



HAL
open science

Processus d'altération des basaltes du Mont Cameroun : approche géochimique

Marc Bulourde

► **To cite this version:**

Marc Bulourde. Processus d'altération des basaltes du Mont Cameroun : approche géochimique. Géologie appliquée. Université Rennes 1, 2001. Français. NNT : . tel-00619383

HAL Id: tel-00619383

<https://theses.hal.science/tel-00619383>

Submitted on 6 Sep 2011

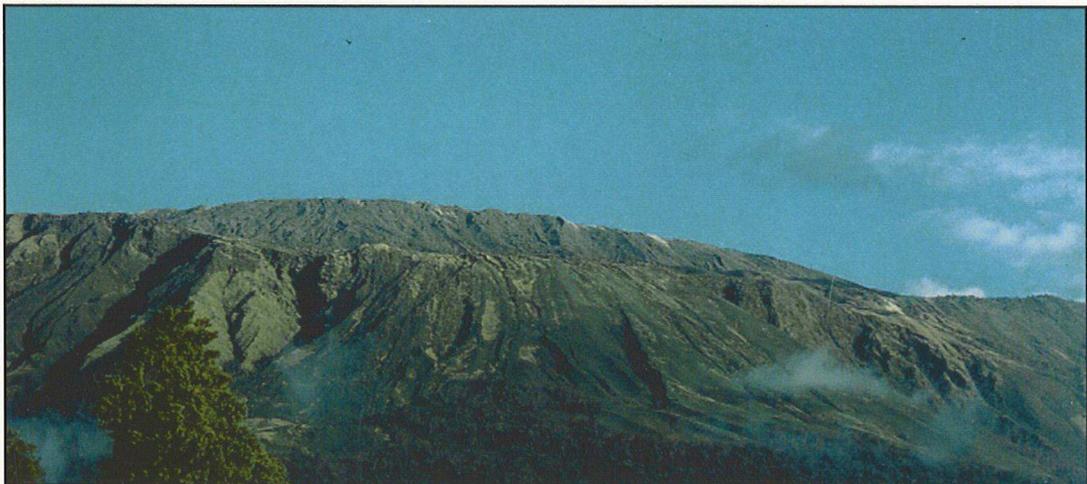
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Marc BULOURE

MÉMOIRES GÉOSCIENCES RENNES

**Processus d'altération des
basaltes du Mont Cameroun :
approche géochimique**



Thèse de l'Université de Rennes 1

MEMOIRE DE GEOSCIENCES - RENNES

N° 100

Marc BULOURE

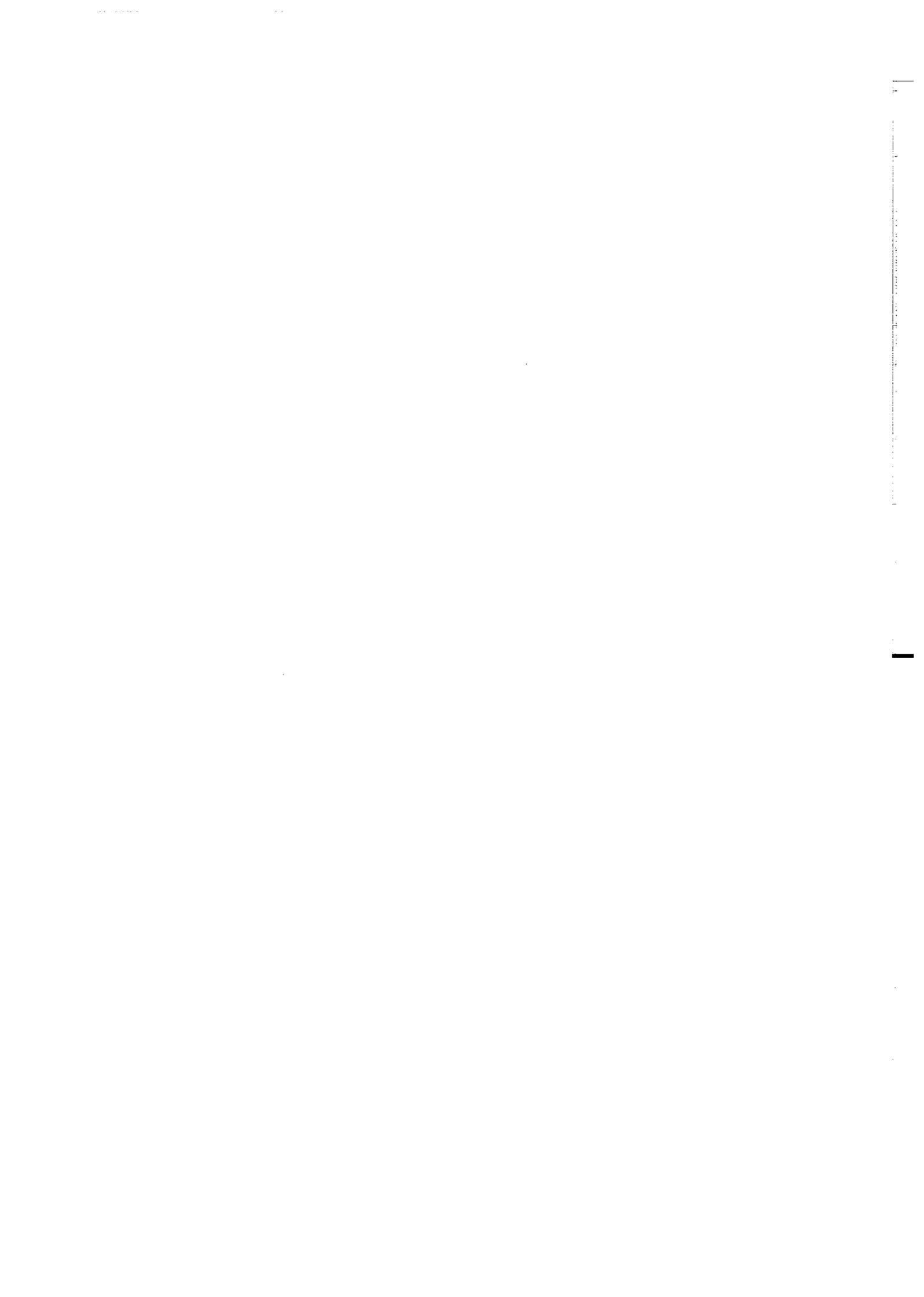
**Processus d'altération des basaltes
Du Mont Cameroun : approche géochimique**

Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I

soutenue le 18 Décembre 2001

**Géosciences - Rennes
UMR -CNRS 6118
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
35042 - Rennes Cédex
(France)**

2001



ISSN : 1240-1498

ISBN : 2-914375-03-4

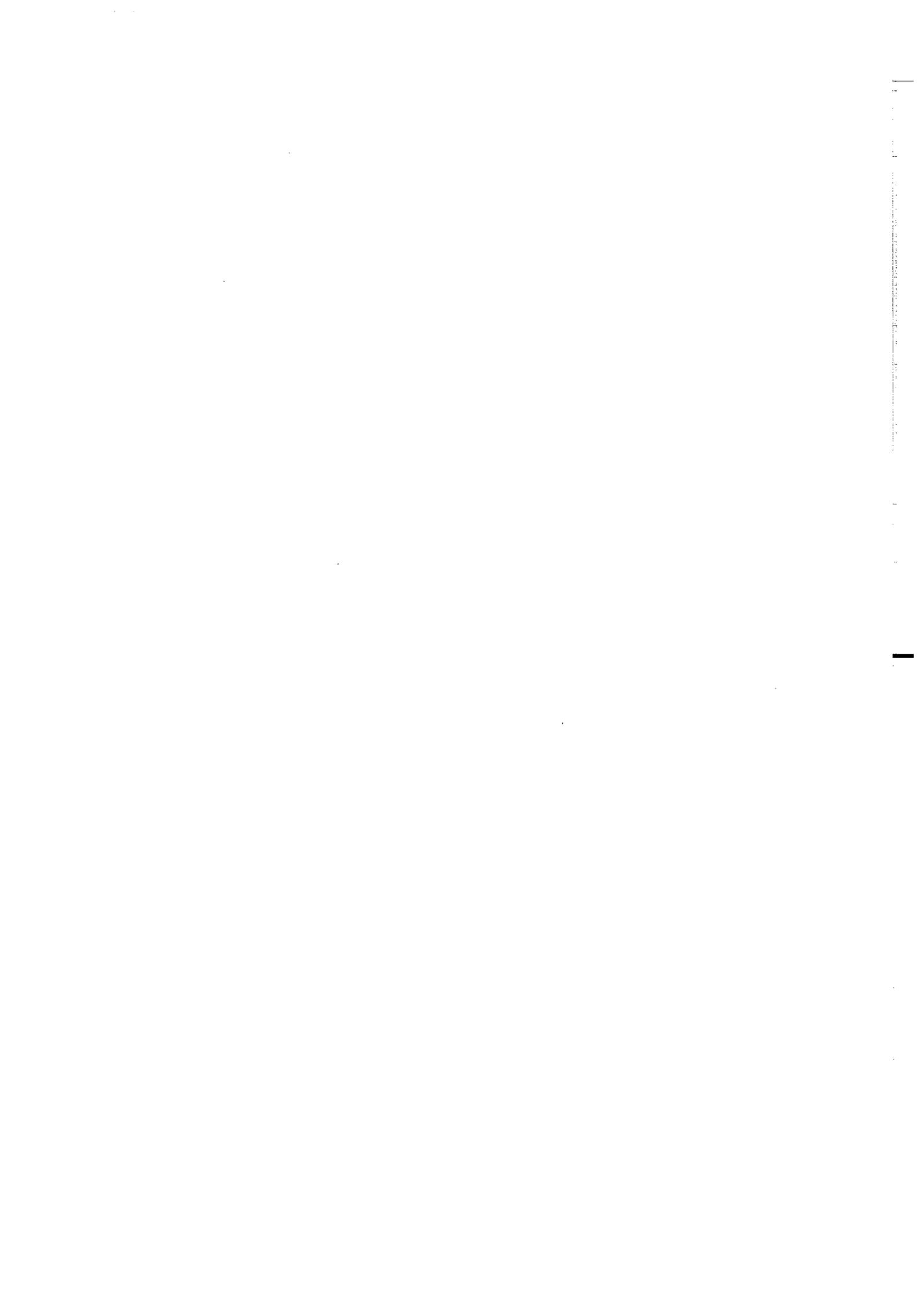
2001

**GÉOSCIENCES-RENNES
UMR-CNRS 6118
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
F - 35042 - RENNES Cédex (France)**

Marc BULOUREDE

**Processus d'altération des basaltes du Mont Cameroun :
Approche géochimique.**

Mémoires de Géosciences Rennes, n° 100, p. 270



Remerciements

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mes deux directrices de thèse, Catherine Chauvel et Aline Dia, pour avoir initié ce projet et m'avoir aidé à le mener à son terme.

Je tiens ensuite à témoigner ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : François Chabaux, professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Bor-Ming Jahn, professeur à l'Université de Rennes 1 et Pierre Schiano, professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans le travail de terrain accompli par Philippe Ildefonse et Bernard Déruelle de l'Université Pierre et Marie Curie, Martine Gérard de l'Institut pour la Recherche et le Développement et Ismaël Ngounouno de l'Université de Ngaoundéré (Cameroun). Merci à eux.

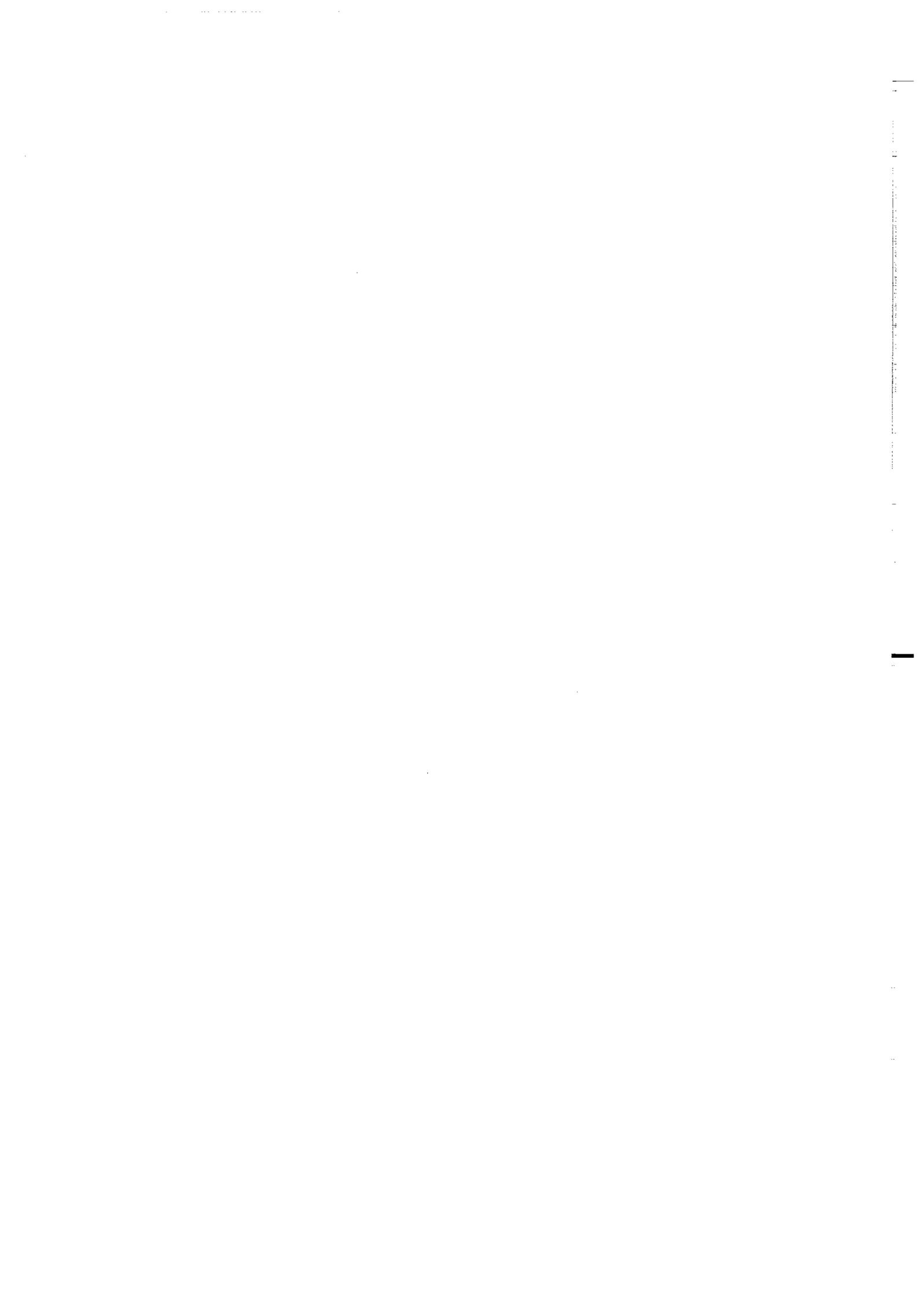
Mes remerciements vont ensuite à l'équipe technique du Laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes. Je pense en particulier à Nicole Morin pour la chimie, Joël Macé pour la spectrométrie de masse et Martine Le Coz-Bouhnik pour l'ICP-MS. La qualité des résultats acquis au cours de cette thèse leur doit beaucoup. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié. Un grand merci pour leur soutien dans les moments difficiles. Merci aussi à MH pour sa constante disponibilité.

