	65531	68738	74863	66873	70206	67222	65972	63232	71105	64317	71565	61324	62270	64630	74183	68381	74086	76033	72932	62384	62440	66434	67938	65696	65781	69098	63139
Pr	4914	5106	5738	5198	5305	4984	4970	4910	5302	5025	5453	4549	4792	4950	5645	5231	5531	5895	5558	4759	4627	4979	5031	4959	4983	5170	4754
Nd	10609	10985	12676	11855	11856	10626	10481	10810	11682	11378	12069	9740	10690	10773	12470	11463	11987	13137	12359	10479	9977	10922	10770	10813	11110	11336	10160
Sm	575	590	725	710	648	572	550	645	642	704	687	495	617	609	695	681	644	763	705	608	539	600	563	607	647	631	560
Eu	54.1	54.6	72.3	71.2	68.7	53.6	50.7	65.1	62.6	69.4	67.3	48.9	64.6	60.0	69.3	67.4	58.2	75.4	70.9	61.4	50.6	58.5	54.4	61.4	62.8	62.8	57.1
Gd	210	229	287	274	262	220	203	246	244	258	262	201	243	230	265	268	240	310	276	242	200	224	201	228	244	242	226
Tb	15.0	15.3	22.1	18.8	18.6	14.9	13.8	17.6	16.4	20.0	18.2	13.7	17.9	16.2	19.6	18.9	14.5	22.3	20.2	17.9	13.7	15.8	13.9	15.6	16.7	17.1	15.4
Dy	51.2	53.7	81.1	72.0	64.5	49.4	49.8	62.5	58.3	72.5	65.3	50.9	63.8	59.1	70.6	66.6	50.5	82.1	69.6	63.5	48.8	54.1	51.4	58.3	62.1	58.7	53.4
Ho	6.82	8.32	11.61	9.81	9.46	6.86	6.96	9.16	8.31	10.27	10.06	7.66	8.69	7.43	9.99	9.96	6.81	12.18	10.36	8.94	6.31	7.64	7.23	8.40	8.57	8.28	7.81
Er	15.1	20.2	29.0	24.2	24.8	16.4	17.6	23.3	20.4	26.3	25.0	20.4	22.5	17.6	25.6	24.6	16.7	31.3	27.3	23.3	17.1	18.9	17.3	20.6	20.5	20.5	20.3
Tm	1.65	2.19	3.61	2.55	2.93	1.91	2.23	2.87	2.56	2.87	2.70	2.85	2.74	2.23	3.00	2.91	2.00	3.85	2.77	2.85	1.90	2.04	2.05	2.76	2.66	2.54	2.61
Yb	12.9	18.0	28.0	22.4	23.0	15.7	15.6	21.2	18.5	22.1	21.5	18.8	21.7	16.3	22.5	22.0	14.9	28.3	22.6	21.2	14.8	16.2	15.9	17.5	19.2	18.7	17.8
Lu	2.15	3.01	4.57	3.38	3.01	2.16	2.53	3.31	3.21	3.40	3.43	2.88	3.19	2.14	3.81	2.97	2.39	4.57	3.80	3.45	2.44	2.84	2.32	3.02	3.15	3.08	2.62
Th	3909	4040	3637	3634	3668	3612	4174	3795	3794	3413	3267	3348	4069	3764	3729	3669	4435	5077	3787	3654	3801	3626	4889	3877	3716	3695	4078
U	130	90.9	121	133	124	95.7	118	140	108	126	123	86.8	146	108	113	118	105	170	125	146	105	120	117	107	95	106	95.5

Tableau B.3. Analyses EPMA des produits d'altération de l'allanite. En wt%.

Analcime																		
Expérience : B1015	B1120						B2120				B3P120				B3S120			erreur (%)
Points : 1 2 3	2 1 3	3 3 6	11 1 4	6 11 1	2 4													
SiO ₂	66.19	66.08	65.94	44.32	54.01	46.54	42.32	49.09	47.72	42.75	51.49	55.21	48.98	60.86	61.44	61.33	0	
Al ₂ O ₃	22.33	22.47	22.53	22.91	23.99	21.90	20.53	24.52	23.73	21.55	25.32	25.61	24.07	22.88	23.68	23.49	1	
FeO	0.10	0.13	0.06	0.07	0.11	0.14	0.09	0.09	0.09	0.18	0.09	0.10	0.13	0.08	0.11	0.18	24	
CaO	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.06	0.14	36	
Na ₂ O	1.92	2.01	2.99	17.98	12.34	17.07	22.52	15.81	15.03	23.24	12.27	11.56	15.20	8.85	6.84	6.46	2	
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.59	-	0.19	0.15	-	-	-	31	
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11	48	
Ce ₂ O ₃	-	0.07	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.14	56	
Total	90.57	90.76	91.52	85.28	90.45	85.81	85.46	89.50	86.58	88.31	89.35	92.67	88.66	92.90	92.19	91.84	1	
Σ(REE+Y)	-	0.07	-	-	-	0.16	-	-	-	-	0.18	-	-	-	0.06	0.25	74	

Fluorite																	
Expérience : B1120	B1180														erreur (%)		
Points : 1 2 3 4 5 6 7 8	1 2 3 4 5 6																
SiO ₂	-	0.14	-	0.35	-	-	-	0.81	-	0.07	-	-	0.15	-	21		
Al ₂ O ₃	0.24	0.04	0.22	0.22	0.19	0.31	0.16	0.59	0.31	0.31	0.43	0.68	0.06	0.32	15		
FeO	0.13	0.10	0.09	0.10	0.23	0.11	0.13	0.64	0.19	0.14	0.20	0.22	0.20	0.21	20		
CaO	68.25	66.56	66.35	67.01	67.84	67.22	67.46	66.80	66.02	66.51	67.72	66.41	66.46	67.05	0		
Na ₂ O	0.35	0.51	0.50	0.56	0.43	0.58	0.40	0.70	0.62	0.54	0.71	0.93	0.64	0.51	10		
P ₂ O ₅	0.16	0.16	0.14	0.18	0.20	0.19	-	0.17	0.19	0.14	0.10	0.19	0.13	0.18	42		
F	47.55	47.31	48.02	48.96	46.99	48.46	46.79	47.72	48.46	46.79	48.95	48.19	48.05	47.75	1		
La ₂ O ₃	0.25	0.66	0.68	0.36	0.21	0.25	0.29	0.24	0.77	0.32	0.16	0.24	0.59	0.35	24		
Ce ₂ O ₃	0.57	1.50	1.20	0.79	0.46	0.56	0.74	0.38	1.41	0.61	0.24	0.54	1.29	0.69	13		
Pr ₂ O ₃	-	0.19	0.19	0.21	-	-	-	-	0.18	-	-	-	0.15	-	65		
Nd ₂ O ₃	0.10	0.36	0.23	0.16	0.10	0.10	0.21	-	0.29	0.14	-	0.15	0.23	0.12	41		
Y ₂ O ₃	0.11	0.13	0.12	-	0.14	0.14	0.12	-	-	-	-	-	-	-	64		
SrO	1.29	0.90	1.62	1.33	1.28	1.34	1.50	1.15	1.71	1.40	1.62	1.55	1.10	1.59	11		
ThO ₂	0.19	0.12	0.27	0.16	0.17	0.11	0.21	0.13	0.25	0.22	0.07	0.19	-	-	31		
Total	99.17	98.77	99.41	99.77	98.45	98.97	98.30	99.24	99.99	97.49	99.59	98.99	98.80	98.68	1		
Σ(REE+Y)	1.02	2.85	2.42	1.51	0.91	1.05	1.36	0.62	2.64	1.08	0.40	0.93	2.25	1.17	20		

Calcite

Expérience : B2120																erreur (%)	
Points :	1	2	3	4	5	6	9	10	11	12	13	14	15	16	17		18
SiO ₂	-	-	0.70	-	0.11	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19
Al ₂ O ₃	0.02	-	0.25	-	0.04	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48
FeO	0.21	0.25	0.87	0.50	1.32	0.88	0.23	0.32	0.13	0.31	0.26	0.16	0.20	0.47	0.62	0.35	12
CaO	51.84	54.29	45.44	53.09	48.00	49.47	51.15	52.98	51.31	47.65	47.86	49.86	40.71	51.24	49.80	49.54	0
Na ₂ O	0.36	0.08	3.54	0.89	0.62	0.61	0.62	0.39	0.56	1.05	1.11	0.73	0.01	0.12	0.23	0.29	19
P ₂ O ₅	0.11	0.09	0.15	-	-	-	0.12	-	0.14	-	-	0.10	-	0.11	-	-	54
F	0.37	-	0.47	-	0.37	-	0.30	-	-	-	0.16	0.19	0.17	-	-	-	33
La ₂ O ₃	2.13	0.40	3.26	1.11	2.20	0.94	1.90	0.90	1.38	2.23	2.37	2.16	1.61	1.01	1.45	0.86	9
Ce ₂ O ₃	3.28	1.27	7.30	3.02	4.32	2.19	4.13	2.30	2.44	3.87	5.07	3.19	3.15	2.76	3.42	2.14	5
Pr ₂ O ₃	-	0.22	0.50	0.33	0.45	-	0.46	0.24	0.19	0.38	0.39	0.22	0.34	0.30	0.26	0.29	42
Nd ₂ O ₃	0.69	0.43	1.60	0.81	1.10	0.49	1.16	0.60	0.49	0.78	1.30	0.51	0.70	0.66	0.87	0.54	12
Y ₂ O ₃	-	-	-	0.10	0.16	-	0.12	0.11	-	-	0.16	-	-	-	-	-	62
SrO	0.19	0.13	0.36	0.38	0.19	0.25	0.25	0.26	0.21	0.28	0.52	0.32	0.08	0.23	0.32	0.22	39
ThO ₂	0.09	-	0.16	0.33	0.11	0.11	0.09	0.15	-	-	0.12	-	0.12	0.32	0.40	0.16	31
Total	59.14	57.17	64.41	60.56	58.84	55.41	60.63	58.27	56.85	56.55	59.26	57.35	47.02	57.21	57.51	54.37	2
Σ(REE+Y)	6.10	2.33	12.66	5.37	8.22	3.61	7.99	4.16	4.50	7.26	9.29	6.09	5.79	4.73	6.14	3.82	8

Burbankite-group mineral (BGM)

Expérience : B2120														erreur (%)
Points :	2	3	4	5	6	8	11	12	13	14	15	16	17	
SiO ₂	-	-	0.16	-	0.11	0.40	-	-	-	-	-	-	-	26
FeO	0.54	0.52	0.29	-	0.10	0.23	-	0.09	0.10	-	-	-	-	22
CaO	21.08	20.60	6.21	8.59	22.37	21.09	5.74	23.08	8.92	7.81	6.07	8.62	10.23	1
Na ₂ O	0.37	1.40	1.64	1.05	0.34	6.39	1.27	0.04	0.82	1.10	1.66	0.88	1.00	16
F	0.18	0.18	0.63	0.52	-	0.54	0.44	0.64	0.50	0.33	0.57	0.50	0.51	14
La ₂ O ₃	14.69	13.98	14.70	15.60	12.84	13.08	15.75	11.43	14.28	13.17	15.17	14.04	15.47	2
Ce ₂ O ₃	23.51	22.17	30.40	30.37	24.92	22.12	30.02	18.43	28.47	25.81	30.52	29.26	30.29	1
Pr ₂ O ₃	1.68	1.74	2.43	2.30	1.82	1.10	2.42	1.51	2.26	1.96	2.57	2.47	2.44	9
Nd ₂ O ₃	3.56	3.77	6.03	5.41	4.01	2.69	5.98	3.39	5.41	5.19	6.35	6.12	6.32	3
SrO	1.02	0.95	0.64	1.30	2.74	1.50	-	0.90	1.13	0.66	0.68	0.97	1.23	17
ThO ₂	0.84	1.00	0.73	0.84	0.48	0.38	0.96	0.19	0.79	0.34	0.90	0.90	0.93	11
Total	67.63	66.25	63.64	65.89	69.73	69.46	62.56	59.44	62.47	56.23	64.37	63.54	68.21	2
Σ(REE+Y)	43.68	41.67	53.56	53.68	43.59	38.98	54.33	34.76	50.42	46.13	54.60	51.88	54.52	2

Anhydrite

Expérience : B3S120				erreur (%)
Points :	1	2	3	
FeO	0.09	0.08	0.10	31
CaO	39.79	39.51	41.75	1
Na ₂ O	0.05	0.15	0.05	50
SO ₃	51.12	50.63	47.47	1
La ₂ O ₃	0.13	0.25	0.17	39
Ce ₂ O ₃	0.16	0.52	0.51	23
Pr ₂ O ₃	-	-	0.14	78
Nd ₂ O ₃	-	0.18	0.16	35
SrO	0.68	0.59	0.61	17
Total	92.03	92.00	90.94	1
Σ(REE+Y)	0.29	0.95	0.97	29

Total corrigé des concentrations en F ; les valeurs sous les deuils de détection sont marquée d'un - .