Merci à Sylvain Blais, Jean-Jacques Peucat, Michel Ballèvre et Ramon Capdevila, chercheurs à Géosciences Rennes, pour leurs témoignages de sympathie et leurs encouragements.

Enfin, je ne remercierai jamais assez mes parents qui ont supporté mes colères et coups de sang durant ces quatre longues années. Ce travail leur est tout naturellement dédié.

J'aurai au final une pensée pour mes « deux petits feux » : Agathe et Charles.

Bon courage aux suivants : Katia, Olivier, Florent, Vincent, Bruno, Gilles et Mikaël.



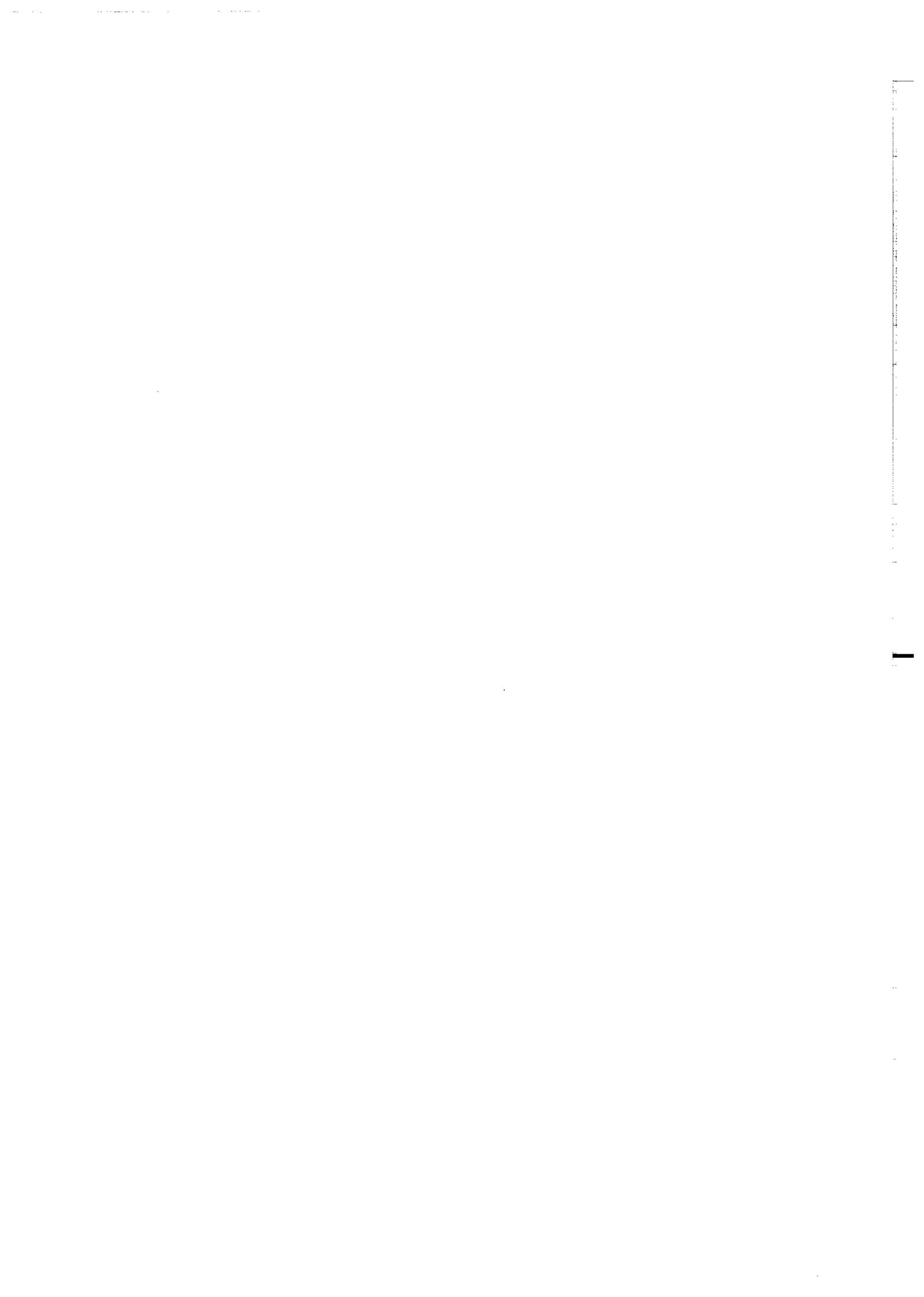
| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 4 |
| Chapitre 1 – présentation du site d’étude : le Mont Cameroun..... | 9 |
| 1.1. Contexte géologique..... | 11 |
| 1.2. Climat..... | 15 |
| 1.3. Végétation..... | 15 |
| Chapitre 2 – Méthodes et techniques analytiques..... | 17 |
| 2.1. Fluorescence X (XRF)..... | 20 |
| 2.1.1. Préparation des échantillons..... | 20 |
| 2.1.2. Principe de l’analyse XRF..... | 20 |
| 2.1.3. Reproductibilité des échantillons et données standards..... | 22 |
| 2.2. Spectrométrie d’émission à plasma (ICP-AES)..... | 24 |
| 2.2.1. Préparation des échantillons..... | 24 |
| 2.2.2. Principe de l’analyse ICP-AES..... | 24 |
| 2.2.3. Incertitudes, limites de détermination et reproductibilité..... | 25 |
| 2.3. Spectrométrie de masse à plasma (ICP-MS)..... | 28 |
| 2.3.1. Préparation des échantillons..... | 28 |
| 2.3.2. Principe de l’analyse ICP-MS..... | 29 |
| 2.3.3. Conditions opératoires..... | 29 |
| 2.3.4. Calibrations externe et interne..... | 30 |
| 2.3.5. Correction des interférences..... | 31 |
| 2.3.6. Limite de détection et limite de quantification..... | 32 |
| 2.3.7. Reproductibilité des échantillons et contribution du blanc..... | 34 |
| 2.3.8. Contrôle qualité..... | 36 |
| 2.4. Activation neutronique (INAA)..... | 38 |
| 2.5. Spectrométrie de masse à source solide (TIMS)..... | 38 |
| 2.5.1. Mesure des rapports isotopiques du Pb, du Sr et du Nd..... | 40 |
| 2.5.1.a. Préparation des échantillons..... | 40 |
| 2.5.1.b. Analyse isotopique en multi-collection..... | 43 |
| 2.5.2. Mesure des rapports isotopiques de l’U..... | 48 |
| 2.6. Spectrométrie de masse à source gazeuse (GSMS)..... | 48 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 3 – Article : Decades of tropical rainfall do not affect the chemical composition of basaltic lava flows in Mount Cameroon (soumis à Chemical Geology)..... | 51 |
| Chapitre 4 – Etude descriptive et analytique de trois profils de sol volcaniques du Mont Cameroun..... | 104 |
| 4.1. Description des profils..... | 106 |
| 4.1.1. Le profil CA9H..... | 106 |
| 4.1.2. Le profil CA9VC..... | 110 |
| 4.1.3. Le profil CA9JC..... | 112 |
| 4.1.4. Synthèse..... | 114 |
| 4.2. Les constituants minéraux des sols..... | 114 |
| 4.2.1. Les méthodes d'analyse..... | 116 |
| 4.2.1.a. La diffraction des rayons X (DRX)..... | 116 |
| 4.2.1.b. La spectroscopie infrarouge (IRTF)..... | 117 |
| 4.2.1.c. Les extractions chimiques sélectives..... | 117 |
| 4.2.2. Résultats..... | 118 |
| 4.2.2.a. Mise en évidence de minéraux secondaires amorphes..... | 118 |
| 4.2.2.b. Quantification des minéraux amorphes..... | 122 |
| 4.3. La matière organique des sols..... | 124 |
| 4.3.1. Teneurs en carbone et en azote..... | 124 |
| 4.3.2. Nature des substances humiques..... | 129 |
| 4.3.3. Les charbons : datations ¹⁴ C et signification des âges obtenus..... | 131 |
| Chapitre 5 – Intensité de l'altération dans les sols..... | 134 |
| 5.1. Définition de l'index chimique d'altération ou C.I.A..... | 135 |
| 5.2. Variation du C.I.A. dans les profils de sol étudiés..... | 135 |
| 5.2.1. Cas des profils CA9JC et CA9VC..... | 135 |
| 5.2.2. Cas du profil CA9H..... | 137 |
| 5.3. Caractérisation de la roche mère non altérée..... | 139 |
| 5.4. Degré d'altération des matériaux sols..... | 148 |
| 5.5. Facteurs influant sur l'intensité de l'altération..... | 148 |
| 5.5.1. Facteur temps : Durée d'exposition des matériaux sols en surface..... | 148 |
| 5.5.2. Facteur climatique : Conditions de drainage..... | 152 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre 6 – Mise en évidence d’apports allochtones dans les sols..... | 154 |
| 6.1. Introduction..... | 155 |
| 6.2. Les variations isotopiques en strontium, néodyme et plomb dans les séquences de sol..... | 157 |
| 6.2.1. Notions élémentaires d’isotopie..... | 157 |
| 6.2.2. Cas des profils CA9JC et CA9VC..... | 157 |
| 6.2.2.a. <i>Le plomb.....</i> | <i>157</i> |
| 6.2.2.b. <i>Le strontium et le néodyme.....</i> | <i>171</i> |
| 6.2.3. Cas du profil CA9H..... | 180 |
| 6.2.3.a. <i>Le plomb.....</i> | <i>180</i> |
| 6.2.3.b. <i>Le strontium et le néodyme.....</i> | <i>183</i> |
| | |
| Chapitre 7 – Les mobilités chimiques élémentaires dans les sols..... | 186 |
| 7.1. Introduction..... | 187 |
| 7.2. Mobilités des éléments dans les sols : approche théorique..... | 187 |
| 7.3. Mobilités des éléments majeurs et traces dans les horizons internes C et B/C des séquences de sol..... | 190 |
| 7.3.1. Choix d’un élément immobile..... | 191 |
| 7.3.2. Les mobilités en U, Rb, Ba, Cs et K..... | 194 |
| 7.3.3. Les autres éléments..... | 196 |
| 7.3.4. Etude affinée de la mobilité des terres rares..... | 209 |
| 7.4. Mobilités des éléments majeurs et traces dans les horizons superficielles A₁ et B_w des séquences de sol..... | 211 |
| 7.4.1. Correction des apports sahariens..... | 211 |
| 7.4.2. Les mobilités chimiques dans les horizons A ₁ et B _w des profils CA9JC et CA9VC..... | 221 |
| 7.4.2.a. <i>Quantification des pertes et gains élémentaires.....</i> | <i>221</i> |
| 7.4.2.b. <i>Comportement des terres rares.....</i> | <i>229</i> |
| 7.4.3. Les mobilités chimiques dans les horizons A ₁ et B _w du profil CA9H..... | 238 |
| | |
| Conclusion..... | 244 |
| | |
| Bibliographie..... | 249 |
| Annexe A..... | 262 |
| Annexe B..... | 268 |



INTRODUCTION



Introduction

Les travaux effectués depuis une vingtaine d'années sur les carottes de glace polaire ont mis en évidence une augmentation exponentielle de la quantité de CO₂ atmosphérique depuis la fin du 18^{ème} siècle, période coïncidant avec la première révolution industrielle en Europe, jusqu'à nos jours. Le lien avec les activités humaines et en particulier la combustion de matière organique fossile (pétrole, charbon) est désormais clairement établi. L'augmentation du CO₂ atmosphérique et plus généralement des gaz à effet de serre (méthane, oxyde nitreux, ozone, CFC) influe sur le régime thermique de la planète. Le réchauffement planétaire actuel mis en évidence par le GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Etude du Climat) serait potentiellement lié à ce phénomène. Dès lors, la quantification des flux de CO₂ entre les grands réservoirs constitutifs du système Terre (atmosphère, hydrosphère, biosphère, lithosphère, asthénosphère) et la connaissance des mécanismes capables de réguler la quantité de CO₂ dans l'atmosphère apparaissent comme des objectifs scientifiques majeurs. Au cours du cycle biogéochimique du carbone, les principaux processus consommateurs de CO₂ sont :

◆ l'altération des roches silicatées à la surface des continents, selon la réaction schématique : $MgSiO_3 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^- + SiO_2$

◆ l'hydrolyse des carbonates : $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

◆ la dissolution de CO₂ dans l'eau par déplacement de l'équilibre CO₂ gazeux ↔ CO₂ dissous

◆ l'assimilation de CO₂ par les organismes autotrophes lors de la photosynthèse

A court terme, le pouvoir tampon des masses océaniques et une activité photosynthétique accrue peuvent en partie limiter la croissance du CO₂ dans l'atmosphère. Toutefois, à plus longue échéance, seuls les processus géologiques d'altération sont à même d'agir significativement sur les bilans de CO₂ (Berner et al., 1983).