Rappel des expériences : B1015, B1120, B1180 = H₂O + CO₂ + NaF à 15, 120 et 180 jours respectivement ; B2120 = NaHCO₃ + NaF à 120 jours ; B3P120 = H₂O + CO₂ + Na₃PO₄.12H₂O à 120 jours ; B3S120 = H₂O + CO₂ + Na₃SO₄ à 120 jours.

Annexe C

Les pages suivantes présentent quelques données non incluses (images MET, TGA, FTIR) dans l'article relatif à l'altération expérimentale de l'allanite.

Observation au MET de l'allanite initiale et des produits d'altération (B1060)

Une courte étude au microscope électronique à transmission a été réalisée au CINaM de Marseille sur la poudre d'allanite initiale et sur les produits d'altération de l'expérience $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaF}$ à 60 jours (B1060). Les résultats attestent en premier lieu d'une bonne cristallinité de l'échantillon d'allanite (Figure C.1a). Les microphotographies sur les produits d'altération confirment la présence de phyllosilicates avec une distance inter-réticulaire assez variable autour de $d = 11.4 \text{ \AA}$ (Figure C.1b et c). Les carbonates de REE sont cristallins en prismes allongés ou trapus nanométriques (Figure C.1b).

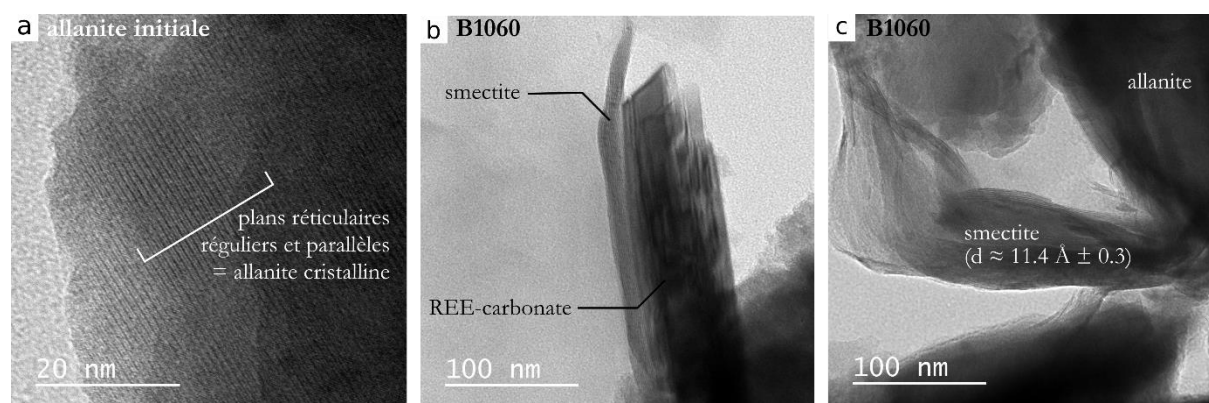


Figure C.1. Images MET de l'allanite initiale (a) et des produits d'altérations, REE-carbonates (b) et smectite (c), pour l'expérience à 60 jours en milieu faiblement acide (B1060).

Analyse inerte TGA couplée à la spectroscopie IR (FTIR) des produits d'altération de l'allanite (expériences B1).

Méthodes

L'échantillon initial ainsi que les échantillons du set B1 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaF}$) ont été analysés par thermogravimétrie (DSC3+ Mettler Toledo). Les échantillons sont chauffés en chambre à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une gamme de 25 à 1000°C . Les variations de masse s'expriment en pourcentage par rapport à l'échantillon initial (Figure C.2). Les volatils évacués lors de la chauffe des échantillons sont identifiés par FTIR sur un spectromètre Nicolet iS50 de Thermo Scientific. Ce couplage TGA-FTIR a été réalisé pour les échantillons B1120 et B1180 les plus réactifs, puis comparé aux signaux des autres échantillons.

Résultats

La perte de masse totale de l'allanite initiale est de 2.84% (Tableau C.1). La perte de masse de 1.76% ($700 - 1000^\circ\text{C}$) correspond à l'eau structurale, cohérente avec les 2% rencontrés en moyenne pour l'allanite (Peterson and MacFarlane, 1993). Le 1% restant correspond à des changements de conformations structurels, à l'eau sorbée, et éventuellement à la formation d'oxydes avec l'augmentation de la température.

Tableau C.1. Résultats des analyses de thermogravimétrie (TGA)

Ech.	Durée (jours)	M _{analysée} (mg)	Volatils	Gamme T°C					Total
				25 - 230	230-400	420-520	520-750	750-1000	
AO2	0	23.79		H ₂ O sorbée	H ₂ O + CO ₂	CO ₂	CO ₂ + CO	H ₂ O structurale	2.84
B1015	15	34.32	perte de masse (%)	0.35	0.26	0.23	0.24	1.76	3.85
B1030	30	15.98		0.25	0.24	0.25	0.74	2.37	4.46
B1060	60	22.71		0.55	0.37	0.36	0.88	2.30	4.58
B1120	120	34.12		0.62	0.55	0.46	0.81	2.14	5.73
B1180	180	34.53		0.67	1.31	0.66	0.87	2.22	5.46

Les pertes totales augmentent avec les temps d'expériences (Figure C.2a), proportionnellement avec l'abondance des produits secondaires. Les résultats à 120 et 180 jours sont similaires et corrobore l'idée d'un système proche de l'équilibre. La plus forte perte de masse (Figure C.2b), après celle de l'eau structurale, correspond à une perte d' H_2O liée à l'analcime (Kumar et al., 2015). En considérant $\text{H}_2\text{O} = 10 \text{ wt}\%$ dans l'analcime, cette perte est cohérente entre les compositions modales déterminées par DRX et les valeurs de TGA.

La décarbonatation, CO_2 , CO, pics 1 et 2, est enregistrée entre 400°C et 750°C (Figure C.2c). Les fluorocarbonates de REE (bastnäsité et synchysite) sont les seuls carbonates dans

les expériences B1. Leur composition chimique n'est pas connue, mais les pôles purs de ces phases contiennent respectivement environ 20 et 28 wt% de CO₂. À partir de ces valeurs et de leur abondance modale (DRX), les pertes de masses sont estimées entre 0.65 et 1.13%, proche des valeurs de TGA (Tableau C.1).

Finalement, l'investigation par TGA et FTIR, apporte des informations sur la présence de phases hydratées (analcime, smectite) et carbonatées cohérent avec les résultats XRD et MEB. Une investigation plus poussée de la distribution des intensités spectrales pour les échantillons les moins réactifs de ce set (15 à 60 jours), voire d'autres sets expérimentaux (dopés en sulfate et chlorure), permettrait d'identifier et de quantifier des phases peu abondantes non détectées par DRX.

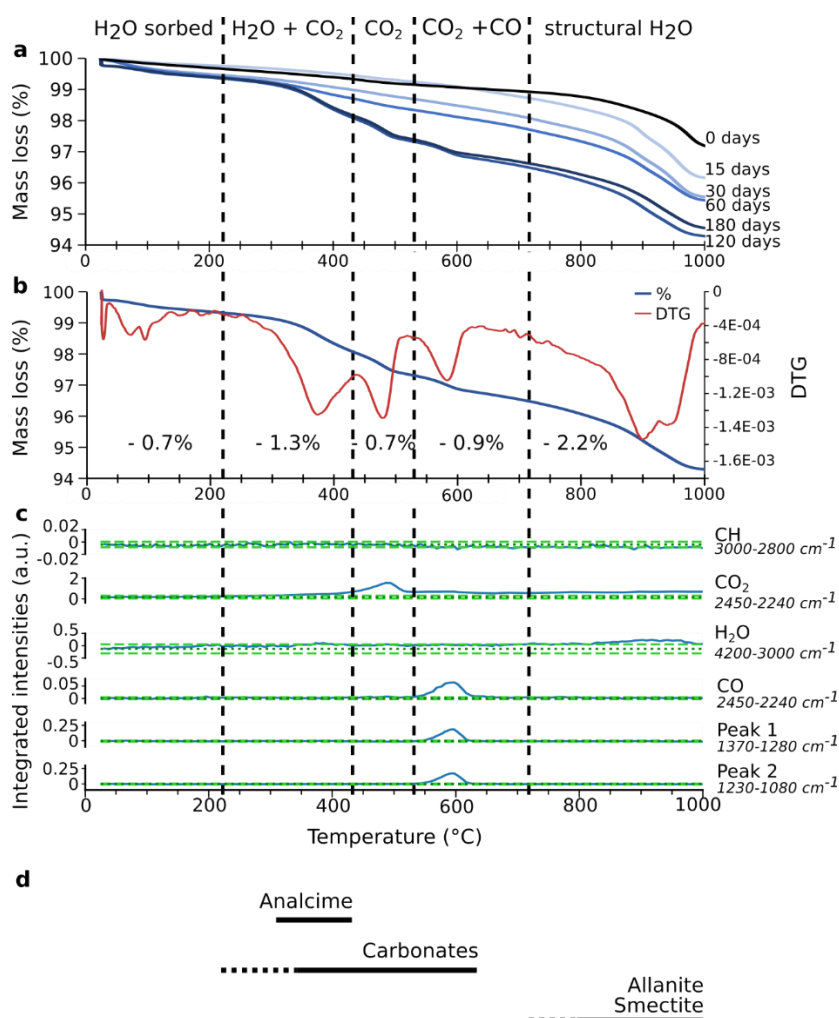


Figure C.2. Résultats des analyses TGA et FTIR. (a) Perte de masse déterminée par thermogravimétrie (TGA) sur une rampe de température 25 – 1000°C (20°C/min) pour les produits expérimentaux B1 (15 à 180 jours). (b) Détail de la perte de masse et sa première dérivée (DTG), pour l'échantillon B1120. (c) Identification des volatils par couplage TGA-FTIR pour l'échantillon B1120. Les pics 1 et 2 correspondent probablement à des liaisons simples C-O et/ou C-OH. (d) Origine minéralogique des volatils identifiés par FTIR.

Annexe D

Altération hydrothermale d'une allanite métamicté (AR2B1)

Parallèlement aux expériences sur l'allanite cristalline AO2 (Ontario, Canada), une expérience en réacteur a été menée sur une allanite AR2 à l'état **métamicté** plus avancé (Kovdor, Russie). La méthode expérimentale (broyage, décarbonatation) et les conditions opératoires (200°C, 120 jours, fluide = H₂O + CO₂ + NaF) sont similaires à celles décrites dans le chapitre 4.

Echantillon initial

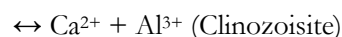
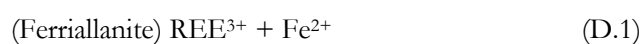
L'état métamicté de l'échantillon initial est vérifié par i) une couleur très brunâtre (Figure D.1a) ; ii) un diffractogramme avec une large bosse, synonyme d'un matériel aperiodique, de faible cristallinité (Figure D.1b) ; et iii) des zonations (BSE) très diffuses, nuageuses témoignant du développement de l'amorphisation (Figure D.1d). Sa composition est proche de AO2 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), mais avec un plus faible enrichissement en LREE (Figure D.1c). Par conséquent, le matériel de départ est très hétérogène (Figure D.1e).

Points :	1	2	3	4
SiO ₂	33.95	32.37	31.71	35.40
TiO ₂	0.08	0.06	0.06	0.06
Al ₂ O ₃	20.54	19.63	19.36	19.09
FeO	10.28	10.25	9.93	8.22
Fe ₂ O ₃	1.12	0.04	0.00	0.00
MnO	0.65	0.58	0.52	0.42
MgO	0.54	0.29	0.43	0.09
CaO	11.92	11.72	10.91	13.61
SrO	-	-	-	0.19
La ₂ O ₃	4.01	3.50	3.10	3.24
Ce ₂ O ₃	8.69	7.43	7.10	6.96
Pr ₂ O ₃	0.98	0.90	0.78	0.84
Nd ₂ O ₃	3.78	3.33	3.48	3.05
Sm ₂ O ₃	0.64	0.72	0.66	0.50
Gd ₂ O ₃	0.35	0.40	0.52	0.22
Y ₂ O ₃	0.13	0.18	0.18	0.19
ThO ₂	1.15	1.45	1.38	1.65
UO ₂	-	0.11	0.10	0.09
PbO	0.11	0.10	-	-
Na ₂ O	0.10	0.06	0.07	0.03
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Total	99.03	93.13	90.30	93.86
ΣREE+Y	18.58	16.46	15.82	15.00
Ce/Ce*	1.06	1.01	1.11	1.02

Tableau D.1. Composition (EPMA) de l'allanite métamicté (RU2).
En wt%.

Expérience AR2B1

Après 120 jours en réacteur, les premiers résultats de DRX (peu affinés) et de MEB montrent peu de précipitation secondaire (Figure D.1f et g) : analcime ~15% ; phyllosilicates ~8% ; calcite ~4% ; et fluorite ~2%. L'altération se traduit plutôt par la formation de cristaux à couches concentriques, suggérant une recristallisation en plusieurs épisodes (Figure D.1g). Les spectres EDS sont ceux d'allanite, mais se différencient principalement par la substitution couplée (Figure D.1h) :



Le fluide expérimental a une composition similaire aux fluides B1 (Figure D.1i). Toutefois, une différence majeure est l'absence d'enrichissement du fluide en HREE (Figure D.1j). La composition du fluide est donc contrôlée uniquement par la composition du minéral hôte initial (même facteur $La_N/Nd_N = 2$ et $La/Y \approx 20$) puisqu'aucune phase secondaire de REE ne précipite. Cette première conclusion est totalement cohérente avec les conclusions tirées des expériences d'altération sur l'allanite cristalline. Beaucoup de questions demeurent maintenant sur les mécanismes à l'origine de telles textures et le rôle de l'état métamict.