A ce titre, l'altération des roches dans les environnements de surface a suscité un intérêt croissant dans la communauté scientifique. Elle a été l'objet de nombreuses études récentes, focalisées sur deux points essentiels :

① Caractériser les processus d'altération à une très large échelle à partir de la chimie des grand fleuves (e.g., Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1995 ; Boeglin et Probst,

1998 ; Gaillardet et al., 1999). L'eau est le milieu réactionnel où se dissolvent les phases minérales primaires et où croissent les minéraux secondaires d'altération. En outre, c'est un fluide vecteur incomparable, capable de charrier les produits de l'altération à l'état solide, colloïdal ou dissout. Dès lors, les flux de matière en solution et en suspension renseignent respectivement sur les taux d'altération chimique et mécanique à l'échelle des systèmes hydrologiques étudiés. Ainsi, l'étude des fleuves drainant de vastes bassins versants a permis de quantifier l'érosion chimique et mécanique des continents et d'établir des bilans géochimiques globaux.

- ② Evaluer l'incidence de paramètres tels que la lithologie, le climat, la topographie et la végétation sur l'intensité de l'altération. Les travaux de recherche réalisés sur des petits bassins versants monolithologiques (Amiotte Suchet et Probst, 1993 ; Bluth et Kump, 1994 ; Gíslason et al., 1996 ; Louvat et Allègre, 1997 ; Louvat et Allègre, 1998) ont montré l'influence de la nature de la roche sur les taux d'altération chimique et les taux de consommation de CO₂. Les roches basaltiques, constituées de verre et de minéraux ferromagnésiens aisément altérables, montrent parmi les plus forts taux d'altération chimique ainsi que les taux de consommation de CO₂ les plus élevés avec les shales et les carbonates. Cependant, pour un type de roche donné, il existe une certaine variabilité qui témoigne de l'influence de paramètres autres que lithologique sur l'altération. Selon Amiotte Suchet et Probst (1993), le flux de CO₂ consommé est principalement fonction de la lithologie et du débit spécifique (débit annuel de la rivière normalisé à la surface de l'aire drainée). Cette dépendance vis-à-vis du flux d'eau se retrouve pour le taux d'altération chimique (Reynolds et Johnson, 1972) et atteste de l'importance des zones tropicales humides où les débits mesurés sont les plus forts. En liaison avec le point précédent, Meybeck (1986), de même que White et Blum (1995), souligne le rôle fondamental joué par les conditions climatiques sur l'efficacité de l'altération : un climat chaud et humide favorise une dégradation rapide du substratum rocheux. Par ailleurs, Gaillardet et al. (1999) insistent sur le couplage entre altération chimique et altération mécanique et suggèrent que seule une dénudation physique intense et active, propre aux régions montagneuses, garantit le maintien d'un fort taux d'altération chimique et de consommation de CO₂. Enfin, d'autres auteurs (Drever, 1994 ; Benedetti et al., 1994 ; Cochran et Berner, 1996 ; Moulton et Berner, 1998) mettent plus particulièrement l'accent sur le rôle de la végétation et observent une augmentation significative du taux d'altération chimique en présence d'un couvert végétal.

Du fait des relations d'interdépendance entre les paramètres susceptibles d'influer sur l'altération (par exemple : pluviosité et débit spécifique, climat et végétation), il s'avère souvent difficile d'évaluer leur impact spécifique et par conséquent leur importance relative. La compréhension des facteurs qui régissent l'altération des roches n'est réellement possible qu'au travers d'études localisées dans des contextes environnementaux bien contraints.

Cette thèse s'inscrit dans cette démarche et s'insère dans les programmes PROSE (PROgramme Sols et Erosion) puis PNSE (Programme National Sols et Erosion), cofinancés par l'IRD et l'INSU/CNRS. Elle se propose d'analyser, dans le cadre des coulées de lave du Mont Cameroun, les mobilités chimiques associées à l'altération des laves basaltiques en fonction de conditions locales d'altération, à savoir : différences de température et de pluviosité, présence ou non de végétaux à la surface des coulées, âge des roches. En outre, afin de juger de l'influence de la texture de la roche sur l'amplitude des mobilités chimiques, deux types de matériaux ont été conjointement étudiés : des coulées massives et des dépôts pyroclastiques.

Le choix pour ce travail des coulées de lave du Mont Cameroun a été en partie motivé par la volonté de se placer dans des conditions optimales (mais non uniformes) du point de vue de l'altération, à savoir : fortes précipitations, chaleur et humidité permanentes, établissement rapide d'un couvert végétal sur les laves. D'autre part, nous souhaitons disposer d'un matériel basaltique récent. En effet, l'âge des basaltes semble exercer un contrôle déterminant sur le taux d'altération chimique. Plus la roche est jeune (i.e., riche en phases rapidement altérables), plus le taux d'altération est élevé. Ainsi, l'essentiel des mobilités chimiques se produit au cours du premier million d'années suivant la mise en place de la lave (Gíslason et al., 1996). De plus, le fait de bénéficier, dans le cas du Mont Cameroun, de coulées historiques (<100 ans) parfaitement datées offre l'opportunité de déterminer les vitesses de mise en œuvre des processus réactionnels de l'altération. Autrement dit, nous pouvons envisager d'évaluer les délais et taux de transfert des éléments depuis les laves vers l'hydrosphère à une échelle séculaire.

Par ailleurs, l'étude de l'altération des laves basaltiques présente un intérêt spécifique. En effet, la chimie des basaltes apporte des informations essentielles sur la composition du manteau terrestre. Leur signature isotopique est considérée comme représentative de leur source et leur composition en éléments traces est utilisée pour contraindre les processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Avant d'élaborer des modèles pétrogénétiques à partir de la composition des laves basaltiques, il est indispensable de faire la part entre les caractéristiques chimiques liées au magmatisme et celles induites par les phénomènes

d'altération subséquents. Les laves récentes sont généralement considérées comme peu affectées par les processus d'altération. Nous verrons si ceci se vérifie toujours dans les conditions extrêmes d'altération du Mont Cameroun.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- ◆ Présentation du Mont Cameroun dans le **chapitre 1**
- ◆ Description des outils analytiques employés au cours de cette thèse dans le **chapitre 2**
- ◆ Etude de l'altération des coulées de laves massives historiques du Mont Cameroun dans le **chapitre 3** (ce chapitre est rédigé en anglais dans la perspective d'une publication dans la revue internationale *Chemical Geology*)

Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude des processus d'altération dans trois profils de sol développés à partir de dépôts pyroclastiques :

- ◆ Présentation des profils de sols dans le **chapitre 4**
- ◆ Evaluation de l'intensité de l'altération dans les sols, **chapitre 5**
- ◆ Mise en évidence d'apports allochtones dans les sols, **chapitre 6**
- ◆ Caractérisation des mobilités chimiques élémentaires dans les sols, **chapitre 7**

CHAPITRE 1

PRESENTATION DU SITE D'ETUDE : LE MONT CAMEROUN

Ce chapitre retrace les principales caractéristiques géologiques et environnementales du site choisi pour cette étude. Nous situerons tout d'abord le Mont Cameroun dans le cadre plus général de la Ligne du Cameroun puis nous nous intéresserons à deux facteurs susceptibles d'influer sur l'altération : le climat et la végétation.

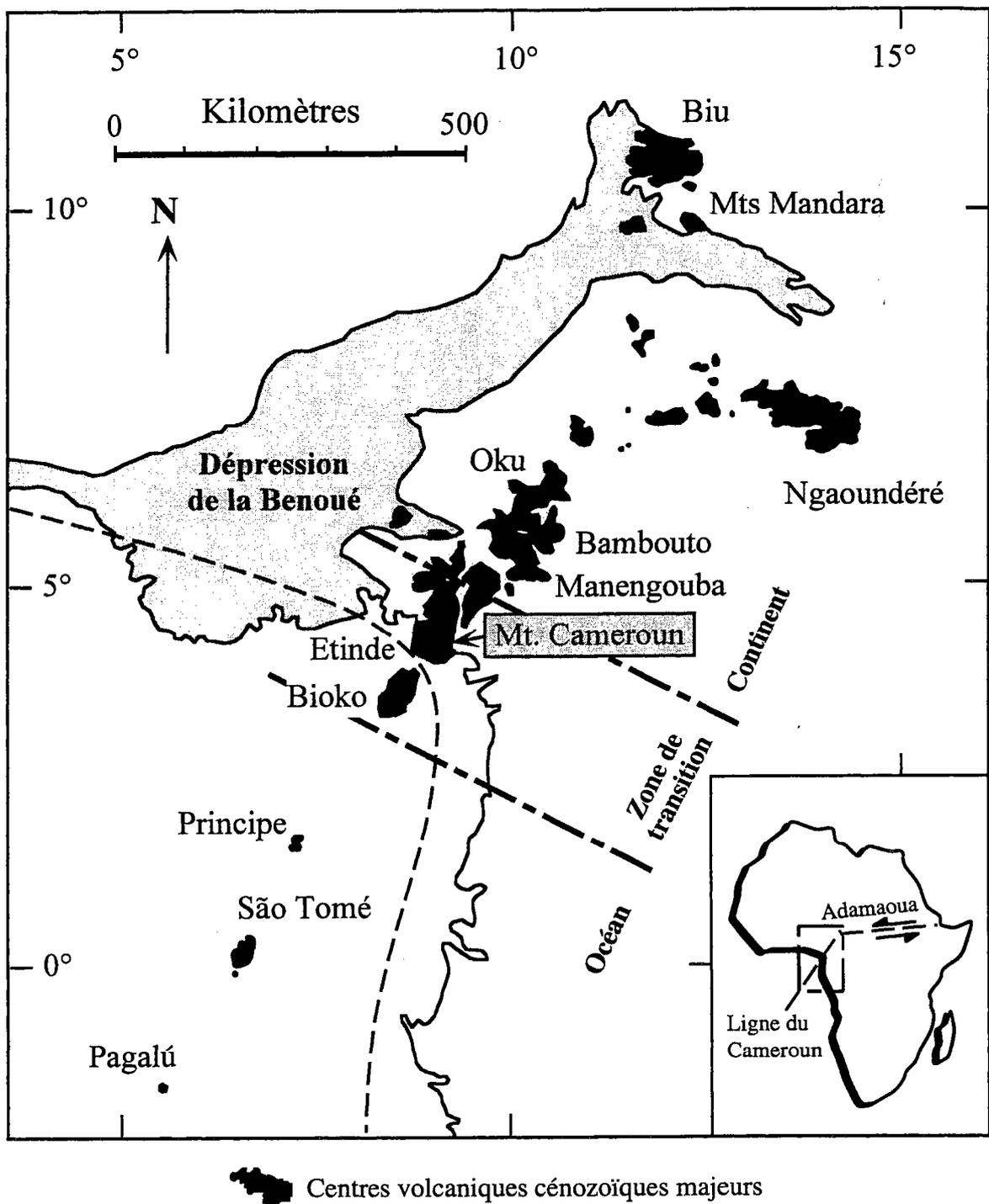


Fig.1.1 : Localisation de la Ligne du Cameroun et de ses principaux centres volcaniques. Carte adaptée d'après Lee et al. (1994).

Chapitre 1 – Présentation du site d'étude : le Mont Cameroun

1.1. Contexte géologique

Le Mont Cameroun est un édifice volcanique majeur situé sur la bordure Ouest de la plaque continentale africaine. Son sommet, le Fako, culmine à 4095 m. Il appartient à un alignement tectono-volcanique orienté SO – NE : la Ligne du Cameroun. Celle-ci forme une barre de reliefs, segmentée en deux branches à sa terminaison Nord, qui s'étend sur près de 1600 km depuis le Sud du Lac Tchad jusqu'aux îles du Golfe de Guinée (fig.1.1). Cette chaîne est active depuis au moins 65 Ma (Lee et al., 1994). Elle comporte de nombreux complexes plutoniques et douze principaux centres volcaniques cénozoïques répartis entre les domaines océanique et continental, de part et d'autre de la marge africaine (fig.1.1).

D'un point de vue structural, la Ligne du Cameroun apparaît divisée par un important réseau de failles qui dessine une alternance de horsts et de grabens. Cette déformation extensive résulte des tensions associées au fonctionnement senestre de la grande zone décrochante de l'Adamaoua (Moreau et al., 1987 ; Déruelle et al., 1991). La morphologie du Mont Cameroun est directement liée à la tectonique régionale. Sa structure est typique d'un horst volcanique. Il est délimité par des failles normales SO – NE qui confèrent à ses flancs NO et SE de fortes pentes (fig.1.2).

Le Mont Cameroun est actuellement le seul volcan actif de la Ligne du Cameroun. Il s'est édifié sur un socle métamorphique précambrien recouvert des sédiments crétacés à quaternaires des bassins de Douala et du Rio del Rey (Dumort, 1968). Les coulées les plus anciennes sont datées du Miocène supérieur (11 Ma). Huit éruptions se succédant avec une rythmicité de 15 à 25 ans ont été enregistrées au cours du vingtième siècle, la plus récente datant de Mai 2000. Ces éruptions ont donné des coulées de laves sur les flancs du volcan ainsi que des dépôts de cendres et de lapillis. Les laves du Mont Cameroun consistent principalement en picrites, basaltes alcalins, hawaiiites et mugearites (Déruelle et al., 1987). La série du Mont Cameroun est typiquement alcaline, caractérisant ainsi un magmatisme intraplaque. La magma est vraisemblablement issu d'une zone de stockage infra-lithosphérique alimentée par une source située en profondeur dans le manteau (Lee et al., 1994). Toutes les laves sont sous-saturées à néphéline normative (Déruelle et al., 1987).