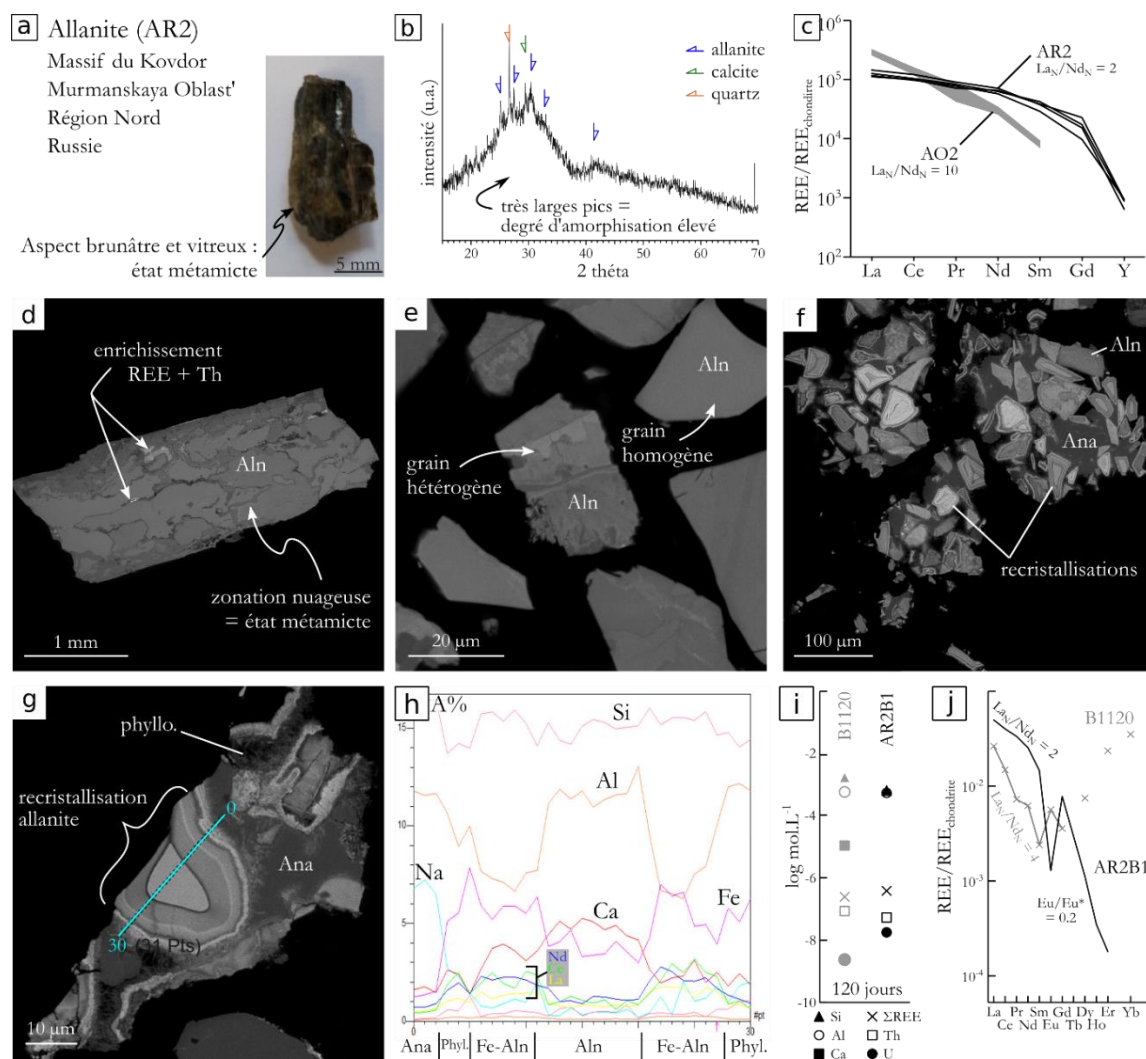


Figure D.1. Allanite métamict AR2 : photographie optique (a) ; diffractogramme (b) ; spectre REE normalisées aux chondrites (noir) comparé à celui de l'allanite cristalline AO2 (gris) par EPMA (c) ; images BSE d'une coupe de AR2 initiale (d) et des grains (20-50 μm) broyés et décarbonatés (e). Résultats de l'altération hydrothermale en réacteur (200°C, 120 jours, fluide = $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaF}$) : image BSE des produits secondaires avec de l'allanite (Aln) non altérée, recristallisée en couches concentriques, de l'analcime (Ana) et des phyllosilicates (Phyllo.) sur les bordures d'allanite (f et g) ; composition en pourcentage d'atome (A%) des recristallisations d'allanite (h). La section analysée est montrée en bleu (g). Compositions des fluides expérimentaux (ICP-MS) : concentrations en Si, Al, REE, Th et U similaires aux expériences B1120 (i). Le Ca est tamponné par la précipitation de calcite + fluorite ; spectre REE normalisé aux chondrite (j) montrant un fractionnement identique à celui de AR2 initiale, mais différents des autres expériences en conditions similaires. Les méthodes XRD, EPMA, MEB et ICP-MS sont similaires à celles décrites dans le chapitre 4.

Annexe E

L'annexe E présente des clichés en microscopie optique (Figure E.1) complémentaire des observations MEB du Granite de la Lauzière (chapitre 5), ainsi que des compositions minéralogiques obtenues par EDS (Tableau E.1) lors des investigations MEB.

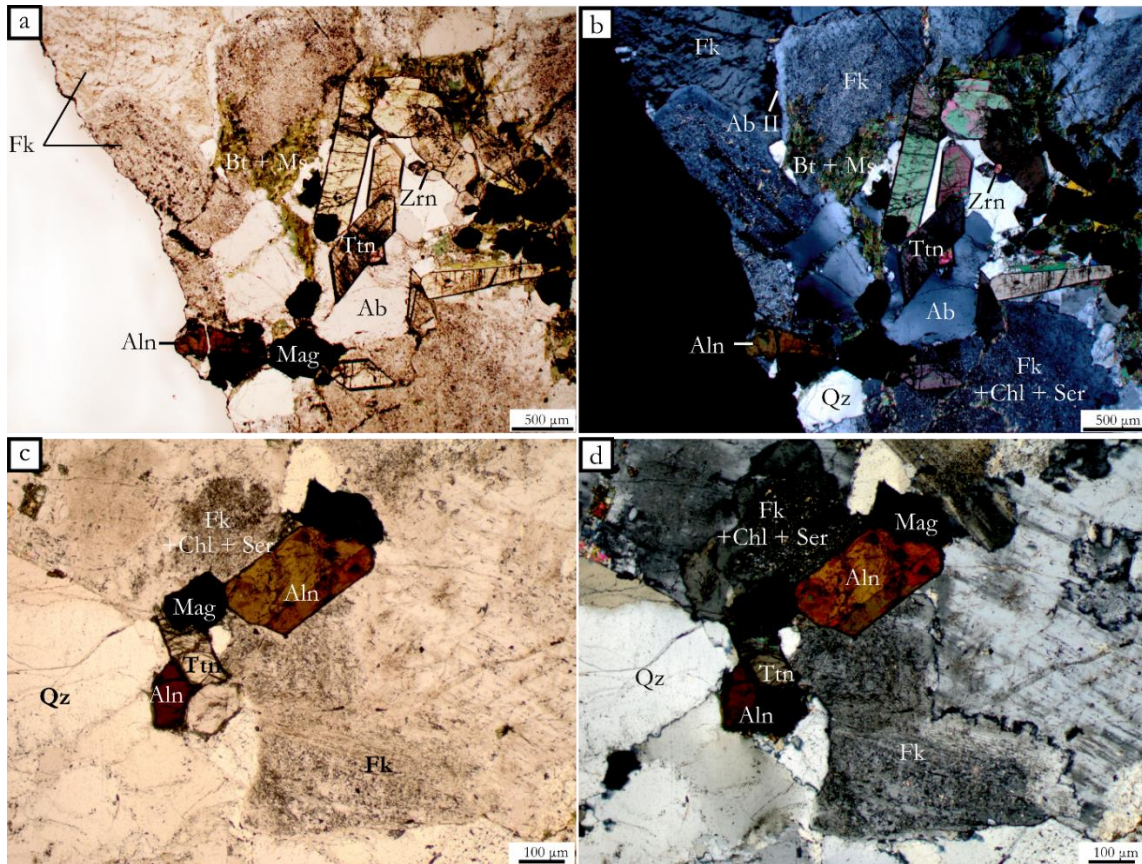


Figure E.1. Microscopie optique du Granite de la Lauzière. Vue générale d'une zone à allanite (Aln) + titanite (Ttn) + magnétite (Mag) + dans une matrice de feldspaths alcalins (Fk) + albite (Ab) + quartz (Qz) en LPNA (a) et LPA (b). Les Fk sont séricitisé (Ser), chloritisé (Chl) ou perthitisé (a et b). Ils sont souvent remplacés en bordure par de l'albite secondaire (Ab II). Beaucoup de joints intergranulaires sont ouverts et remplis de biotite (Bt), de muscovite (Ms) et d'épidote (Ep). Les Ttn sont automorphes, et parfois déstabilisées sur les bordures. Les allanites sont fréquentes, apparaissent en prismes trapus brunâtres légèrement pléochroïques, parfois maclées (c et d).

Tableau E.1. Composition déterminée par EDS (16kV, 50s d'acquisition) des minéraux présents dans l'échantillon initial du granite de la Lauzière (GLz02) et dans la coupe S2. En poids d'atome (A%)

Feldspaths :

échantillon :	GLz02			S2			GLz02			S2			GLz02		
minéral :	AbI	AbI	AbI	AbI	AbII	AbII	AbII	AbII	AbII	AbII	Mcl	Mcl	Mcl		
O	61.14	61.2	61.3	61.25	61.17	61.73	61.27	61.3	61.36	61.26	61.3	61.35			
Si	21.75	22.1	21.84	21.74	22.22	22.57	22	22.2	22.27	22.34	22.36	22.45			
Al	8.86	8.55	8.89	9.04	8.43	8.63	8.76	8.56	8.57	8.38	8.4	8.35			
Ca	0.43	0.18	0.59	0.47	n.d.	0.24	0.31	0.18	0.11						
Na	7.82	7.97	7.37	7.5	8.17	6.83	7.66	7.76	7.69	0.47	0.51	0.39			
K										7.55	7.42	7.46			

Inclusions des feldspaths :

échantillon :	GLz02						S2						GLz02					
minéral :	Msc/Ser		Msc		Msc		Bt		Ep		Ep		Ep		Ep		Ep	
O	60.73	60.57	60.6	61.15	61.09	58.57	60.44	60.17	60.26	60.16	60.45	60.18						
Si	17.56	17.29	17.55	16.57	16.48	15.27	14.95	14.67	15.14	14.74	15.7	14.81						
Al	13.21	13.16	12.79	16.87	16.92	7.65	11.88	11.35	10.77	11.16	10.38	11.08						
Fe	1.38	1.83	1.82			5.41	3.31	4.24	4.49	4.45	4.53	4.47						
Mg	1.73	1.69	1.74			9.2				9.49	8.93							
Ca							9.41	9.57	9.33			9.46						
K	5.39	5.47	5.5	5.41	5.52	3.9												

Phyllosilicates :

échantillon :	GLz02			S2			GLz02			S2		
minéral :	Bt I	Bt I	Bt I	Bt I	Bt II	Bt II	Bt II*	Bt II*	Chl I	Chl I	Chl I	Chl I
O	58.37	58.58	58.14	58.3	58.04	58.04	58.05	58.49	58.19	58.14	58.22	58.19
Si	14.89	14.77	14.52	14.69	14.74	14.81	14.97	15.55	11.48	11.4	11.66	11.2
Fe	5.99	6.21	6.59	6.47	5.77	5.92	5.64	4.71	8.47	8.33	8.06	8.41
Mg	8.46	7.42	7.94	7.61	9.06	8.98	9.15	8.63	12.06	12.35	12.49	11.86
Al	6.71	7.32	7.15	7.07	7.36	7.14	7.23	7.74	9.8	9.79	9.57	10.35
K	4.86	4.86	4.99	4.98	4.91	4.93	4.96	4.88				
Ti	0.72	0.84	0.67	0.87	0.12	0.17						

Allanite et épidote :