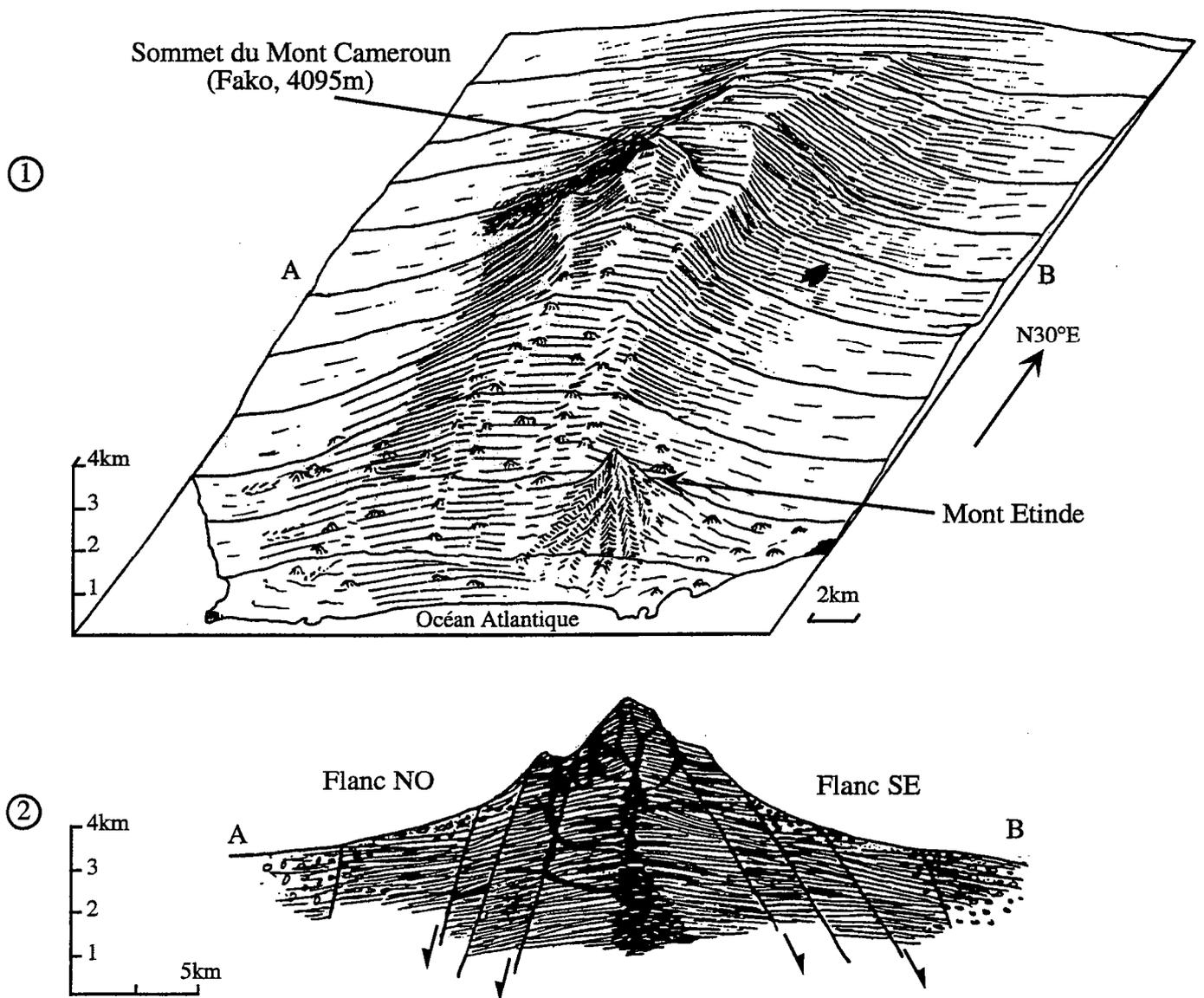


Fig.1.2 : (1) Morphologie du Mont Cameroun (d'après la carte topographique au 1/200000^e Buea - Douala, Nat. Geogr. Centre, Yaoundé, 1979). (2) Coupe géologique schématique. Représentations d'après Déruelle et al. (1987).

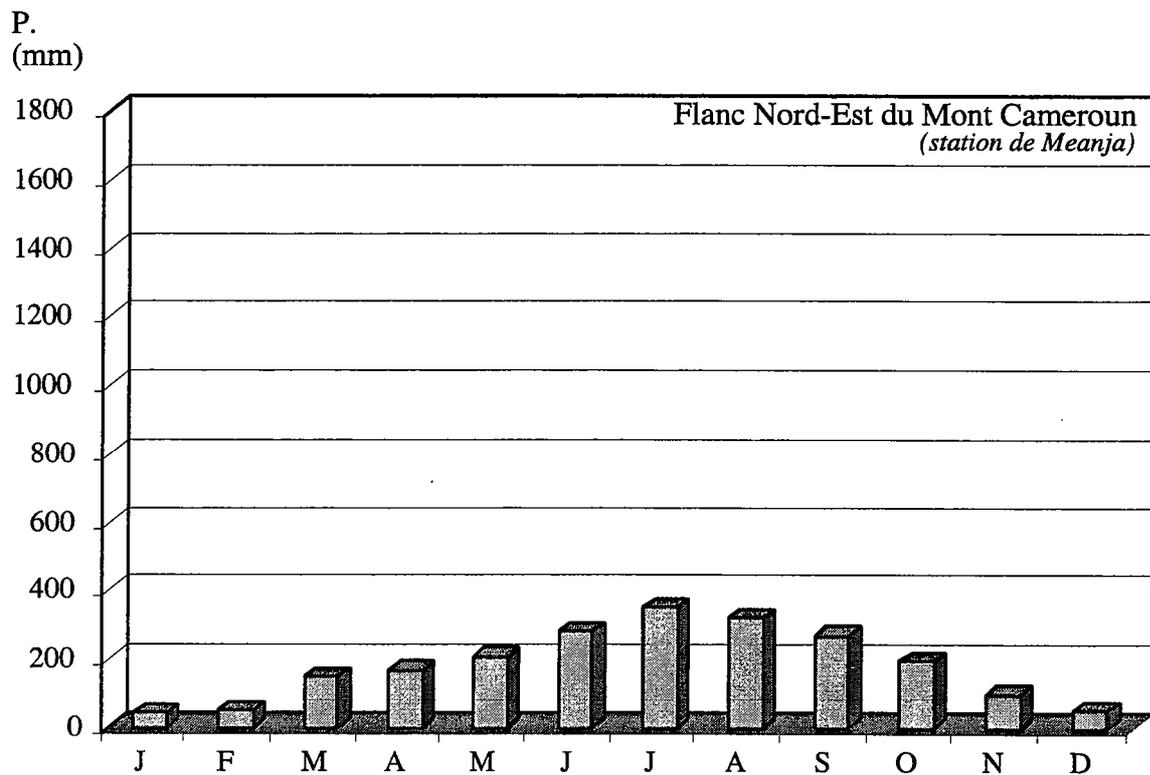
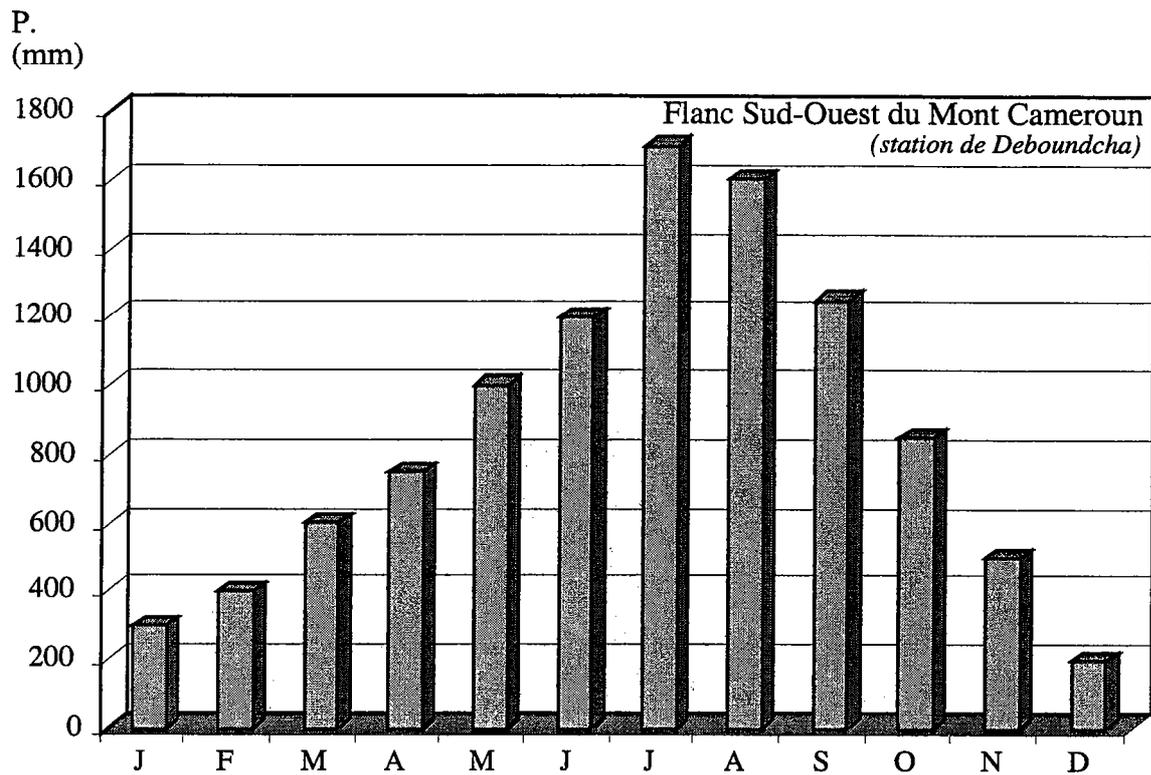
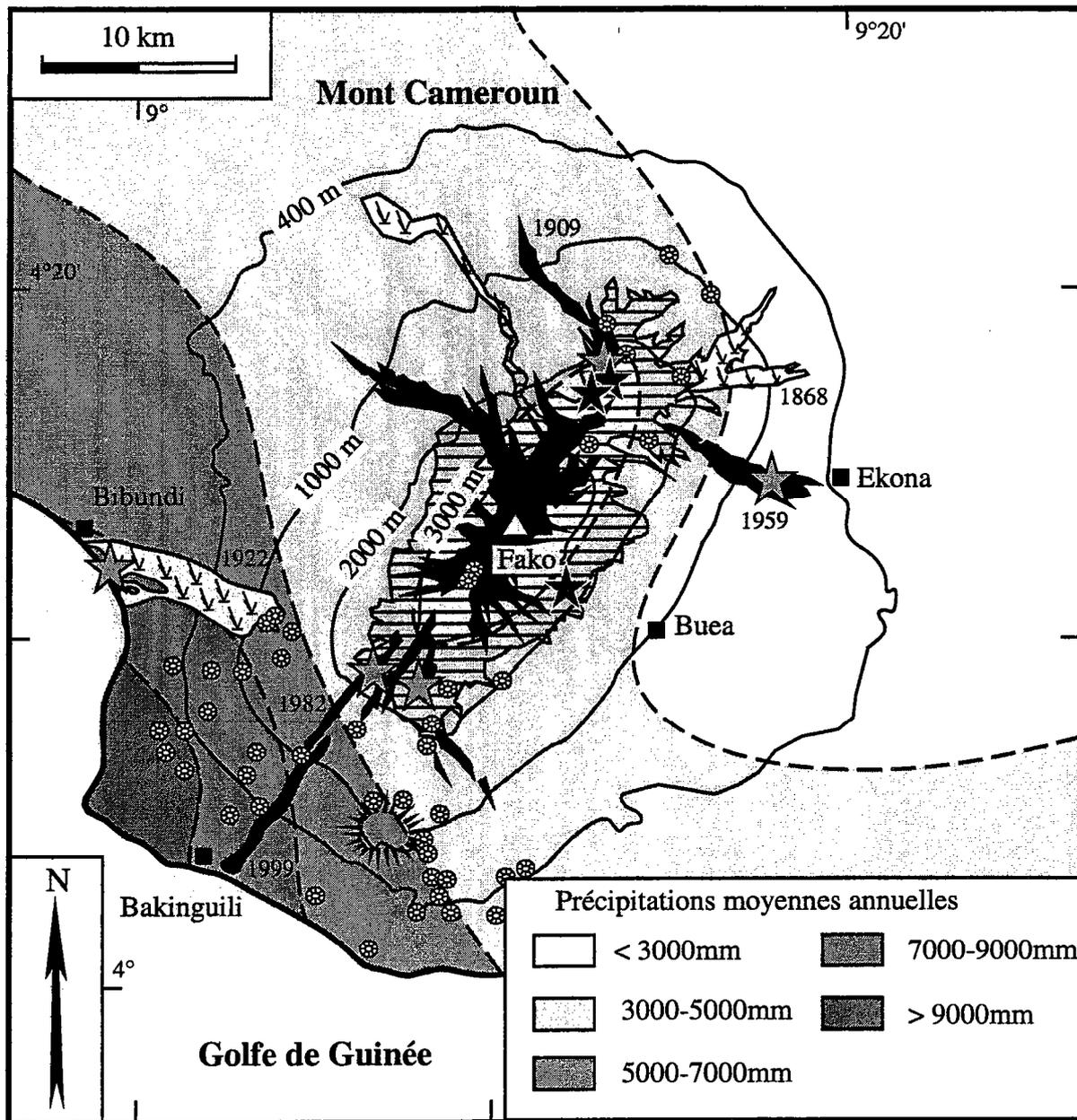


Fig.1.3 : Répartition annuelle des précipitations sur le Mont Cameroun. Un fort contraste pluviométrique existe entre le flanc Sud-Ouest du volcan sous influence maritime et le flanc Nord-Est à l'abri des vents humides. Adaptées d'après Sieffermann (1973).