échantillon :	GLz02 - zone 1 (Figure 5.10)											
minéral :	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Ep-REE en bordure d'Aln (int → ext)		
O	60.29	60.36	60.72	60.56	60.61	60.52	60.63	60.63	60.5	60.26	60.43	60.36
Al	7.27	7.44	7.55	7.24	7.21	7.42	7.22	7.22	8.07	8.44	9.52	9.52
Si	14.31	14.35	14.9	14.55	14.79	14.8	14.78	14.78	14.68	14.4	14.49	14.5
Ca	5.54	5.5	5.2	5.43	5.92	5.82	5.9	5.9	6.63	7.3	7.58	7.24
Fe	6.3	6.09	5.48	5.53	6.26	6.51	6.18	6.18	5.91	6.26	5.16	5.65
La	1.82	1.87	1.78	2.02	2.09	2.65	2.03	2.03	1.83	1.21	1.05	1.22
Ce	2.35	2.32	2.35	2.35	2.46	2.01	2.61	2.61	1.76	1.38	1.17	1.23
Th	0.13	0.13	0.15	0.17	0.24	0.14	0.21	0.21	0.23	0.26	0.19	0.11

Titanite :

échantillon :	GLz02				S2				GLz02				S2			
minéral :	Ttn I	Ttn I	Ttn I	Ttn I	Ttn I	Ttn I	Ttn I	Ttn I	Ttn II	Ttn II	Ttn II	Ttn II	Ttn II*	Ttn II*		
O	62.1	62.18	62.04	62.15	62.13	62.2	61.99	61.91	61.93	61.84	61.95	61.76				
Al	0.94	0.78	0.86	0.7	0.89	0.77	1.95	1.66	1.54	2.15	2.04	2.6				
Si	12.47	12.45	12.39	12.38	12.31	12.49	12.38	12.49	12.41	12.64	12.51	12.35				
Ca	12.43	12.46	12.71	12.62	12.39	12.44	12.76	12.67	13	12.74	12.51	12.75				
Ti	11.26	11.51	11.25	11.57	11.51	11.52	10.62	10.49	10.68	9.95	10.37	9.87				
Fe	0.81	0.62	0.74	0.59	0.76	0.57	0.29	0.79	0.43	0.67	0.63	0.67				

Bt II* : biotite II dans les fractures des titanites et magnétites ; Ttn II* cœur de titanite II (biotite) remplacée en bordure par des oxydes de Ti + Fe lors de l'altération expérimentale.

Annexe F

L'annexe F présente les résultats de la modélisation des conditions de stabilité de certaines phases minérales dans les expériences de percolation (Chapitre 5) réalisée grâce au programme informatique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). Les concentrations utilisées correspondent aux concentrations moyennes mesurées dans les fluides sortant entre 69 et 103 jours, période de plus grande stabilité à l'équilibre avec le CO₂ selon le script suivant :

```
SOLUTION 1
  temp      180
  pH        7
  pe        4
  redox     pe
  units     umol/kgw
  density   1
  Al        0.6
  Ca        17.5
  K         88.4
  Mg        6.3
  Mn        0.7
  Na        229
  Si        1830.4
  -water    1 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1
  CO2 (g)   0 10
```

Les résultats (Tableau F.1) montrent les phases majeures (feldspaths et quartz) ne sont pas stables à 180°C en pH acide, et donc se dissolvent dans les conditions opératoires de percolation. Concernant les phases susceptibles de précipiter lors de l'altération d'un granite, seul l'indice de saturation (SI) de la boehmite est positif. D'autres calculs réalisés avec le programme PHREEQC, montrent que l'expérience de percolation correspond à une fenêtre de conditions température-pH pour laquelle la boehmite peut précipiter.

Tableau F.1. Indices de saturation de quelques phases dans les conditions finales

Température (°C)	pH	Saturation index							
		Albite	Analcime	Boehmite	Calcite	Kaolinite	K- Feldspar	Quartz	Saponite- Ca
25	7.0	2.02	0.73	1.99	-	6.89	4.65	1.29	-5.21
25	3.9	-5.17	-6.17	-2.12	-6.60	-1.34	-2.55	1.29	-26.08
180	7.0	-3.93	-3.92	-1.56	-	-3.90	-2.87	-0.20	5.18
180	4.9	-4.26	-4.25	0.16	-3.68	-0.45	-3.20	-0.19	-7.37

A pH = 7, l'équilibre avec le CO₂ n'a pas été fait.

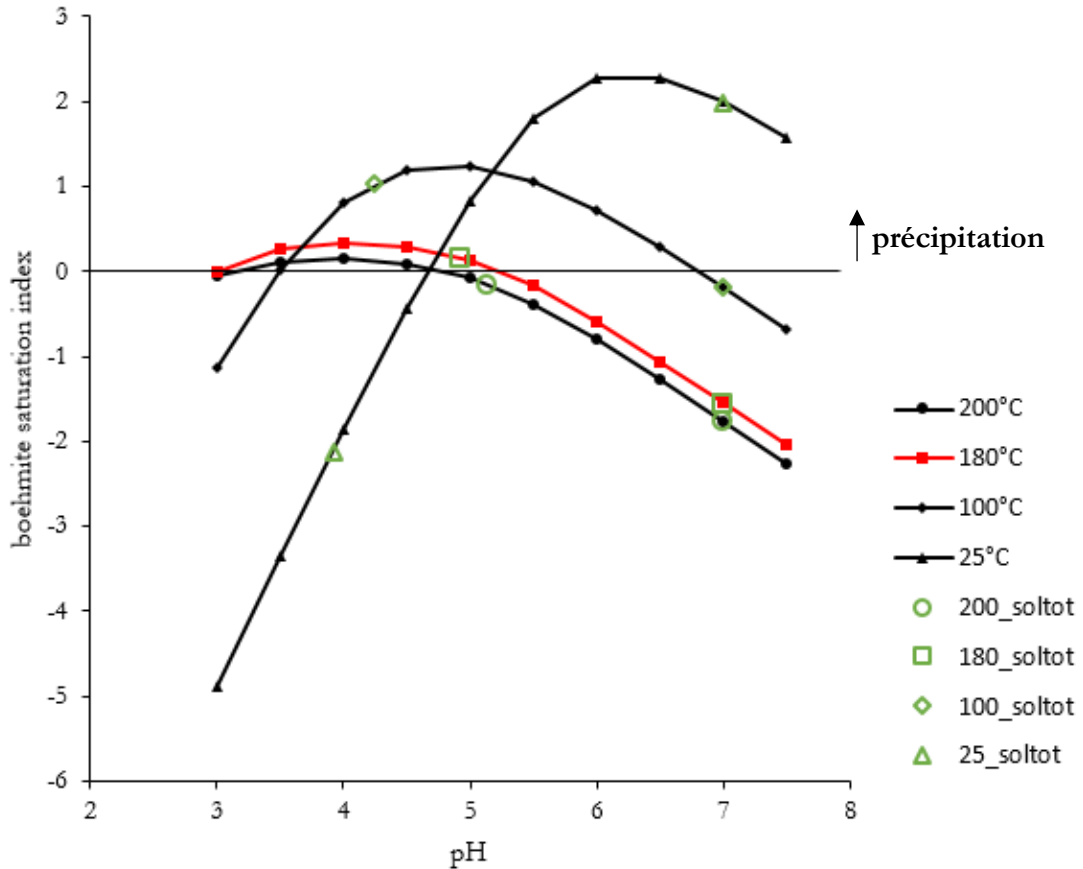


Figure F.1. Indice de saturation de la boehmite en fonction du pH à différentes températures. En trait plein : modélisation pour une solution en batch de composition simple $[Al] = 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour différents pH. La température de l'expérience de percolation est 180°C (en rouge); Symboles (vert) : modélisation avec les compositions des fluides sortants (incluant donc tous les éléments) pour pH neutre et pH estimé à partir de l'équilibre avec le CO_2 . Soit un **pH de 4-5** dans les conditions de l'expérience.