- Couléés récentes non pédogénisées
- ▽▽▽ Couléés récentes reconquises par la végétation
- ▬ Limite forêt ombrophile - savanes d'altitude
- ⊗⊗ Cônes adventifs
- △ Sommet du Mont Cameroun (Fako, 4095m)
- ☀ Mont Etinde
- ☆ Sites d'échantillonnage des coulées massives d'âge < 100 ans
- ★ Sites d'échantillonnage des profils de sol formés sur dépôts pyroclastiques

Fig.1.4 : Carte schématique du Mont Cameroun indiquant la position des points de prélèvements des coulées et des sols étudiés dans le cadre de cette thèse.

1.2. Climat

La masse imposante du Mont Cameroun face à l'océan constitue un obstacle à la circulation atmosphérique. Il en résulte une ligne de partage climatique entre les flancs SO et NE du volcan.

✦ Directement exposé aux vents océaniques humides, le flanc SO correspond à la zone la plus pluvieuse. Le climat est de type équatorial. Il se caractérise par des précipitations exceptionnellement abondantes, comprises entre 10 et 12 m par an. La saison sèche est inexistante (fig.1.3).

✦ Le climat du flanc NE est moins humide (2,5 à 5 m de précipitation par an) et se distingue du précédent par une saison relativement sèche de Novembre à Mars (fig.1.3).

La température moyenne annuelle au pied du Mont Cameroun est de 26 à 29°C. Elle chute à 0°C au sommet. Le taux d'humidité est constamment supérieur à 75 – 80%. Maley et Brenac (1998) et Nguetsop et al. (1998) ont montré que le climat du Cameroun occidental n'a pas toujours été ce qu'il est actuellement. Des phases plus arides et des phases plus humides se sont succédées au cours des derniers millénaires. Ces changements climatiques sont détaillés chapitre 5.5.2.

1.3. Végétation

Les conditions climatiques qui règnent sur le Mont Cameroun favorisent l'épanouissement d'une végétation luxuriante. L'âge du substrat volcanique et l'altitude sont deux facteurs essentiels qui déterminent la nature du couvert végétal. Les coulées les plus récentes sont colonisées par des espèces pionnières tels les lichens et les mousses. Le peuplement végétal évolue ensuite vers des graminées, des formations arbustives ou des arbres en fonction de l'altitude. La forêt ombrophile sempervirente est présente jusqu'à une altitude d'environ 2500 m (fig.1.4). Des prairies graminéennes (savanes d'altitude) lui succèdent puis au-delà de 3800m, les laves, même anciennes, ne sont plus recouvertes que par un épais tapis de lichens et de mousses en mamelons.

En conclusion, le Mont Cameroun offre une opportunité unique d'étudier les processus d'altération des laves basaltiques (lato sensu) dans une grande variété de conditions

bioclimatiques. L'influence du climat et du couvert végétal sur l'altération peut ainsi être évaluée. En outre, l'activité volcanique récente et parfaitement datée du Mont Cameroun permet un calage précis dans le temps. Des coulées massives d'âge < 100 ans ainsi que des profils de sol formés sur dépôts pyroclastiques ont été échantillonnés en divers points de la circonférence du volcan (fig.1.4). Des informations spécifiques à chaque site d'échantillonnage sont données chapitre 3 pour les coulées massives et chapitre 4 pour les profils de sol.

CHAPITRE 2

METHODES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

Ce chapitre présente les procédures analytiques utilisées pour le dosage des éléments majeurs et des éléments traces dans ce travail. Il décrit en outre les protocoles adoptés pour les analyses isotopiques du strontium, du plomb, du néodyme, de l'uranium et de l'oxygène.



Chapitre 2 – Méthodes et techniques analytiques

Cette étude a bénéficié d'un échantillonnage se composant d'une part de laves massives et d'autre part de matériaux sols développés à partir de dépôts pyroclastiques. Le tableau 2.1 résume l'ensemble des analyses géochimiques réalisées. Les teneurs en éléments majeurs et en éléments traces ainsi que les rapports isotopiques du strontium, du néodyme et du plomb ont été mesurés dans tous les échantillons. En outre, des analyses de compositions isotopiques de l'uranium et de l'oxygène ont été pratiquées sur une sélection de laves massives.

| | Eléments majeurs | Eléments traces | Analyses isotopiques | | | | |
|--------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|------|------|------|------|
| | | | Sr | Pb | Nd | U | O |
| Laves massives | XRF | ICP-MS, XRF, INAA | TIMS | TIMS | TIMS | TIMS | GSMS |
| Sols sur dépôts pyroclastiques | ICP-AES | ICP-MS | TIMS | TIMS | TIMS | - | - |

Tableau 2.1 : Techniques physico-chimiques utilisées pour l'analyse des échantillons. Signification des acronymes : XRF (X-ray fluorescence) = Fluorescence X. ICP-AES (inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry) = Spectrométrie d'émission à plasma. ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry) = Spectrométrie de masse à plasma. INAA (instrumental neutron activation analysis) = Activation neutronique. TIMS (thermal ionization mass spectrometry) = Spectrométrie de masse à source solide. GSMS (gaseous source mass spectrometry) = Spectrométrie de masse à source gazeuse.

Les paragraphes ci-dessous présentent les méthodes d'analyse employées. Nous noterons que les éléments traces dans les laves massives ont été analysés à plusieurs reprises au moyen de techniques différentes. Cette démarche est apparue nécessaire pour valider les résultats sur ces échantillons (cf. article, chapitre 3). Les analyses sur les échantillons de sol ont exclusivement porté sur des fractions granulométriques totales. Au préalable, un tri manuel des matériaux sols a été entrepris pour écarter les racines et autres débris végétaux.

Avant analyse, tous les échantillons ont été broyés dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre fine ($\phi < 80 \mu\text{m}$) et homogène.

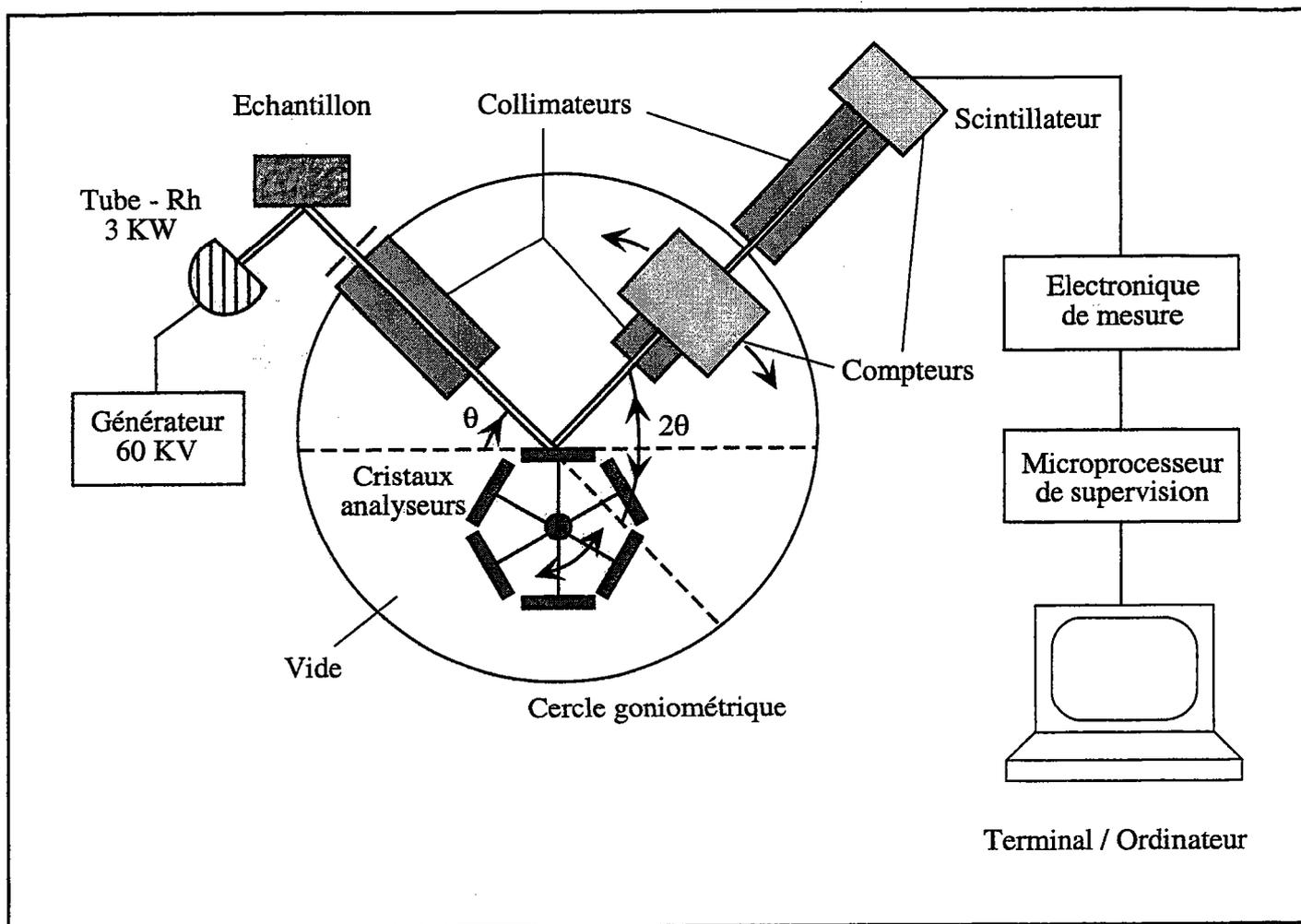


Fig.2.1 : Représentation schématique d'un spectromètre de fluorescence X.

2.1. Fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X a été utilisée pour la mesure des éléments majeurs (Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti) et de certains éléments traces (Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Co, V, Ni, Cr, Ba, Cu) dans les laves massives. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes sur un spectromètre Philips PW1480 muni d'un tube RX à anticathode de rhodium (fig.2.1). La précision sur les mesures et les limites de détection inhérentes à cette méthode d'analyse sont reportées tableau 2.2.

2.1.1. Préparation des échantillons

En premier lieu, les échantillons sont séchés à 110°C puis calcinés à 1000°C. Leur perte au feu à 1000°C est calculée par différence de masse entre la poudre séchée et la poudre calcinée. Elle est exprimée en pourcentage pondéral sur l'échantillon sec.

Les analyses des éléments majeurs s'effectuent sur des « perles ». Ces verres sont obtenus par fusion haute température d'un mélange de 0,75g de poudre de roche calcinée et 4,50g de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), utilisé comme fondant. La fusion s'opère dans des creusets en platine portés à 1200°C dans un four à induction.

Les analyses des éléments traces sont effectuées sur des « pastilles ». L'élaboration des pastilles nécessite 9g de poudre de roche et un liant liquide qui sont compactés à l'aide d'une presse hydraulique.

2.1.2. Principe de l'analyse XRF

Avant l'analyse des échantillons, le spectromètre est étalonné avec des géostandards internationaux de compositions connues permettant de couvrir une large gamme de concentrations. Pour chaque élément, la réponse coups/concentration de l'appareillage est ainsi établie.

L'échantillon est soumis à un rayonnement X généré par une anticathode de rhodium. Ce rayonnement provoque une excitation des couches électroniques des atomes présents dans l'échantillon. Lors du retour des électrons à un état d'énergie fondamental, chaque transition énergétique ΔE se marque par l'émission d'une radiation de fréquence ν et de longueur d'onde λ telle que $\Delta E = h\nu$ et $\lambda = c/\nu$ avec h = constante de Planck et c = vitesse de la lumière. Le spectre de fluorescence de l'échantillon se compose ainsi de différentes longueurs

| Elements majeurs | Précision 1σ (%) | Limite de détection (ppm) | Laves massives | | Standards | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|-----------|--------------|------|--------------|--------------|---------------|--------------|-------|-------------|--------------|
| | | | CA8C1S3 | CA8C1S3 Δ (%) | BHVO | BHVO (Govin) | | BHVO (Plank) | | BHVO (Jenner) | | BEN | BEN (Govin) | |
| | | | | | | | | | Δ (%) | | Δ (%) | | | Δ (%) |
| SiO ₂ (%) | 1 | n.d. | 46,06 | 45,69 | 50,01 | 49,94 | -0,1 | - | - | - | 38,24 | 38,20 | -0,1 | |
| TiO ₂ | 2 | 27,5 | 3,24 | 3,24 | 2,72 | 2,71 | -0,4 | - | - | 2,58 | 2,61 | 1,1 | 1,1 | |
| Al ₂ O ₃ | 1,5 | n.d. | 15,94 | 15,82 | 13,73 | 13,80 | 0,5 | - | - | 9,96 | 10,07 | 1,1 | 1,1 | |
| Fe ₂ O ₃ | 2 | n.d. | 11,88 | 11,81 | 12,40 | 12,36 | -0,3 | - | - | 12,81 | 12,83 | 0,2 | 0,2 | |
| MnO | 10 | 20,6 | 0,20 | 0,20 | 0,18 | 0,168 | -7,1 | - | - | 0,20 | 0,20 | 0,0 | 0,0 | |
| MgO | 3 | 154,8 | 5,39 | 5,28 | 7,24 | 7,23 | -0,1 | - | - | 13,18 | 13,15 | -0,2 | -0,2 | |
| CaO | 2 | n.d. | 9,96 | 10,07 | 11,45 | 11,40 | -0,4 | - | - | 13,97 | 13,87 | -0,7 | -0,7 | |
| Na ₂ O | 1,5 | 380 | 4,24 | 4,16 | 2,27 | 2,26 | -0,4 | - | - | 3,12 | 3,18 | 1,9 | 1,9 | |
| K ₂ O | 5 | 44 | 1,80 | 1,79 | 0,53 | 0,52 | -1,9 | - | - | 1,39 | 1,39 | 0,0 | 0,0 | |
| P ₂ O ₅ | 5 | 58 | 0,82 | 0,82 | 0,27 | 0,273 | 1,1 | - | - | 1,06 | 1,05 | -1,0 | -1,0 | |
| Perte au feu | - | - | 0,18 | 0,26 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Elements traces | | | | | | | | | | | | | | |
| V (ppm) | 5 | 1,9 | 241 | 238 | 299 | 317 | 5,7 | - | - | - | 211 | 235 | 10 | |
| Cr | 5 | 1,4 | 73 | 76 | 290 | 289 | -0,3 | - | - | 338 | 360 | 6,1 | 6,1 | |
| Co | 5 | 1,1 | 33 | 31 | 41 | 45 | 8,9 | - | - | 50 | 60 | 10 | 10 | |
| Ni | 3 | 1,3 | 45 | 48 | 125 | 121 | -3,3 | - | - | 293 | 267 | -26 | -26 | |
| Cu | 3 | 1,4 | 99 | 102 | 134 | 136 | 1,5 | - | - | 79 | 72 | -7 | -7 | |
| Rb | 3 | 0,5 | 44 | 45 | 11 | 11 | 0,0 | - | - | 50 | 47 | -3 | -3 | |
| Sr | 1 | 1,6 | 1119 | 1111 | 399 | 403 | 1,0 | 0,0 | 9,2* | 1399 | 1370 | -29 | -29 | |
| Nb | 3 | 1,4 | 96 | 97 | 18 | 19 | 5,8 | 10 | 399* | 108 | 105 | -3 | -3 | |
| Ba | 2 | 5,6 | 318 | 321 | 137 | 139 | 1,4 | -3,0 | 19,7 | 911 | 1025 | 114 | 114 | |
| Zr | 1 | 1,2 | 379 | 394 | 181 | 179 | -1,1 | 1,7 | 132,86* | 304 | 260 | -44 | -44 | |
| Y | 3 | 0,6 | 39 | 39 | 26 | 27,6 | 5,8 | 4,2 | 184 | 33 | 30 | -3 | -3 | |

Tableau 2.2 : Précisions et limites de détection des analyses réalisées par XRF au laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes (M. Bouhnik - Le Coz, comm. pers.). Concentrations mesurées dans l'échantillon CA8C1S3 et son duplicata par XRF. L'écart relatif Δ entre les deux mesures est indiqué en %. Concentrations mesurées par XRF dans les standards BHVO et BEN (en gras) comparées aux valeurs de Govindaraju (1994), Plank (comm. pers.) et Jenner et al. (1990). Les données suivies d'une astérisque ont été acquises par dilution isotopique. Les écarts relatifs $\Delta > \pm 10\%$ apparaissent en gris foncé. n.d. = non déterminé.

d'onde ou de différentes énergies qu'il convient d'analyser. Pour cela, le principe de la diffraction est utilisé. La loi qui gouverne ce principe est la loi de Bragg : $2 d \sin\theta = k \lambda$. Les radiations émises par l'échantillon arrivent avec un angle d'incidence θ sur un cristal analyseur caractérisé par une distance réticulaire d (distance entre les plans d'atomes du cristal). Le faisceau est alors diffracté selon un angle 2θ (fig.2.1). Pour certaines valeurs de θ , l'appareillage enregistre des maxima d'intensité diffractée correspondant aux raies caractéristiques des éléments en présence. On recherche, pour chaque élément que l'on souhaite analyser, la raie la plus intense ($K\alpha$ ou $L\alpha$), libre si possible d'interférences. Un système de compteurs de photons exprime l'intensité des raies en nombre de coups par seconde. La connaissance de la réponse coups/concentration de l'appareillage permet alors de déterminer la composition chimique de l'échantillon.

2.1.3. Reproductibilité des échantillons et données standards

L'échantillon CA8C1S3 et son duplicata témoignent d'une bonne reproductibilité analytique (tableau 2.2). Les différences relatives de concentration sont au maximum de 2% pour les éléments majeurs et de 7% pour les éléments traces.

Deux géostandards basaltiques internationaux, BEN et BHVO, ont été insérés dans la série d'échantillons à analyser et mesurés comme inconnus. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.2. Dans ce même tableau, une comparaison est proposée avec les valeurs recommandées de Govindaraju (1994), les données ICP-MS de Jenner et al. (1990) et une compilation de données réalisée par T. Plank (comm. pers.) regroupant des données ICP-MS et des mesures de dilution isotopique. Les écarts entre ces valeurs de référence et les concentrations mesurées ne sont pas significatifs en ce qui concerne les éléments majeurs (tableau 2.2). A l'inverse, les éléments traces présentent des anomalies notables :

- La concentration en Rb mesurée dans BHVO est identique à la valeur indiquée par Govindaraju (1994) pour ce standard (tableau 2.2). Cependant, cette valeur est trop élevée au regard de la valeur de dilution isotopique mentionnée par T. Plank (comm. pers.) et de la valeur ICP-MS de Jenner et al. (1990). La courbe d'étalonnage du Rb intégrant la valeur de Govindaraju (1994) pour BHVO, ceci peut entraîner une surestimation des teneurs en Rb dans les échantillons.
- Le Co, le Ba et le Zr dans le standard BEN montrent des écarts relatifs de teneurs > 10% avec les valeurs de Govindaraju (1994). Ces différences n'apparaissent pas dans le

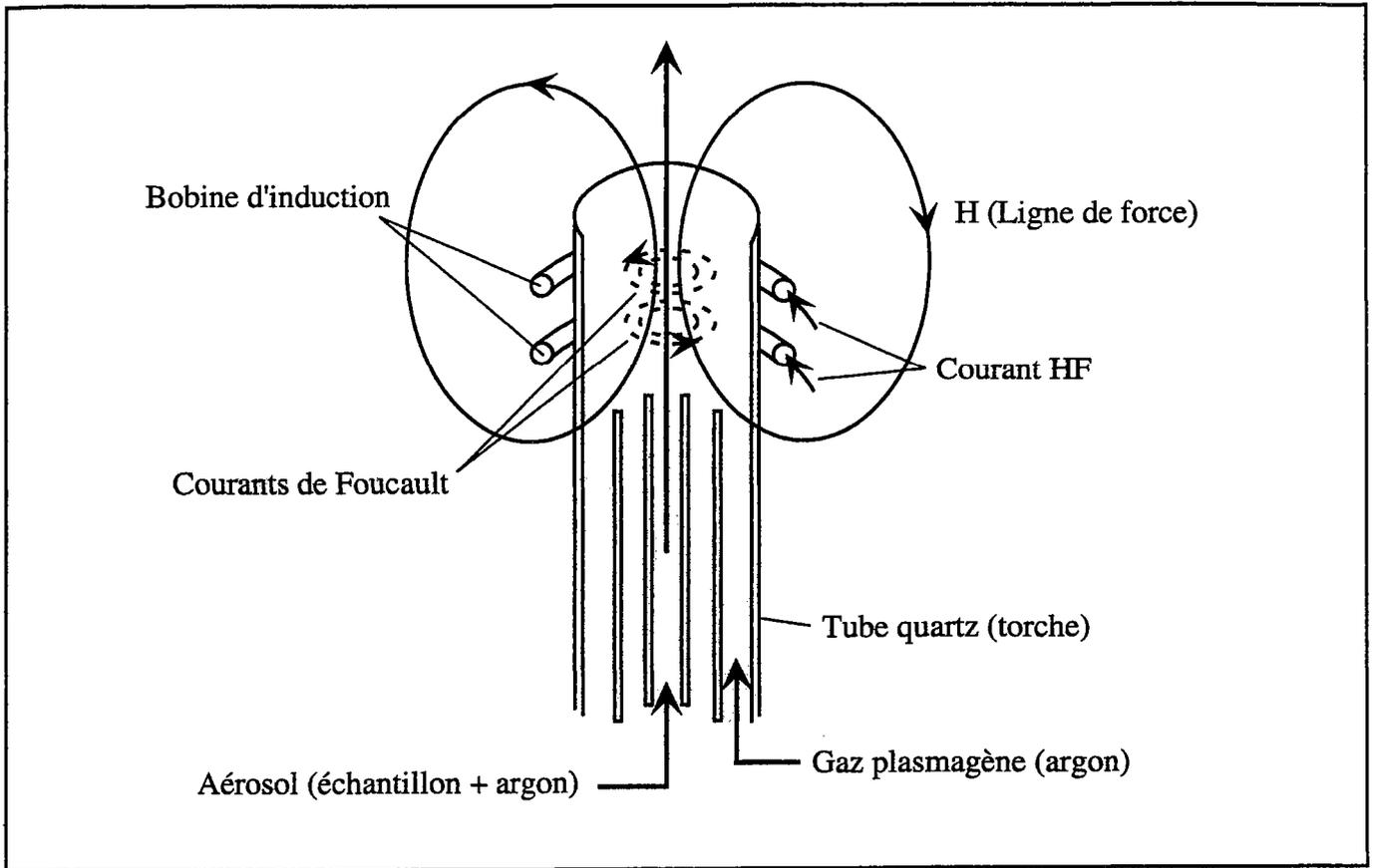


Fig.2.2 : Fonctionnement d'un plasma à couplage induit

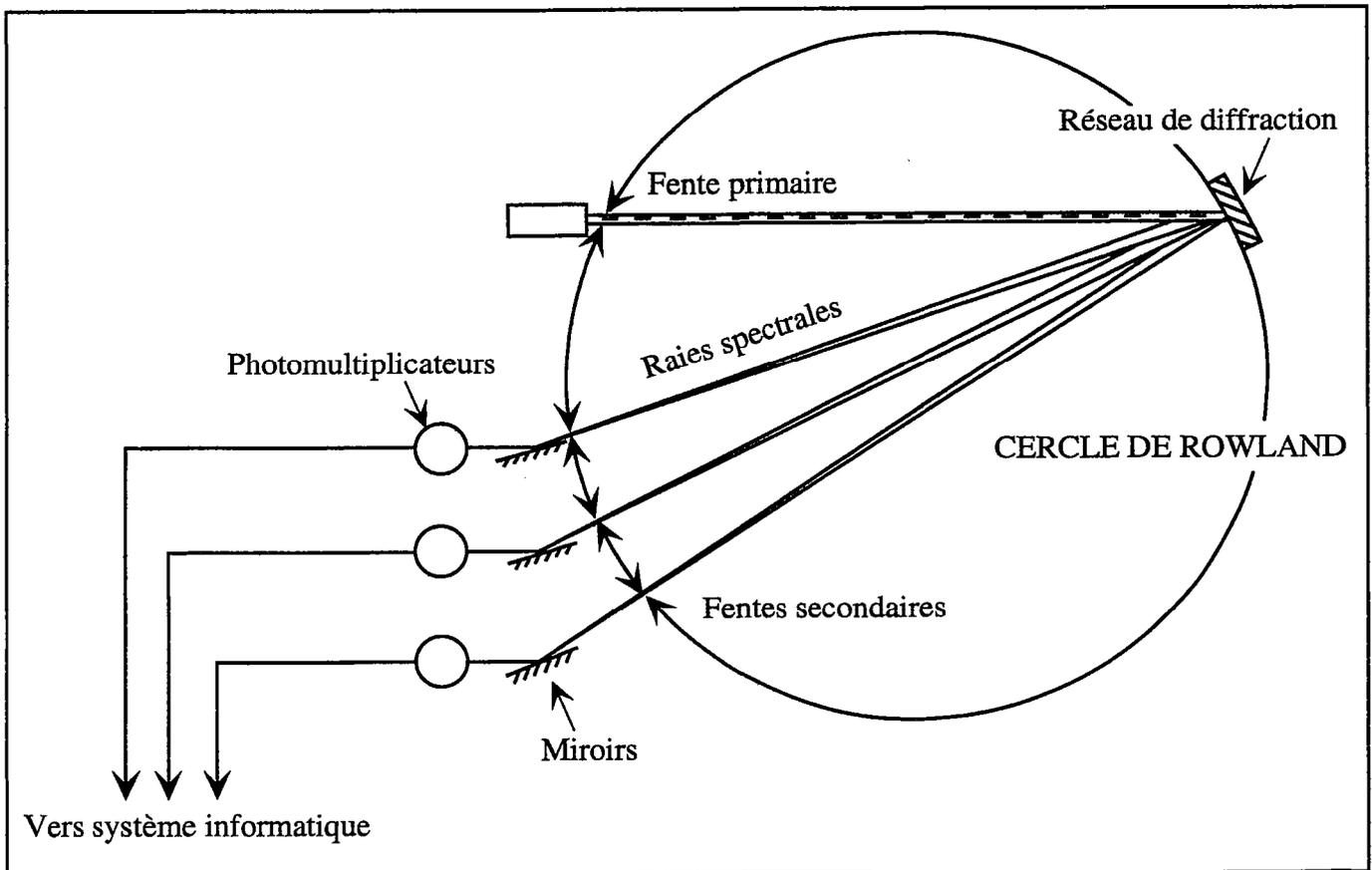


Fig.2.3 : Schéma synoptique d'un spectromètre multiélémentaire - Montage de Pashen Runge

standard BHVO (tableau 2.2). Elles sont probablement révélatrices d'un problème d'étalonnage dans les niveaux de concentrations, en général plus élevés, du BEN.

En raison des singularités constatées, les concentrations en éléments traces mesurées par XRF ne seront pas utilisées dans l'interprétation des données géochimiques sur les laves massives. Seules seront retenues les concentrations en éléments majeurs.

2.2. Spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES)

Les concentrations en éléments majeurs dans les échantillons de sol ont été déterminées par ICP-AES. Ces analyses ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (CRPG). L'appareil utilisé est un spectromètre Jobin-Yvon JY70. Les éléments dosés sont : Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P et Ti.

2.2.1. Préparation des échantillons

L'analyse nécessite une prise d'essai de 300 mg de poudre de roche. La perte au feu des échantillons est calculée après séchage et calcination de la poudre selon une procédure identique à celle décrite chapitre 2.1.1. La poudre calcinée est ensuite mélangée à un fondant (métaborate de lithium) afin d'abaisser son point de fusion. Le mélange est fondu à haute température puis refroidi. A l'issue de ce traitement, l'échantillon se présente sous la forme d'un verre limpide ou « perle ». Sa dissolution est assurée par attaque acide et la solution ainsi obtenue est utilisée pour le dosage des éléments majeurs.