Contrairement à plusieurs expériences de percolation sur des roches granitiques dans des conditions expérimentales différentes mais proches de nos nôtres, la calcite est une phase qui précipite fréquemment (Savage et al., 1987, Azaroula et Fouillac, 1997 ; Yasuhara et al., 2011 ; Sonney et Moutain, 2013). Or, les observations microscopiques sur le granite de la LAuzière montrent pas de précipitation de calcite. Une première hypothèse peut être une faible concentration en Ca total ($\text{Ca} = 0.98\text{wt}\%$, Tableau 5.5) et particulièrement dans les plagioclases fortement altérés et faiblement calciques. Cependant, les calculs montrent que la précipitation de calcite ne dépend pas des concentrations en Ca dans le fluide pour des conditions $T = 180^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 4.9$ (Figure F.2). La stabilité de la calcite est en premier lieu dépendant du pH et les indices de saturation sont positifs (i.e. précipitation de calcite) pour des $\text{pH} > 7$ (Figure F.3).

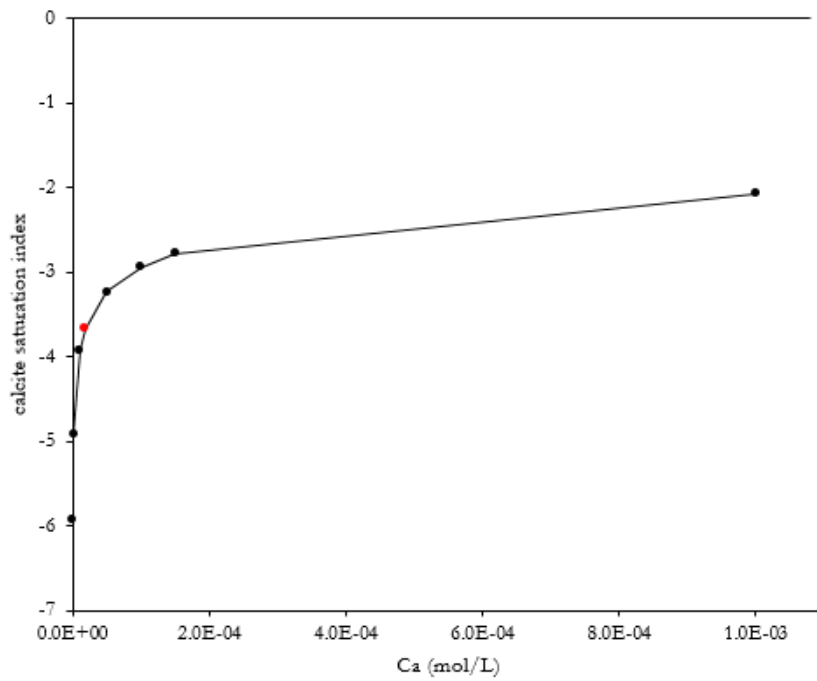


Figure F.2. Indice de saturation de la calcite en fonction de $[Ca]$ à $pH = 4.9$ et $180^{\circ}C$.

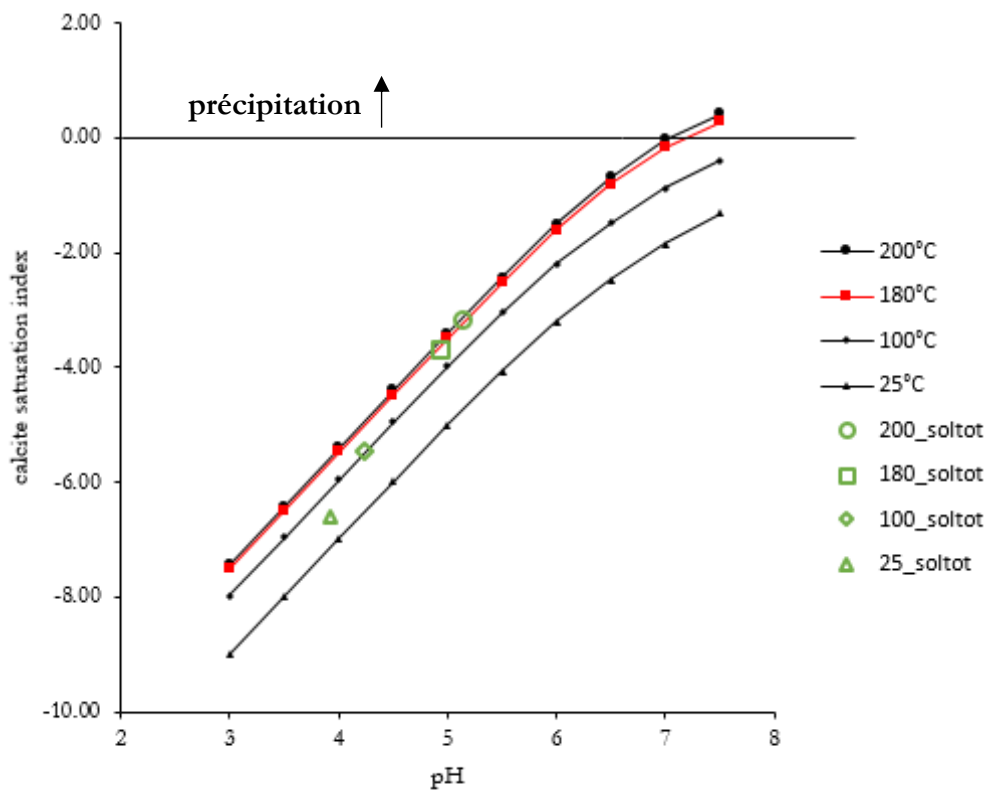


Figure F.3. Indice de saturation de la calcite en fonction du pH à différentes températures. Même commentaire que la figure F.2. précédente avec ici $[Ca] = 17.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et CO_2 est en excès.