2.2.2. Principe de l'analyse ICP-AES

Avant de procéder aux mesures, le spectromètre d'émission à plasma est calibré à l'aide de standards géochimiques ayant subi la même préparation que les échantillons. D'autres échantillons de référence, à teneurs bien déterminées, sont intercalés dans la série d'échantillons à analyser. Ils servent à détecter les dérives éventuelles et tout autre anomalie en cours de fonctionnement.

Schématiquement, l'appareillage se compose de trois parties : un système d'introduction du liquide à doser, une source excitatrice (plasma d'argon à couplage induit) et un analyseur spectrométrique. Le principe de l'ICP-AES repose sur (i) l'excitation des couches électroniques des éléments présents dans l'échantillon grâce à un plasma d'argon et (ii) l'analyse des radiations émises (quantum de lumière $h \nu$) lors du retour des électrons à un état d'énergie fondamental.

L'échantillon liquide est d'abord aspiré au moyen d'une pompe péristaltique vers un nébuliseur destiné à transformer la solution en aérosol par collision avec un flot d'argon. Cet aérosol traverse ensuite une chambre de nébulisation dans laquelle les grosses gouttelettes sont éliminées par gravité. Les gouttelettes les plus fines sont alors introduites par le courant d'argon dans le canal central de la torche à plasma (fig.2.2).

Une bobine d'induction de quelques spires entoure la torche à plasma. Elle est parcourue par un courant de haute fréquence qui génère un champ magnétique oscillant dont les lignes de force sont orientées axialement à l'intérieur du tube de la torche. L'argon plasmagène, préalablement ionisé, est alors sujet à des courants intenses (courants de Foucault) qui accélèrent le mouvement des électrons, augmentent l'ionisation et élèvent la température jusqu'à création d'un plasma. L'échantillon en traversant ce plasma est vaporisé. Les éléments qu'il contient sont excités ou ionisés, soit par collision avec les électrons et les atomes d'argon présents dans le plasma, soit par réaction de transfert de charges. Lors de la phase de désexcitation radiative, il y a émission pour chacun des éléments de raies spectrales dont les intensités pourront être mesurées.

Un réseau de diffraction fixe dirige le faisceau lumineux issu de la torche sur des tubes photomultiplicateurs (fig.2.3). La position de ces derniers est préréglée de façon à recevoir les raies spectrales choisies pour l'analyse des éléments étudiés. Le signal est intégré, amplifié et transformé en concentration réelle de l'élément mesuré.

2.2.3. Incertitudes, limites de détermination et reproductibilité

Le calcul des incertitudes et des limites de détermination est effectué à partir des résultats obtenus sur plus de huit matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période minimale de six mois ; nombre d'analyses supérieur à 25 par matériau (source : CRPG).

| Oxydes | >20% | >10% | >5% | >1% | >0,5% | >0,2% | >0,1% | Limites % |
|--------------------------------------|------|------|-----|------|-------|-------|-------|-----------|
| SiO ₂ | <1% | - | - | <10% | - | - | - | 0,20 |
| Al ₂ O ₃ | - | <1% | <3% | - | <10% | - | - | 0,10 |
| Fe ₂ O ₃ total | - | - | <1% | - | <5% | - | - | 0,10 |
| MnO | - | - | - | - | - | <2% | <5% | 0,03 |
| MgO | - | - | <1% | - | - | <10% | - | 0,10 |
| CaO | - | - | <2% | <10% | - | - | - | 0,01 |
| Na ₂ O | - | - | - | <2% | - | - | <10% | 0,05 |
| K ₂ O | - | - | - | - | <2% | - | <10% | 0,05 |
| TiO ₂ | - | - | - | <2% | - | - | <20% | 0,05 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | <5% | - | <10% | - | 0,05 |

Tableau 2.3 : Incertitudes analytiques (1σ) et limites de détermination pour les éléments majeurs dosés par ICP-AES (source : CRPG).

| | Matériaux sols | | |
|--------------------------------|----------------|--------|--------------|
| | CA9VC6 | CA9VC6 | Δ (%) |
| Oxydes (%) | | | |
| SiO ₂ | 43,45 | 43,40 | -0,1 |
| TiO ₂ | 2,64 | 2,64 | 0,0 |
| Al ₂ O ₃ | 11,61 | 11,55 | -0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,58 | 12,53 | -0,4 |
| MnO | 0,17 | 0,17 | 0,0 |
| MgO | 10,81 | 10,73 | -0,7 |
| CaO | 13,68 | 13,68 | 0,0 |
| Na ₂ O | 2,07 | 2,09 | 1,0 |
| K ₂ O | 0,69 | 0,69 | 0,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,48 | 0,46 | -4,2 |
| Perte au feu 1000°C | 1,78 | 2,02 | 13,5 |
| Total | 99,96 | 99,96 | |

Tableau 2.4 : Reproductibilité des concentrations en éléments majeurs mesurées par ICP-AES. L'écart relatif Δ entre l'échantillon CA9VC6 et son duplicata (en grisé) est exprimé en %.

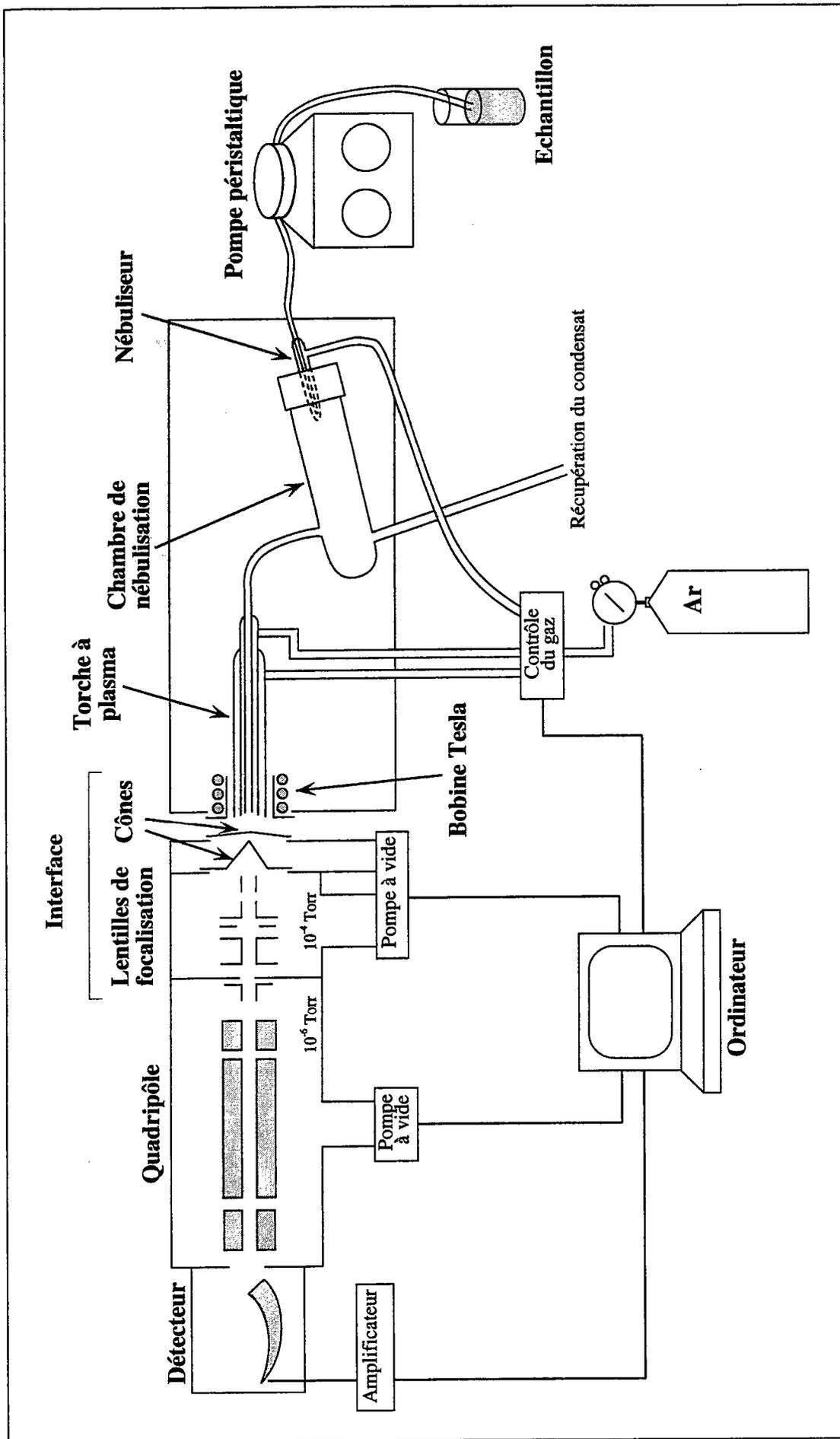


Fig.2.4 : Schéma simplifié d'une ICP-MS. Adapté d'après Riou (1999).

- L'incertitude sur les mesures correspond à l'écart type relatif 1σ (tableau 2.3)
- La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif 1σ sur environ 60 mesures de blancs de préparation (tableau 2.3)

Comme en témoigne l'échantillon CA9VC6 (tableau 2.4), les concentrations mesurées dans les matériaux sols sont largement au-dessus des limites de détermination. L'erreur statistique probable est inférieure à $\pm 2\%$ pour tous les éléments. Les différences de concentrations entre l'échantillon CA9VC6 et son duplicata total (i.e., chimique et analytique) n'excèdent pas 1% excepté pour le phosphore qui présente un écart de 4% (tableau 2.4). Ces différences restent du même ordre après correction de la perte au feu qui varie sensiblement entre les deux prises d'essai de l'échantillon CA9VC6. Elles sont non significatives compte tenu des incertitudes analytiques et attestent de la bonne reproductibilité des analyses.

2.3. Spectrométrie de masse à plasma (ICP-MS)

Les concentrations en éléments traces dans les laves massives ont été mesurées deux fois par ICP-MS, d'abord au Centre de Géochimie de la Surface (CGS) de Strasbourg puis au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Une comparaison entre ces deux séries de données est effectuée dans l'article (chapitre 3).

Les éléments traces dans les échantillons de sol ont été analysés par ICP-MS au laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes. L'appareil est de marque Agilent-Technologies, modèle HP4500. Il est muni d'un passeur d'échantillon Cetac LSX500, et piloté par un logiciel d'exploitation Agilent-Technologies.

Les paragraphes qui suivent décrivent le mode opératoire en vigueur à Géosciences Rennes.

2.3.1. Préparation des échantillons

100 mg de poudre de chaque échantillon sont attaqués avec un mélange acide concentré HNO_3 - HF. L'attaque s'effectue dans des béchers en Téflon PTFE (Savillex) sur plaque chauffante à 95°C . Lorsque la dissolution est totale, les préparations sont mises en évaporation. Les résidus secs sont repris trois fois dans une solution d'acide nitrique 7,4N. Puis, afin de satisfaire aux conditions de dilution requise pour l'analyse ICP-MS, la

concentration des solutions est abaissée à 0,5 mg/ml (facteur de dilution de 2000) par ajout d'eau déminéralisée MilliQ. Les échantillons sont alors en acide nitrique 0,37N.

2.3.2. Principe de l'analyse ICP-MS

L'ICP-MS utilise une source excitatrice et ionisante similaire à celle précédemment décrite pour l'ICP-AES, à savoir un plasma d'argon à couplage induit (fig.2.2). Le plasma est un milieu électriquement neutre associant électrons et éléments ionisés. La technique ICP-MS consiste à échantillonner les ions du plasma et à les séparer selon leur rapport masse/charge dans un champ électrique quadripolaire. Après séparation, les ions sont collectés par un multiplicateur d'électrons qui transmet, pour chaque isotope détecté, un signal exprimé en nombre de coups et intégré sur trois secondes. La connaissance des abondances isotopiques relatives autorise la mesure d'un seul isotope par élément. Les teneurs élémentaires sont alors déterminées d'après la réponse coups/concentration de l'appareil.

Les principaux sous-systèmes constitutifs d'une ICP-MS sont représentés figure 2.4. Le système d'injection de l'échantillon dans la torche à plasma est identique à celui d'un appareillage ICP-AES (cf. chapitre 2.2.2). Les éléments ionisés sont transférés vers le filtre de masse quadripolaire sous l'effet d'un gradient de pression entre la partie torche, sous pression atmosphérique, et le quadripôle, sous vide poussé ($1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa $\approx 10^{-6}$ Torr). Avant d'atteindre le quadripôle, les ions traversent à des vitesses supersoniques deux cônes en nickel munis d'un orifice central de diamètre décroissant. Le premier cône (« échantillonneur ») extrait les ions du plasma (ϕ orifice = 1 mm). Le second cône (« écrémeur ») prélève le centre du jet supersonique (ϕ orifice = 0,4 mm). Derrière le deuxième cône, un système de huit lentilles, à potentiel variable, assure la focalisation du faisceau d'ions à l'entrée du quadripôle.

Le quadripôle est constitué de quatre barreaux métalliques parallèles auxquels sont appliquées des tensions continues et alternatives. L'ensemble génère un champ électrique qui perturbe la trajectoire du faisceau d'ions. Pour un régime de tension donné, seuls les ions possédant des rapports masse/charge spécifiques franchissent le quadripôle et atteignent le système de détection et de comptage.

2.3.3. Conditions opératoires

Le matériel employé au laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes et les paramètres de l'analyse sont détaillés dans le tableau 2.5.

| | |
|--------------------------------------|--|
| Tubes utilisés pour les échantillons | En polypropylène, préalablement décontaminés par plusieurs cycles de lavage associant HNO ₃ 4N distillé et eau MilliQ. |
| Vitesse de la pompe péristaltique | En mesure : 0,13 tour/minute En lavage : 0,50 tour/minute |
| Chambre de nébulisation et torche | En quartz, refroidissement de la chambre par effet Peltier à 2°C. |
| Gaz vecteur - auxiliaire - plasma | Argon C – Centrale Gaz comprimé (Air Liquide). Débit gaz vecteur : 1,13 l/mn Débit gaz plasma : 15 l/mn |
| Puissance du générateur RF | 27 Mhz ; 1350 W |
| Vide en mode analyse | Au niveau de l'interface : 3.10 ² Pa Au niveau du quadripôle : 3.10 ⁻⁴ Pa |
| Détecteur | Electron-multiplicateur ; dual mode |
| Taux d'espèces doublement chargées | Ce ²⁺ /Ce ⁺ ≈ 0,9% |
| Taux de production d'oxydes | CeO ⁺ /Ce ⁺ ≈ 0,5% |
| Bruit de fond | 2 à 5 coups |
| Sensibilité | Li 7 : 15 Mcps/s/ppm (Mcps/s/ppm = 10 ⁶ coups par seconde et par ppm) Y 89 : 25 Mcps/s/ppm Tl 205 : 15 Mcps/s/ppm |

Tableau 2.5 : Conditions opératoires (Bouhnik-le Coz et al., 2000)

2.3.4. Calibrations externe et interne

Deux procédures de calibration complémentaires sont mises en œuvre :

- Une calibration externe : L'étalonnage de l'ICP-MS est réalisé avec des solutions synthétiques multiélémentaires de concentrations connues (100 ppt, 500 ppt, 1 ppb, 10 ppb et 50 ppb). Ces solutions standards sont préparées par dilutions graduelles de trois solutions mères à 10 ppm contenant chacune une partie des éléments traces à analyser. Leur mesure permet d'établir pour chaque élément la réponse coups/concentration qui, en pratique, est linéaire sur huit ordres de grandeur de concentrations. Un blanc d'acide

nitrique 0,37N détermine le point zéro des droites d'étalonnage, retranchant toute contamination liée au système.

Au cours de l'analyse des échantillons, des mesures de contrôle des solutions standards sont pratiquées à un pas de temps régulier. Si une dérive instrumentale est détectée, une correction adaptée à chaque masse peut être appliquée. Toutefois, cette correction est susceptible d'induire des biais sur les résultats si la matrice des solutions standards diffère trop nettement de celle des échantillons.

- Une calibration interne : La standardisation interne est effectuée par ajout de 100 ppb d'indium (^{115}In) dans les échantillons et les solutions standards. Ce marqueur doit fournir une réponse coups/concentration identique tout au long de la séquence de mesure. En cas de dérive instrumentale (changement de sensibilité de la machine), la réponse coups/concentration de l'indium varie et une correction numérique, indépendante des effets de matrice, peut alors être apportée. L'expérience montre que cette correction est surtout efficace pour les éléments ayant un rapport masse/charge proche de l'indium.

2.3.5. Correction des interférences

Le système ICP-MS séparant les ions en fonction de leur rapport masse/charge, plusieurs types d'interférences peuvent se produire et entacher d'erreurs les résultats. Les interférences de nature isobarique sont liées d'une part à l'existence d'isotopes de même masse pour deux éléments différents (e.g., $^{87}\text{Rb}^+$ interfère sur $^{87}\text{Sr}^+$, et inversement) et d'autre part à la production d'oxydes et d'hydroxydes possédant des masses équivalentes à celles des isotopes analysés (e.g., $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ et $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ interfèrent sur $^{65}\text{Cu}^+$). D'autres types d'interférences sont à considérer : celles dues aux ions et aux molécules ionisées doublement chargées (e.g., $^{142}\text{Nd}^{2+}$ interfère sur $^{71}\text{Ga}^+$) et celles liées aux molécules se formant par association des éléments avec les atomes d'argon du plasma (principalement ArNa^+).

Dans les échantillons géologiques, les interférences les plus critiques concernent le groupe des terres rares et en particulier l'Eu, le Gd et le Tb (Jenner et al., 1990 ; Eggins et al., 1997). Les isotopes du Gd et du Tb sont sujets à des interférences isobariques majeures avec les oxydes et les hydroxydes de terres rares légères : $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ et $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ interfèrent sur $^{157}\text{Gd}^+$

et $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ interfère sur $^{159}\text{Tb}^+$. De même, le signal de l'Eu est affecté par une contribution d'oxyde et d'hydroxyde de Ba : interférences de $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ et $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sur $^{153}\text{Eu}^+$.

Pour remédier à ces problèmes d'interférences, des équations de correction permettant de soustraire aux signaux la part liés aux oxydes et aux hydroxydes sont appliquées en routine. Ces équations sont basées sur une connaissance précise des taux d'oxydes MO^+/M^+ et d'hydroxydes MOH^+/M^+ produits pour chaque élément M interférent. Elles sont de la forme :

$$I(m) = I_{tot}(m) - \left[\frac{m-16}{m-16} \frac{M^{16}\text{O}^+}{M^+} \right] \times I(m-16) - \left[\frac{m-17}{m-16} \frac{M^{16}\text{O}^1\text{H}^+}{M^+} \right] \times I(m-16)$$

- avec
- $I(m)$: intensité du signal à la masse m de l'élément d'intérêt
 - $I_{tot}(m)$: intensité totale du signal à la masse m
 - $I(m-16)$: intensité du signal à la masse m-16 de l'élément M interférent

Il convient de signaler que l'ICP-MS HP4500 en service à Géosciences Rennes possède, de par ses qualités de conception intrinsèques, des taux d'oxydes produits parmi les plus bas et les plus stables de tous les systèmes ICP-MS (cf. tableau 2.5). Ceci tend à minimiser les corrections apportées et donc les biais possibles qu'elles peuvent engendrer. L'amplitude des corrections sera de surcroît fonction du rapport Ba/Eu et du rapport terres rares légères/terres rares intermédiaires prévalant dans les échantillons.

2.3.6. Limite de détection et limite de quantification

Par définition, la limite de détection L.D. désigne la plus petite quantité d'un élément pouvant être détectée, mais non dosée avec précision, dans un échantillon. Elle est nécessairement inférieure à la limite de quantification L.Q. définie comme la plus petite quantité d'un élément mesurable avec une reproductibilité et une justesse optimales au regard de la méthodologie employée.

| | Limite de détection L.D. | Limite de quantification L.Q. | BLANC | CA9JC5 | Rapport Echantillon / Blanc | Contribution du Blanc (%) |
|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Elements traces | | | | | | |
| Sc 45 (ppt) | 1,94 | 6,47 | < L.D. | 3,892.10 ⁷ | - | - |
| V 51 | 1,50 | 5,00 | 639 | 2,970.10 ⁸ | 464789 | 0,002 |
| Cr 53 | 14,00 | 46,67 | < L.D. | 5,215.10 ⁸ | - | - |
| Co 59 | 1,50 | 5,00 | < L.D. | 5,724.10 ⁷ | - | - |
| Ni 60 | 5,40 | 18,00 | 438 | 2,007.10 ⁸ | 458219 | 0,002 |
| Cu 65 | 5,20 | 17,33 | 168 | 8,974.10 ⁷ | 534167 | 0,002 |
| Cs 133 | 0,10 | 0,33 | < L.D. | 1,590.10 ⁵ | - | - |
| Rb 85 | 4,40 | 14,67 | < L.D. | 1,467.10 ⁷ | - | - |
| Sr 88 | 0,90 | 3,00 | 1747 | 5,443.10 ⁸ | 311563 | 0,003 |
| Nb 93 | 0,50 | 1,67 | 687 | 4,147.10 ⁷ | 60364 | 0,017 |
| Ta 181 | 0,80 | 2,67 | < L.D. | 2,854.10 ⁶ | - | - |
| Ba 137 | 0,60 | 2,00 | 1075 | 2,008.10 ⁸ | 186791 | 0,005 |
| Hf 178 | 0,22 | 0,73 | 18 | 4,835.10 ⁶ | 268611 | 0,004 |
| Zr 90 | 0,40 | 1,33 | 2093 | 1,963.10 ⁸ | 93789 | 0,011 |
| Y 89 | 0,48 | 1,60 | < L.D. | 1,963.10 ⁷ | - | - |
| Th 232 | 0,32 | 1,07 | < L.D. | 3,422.10 ⁶ | - | - |
| U 238 | 0,10 | 0,33 | < L.D. | 8,920.10 ⁵ | - | - |
| Pb 208 | 1,00 | 3,33 | 39 | 1,521.10 ⁶ | 39000 | 0,026 |
| La 139 | 0,16 | 0,53 | 29 | 3,067.10 ⁷ | 1057586 | 0,0009 |
| Ce 140 | 0,45 | 1,50 | 24 | 6,941.10 ⁷ | 2892083 | 0,0003 |
| Pr 141 | 0,09 | 0,30 | 21 | 8,529.10 ⁶ | 406143 | 0,0025 |
| Nd 146 | 0,51 | 1,70 | 16 | 3,486.10 ⁷ | 2178750 | 0,0005 |
| Sm 147 | 0,83 | 2,77 | 12 | 6,975.10 ⁶ | 581250 | 0,0017 |
| Eu 153 | 0,14 | 0,47 | 31 | 2,249.10 ⁶ | 72548 | 0,0138 |
| Gd 157 | 0,42 | 1,40 | 40 | 6,195.10 ⁶ | 154875 | 0,0065 |
| Tb 159 | 0,06 | 0,20 | 16 | 8,160.10 ⁵ | 51000 | 0,0196 |
| Dy 163 | 0,21 | 0,70 | 16 | 4,394.10 ⁶ | 274625 | 0,0036 |
| Ho 165 | 0,08 | 0,27 | 14 | 7,810.10 ⁵ | 55786 | 0,0179 |
| Er 166 | 0,21 | 0,70 | < L.D. | 1,982.10 ⁶ | - | - |
| Tm 169 | 0,10 | 0,33 | 10 | 2,650.10 ⁵ | 26500 | 0,0377 |
| Yb 172 | 0,25 | 0,83 | 2 | 1,487.10 ⁶ | 743500 | 0,0013 |
| Lu 175 | 0,09 | 0,30 | < L.D. | 2,430.10 ⁵ | - | - |

Tableau 2.6 : Limites de détection et de quantification exprimées en ppt des éléments traces analysés. Teneurs en ppt du blanc total comparées aux concentrations dans l'échantillon CA9JC5.

Les limites de détection et de quantification des éléments traces analysés dans les échantillons de sol sont reportées tableau 2.6. Elles ont été déterminées selon un protocole et des formules prescrits par Agilent-Technologies (documentation technique HP4500) :

$$L.D.(ppt) = \frac{3\sigma \times 10^4}{(S-B)} \qquad L.Q.(ppt) = \frac{10}{3} \times L.D.(ppt)$$

- avec
- σ : écart type en nombre de coups sur dix mesures d'un blanc d'eau pure
 - S : moyenne des coups sur cinq mesures d'une solution à 10 ppb de l'élément dont on cherche à déterminer la limite de détection
 - B : moyenne des coups sur dix mesures du bruit du blanc

Les valeurs de L.D. et L.Q. sont six à huit ordre de grandeur plus faibles que les concentrations mesurées dans l'échantillon le plus pauvre analysé, i.e. CA9JC5 (tableau 2.6). Par conséquent, nous pouvons exclure toute incertitude sur les résultats qui serait liée à des mesures au voisinage des limites de détection.

2.3.7. Reproductibilité des échantillons et contribution du blanc

Un échantillon de lave massive et trois échantillons de sol ont été dupliqués (duplicata attaque chimique et dosage).

Analysés au CGS de Strasbourg, l'échantillon de lave massive C10F et son duplicata présentent des différences de concentrations < 8% pour l'ensemble des éléments traces (tableau 2.7). Ces variations sont comprises dans la gamme des erreurs analytiques et ne sont donc pas significatives.

Les deux prises d'essai de l'échantillon de sol CA9VC1 (horizon de type C ; se reporter au chapitre 4.1 et à la figure 4.2 pour une définition des horizons) montrent des écarts de concentrations < 4% pour les terres rares et < 6% pour les autres éléments traces (tableau 2.7). Les échantillons CA9JC4 et CA9H5 (horizons de type A₁) dupliquent de façon moins satisfaisante. Les écarts de concentrations observés pour ces derniers restent cependant < 10% hormis pour le Cs, l'U et l'Hf (tableau 2.7). Ces différences sont probablement révélatrices d'une hétérogénéité chimique plus importante dans les horizons organo-minéraux A₁ que dans les horizons C.

| Elements traces | Laves massives | | Matériaux sols | | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|--------------|--------------------|--------|--------------|-------------------|-------|--------------|--------------------|-------|--------------|-------|
| | | | Horizon de type A1 | | | Horizon de type C | | | Horizon de type A1 | | | |
| | C10F | C10F | CA9JC4 | CA9JC4 | CA9VC1 | CA9VC1 | CA9H5 | CA9H5 | | | | |
| | | Δ (%) | | | Δ (%) | | | Δ (%) | | | Δ (%) | |
| Sc (ppm) | - | - | - | 23,9 | 23,5 | -1,7 | 24,4 | 23,7 | -2,9 | 24,7 | 24,8 | 0,3 |
| V | - | - | - | 297 | 274 | -7,7 | 333 | 335 | 0,6 | 321 | 330 | 2,8 |
| Cr | - | - | - | 452 | 410 | -9,3 | 126 | 120 | -4,8 | 184 | 178 | -3,4 |
| Co | 30,4 | 30,0 | -1,3 | 48,4 | 48,0 | -0,8 | 47,4 | 47,7 | 0,7 | 42,5 | 43,0 | 1,2 |
| Ni | 30,9 | - | - | 145 | 155 | 6,8 | 72,7 | 73,6 | 1,3 | 64,9 | 62,4 | -3,8 |
| Cu | 59,3 | - | - | 119 | 114 | -4,5 | 67,2 | 66,1 | -1,6 | 39,7 | 41,1 | 3,6 |
| Cs | 0,360 | 0,340 | -5,6 | 0,372 | 0,386 | 3,8 | 0,324 | 0,307 | -5,2 | 0,072 | 0,06 | -63,9 |
| Rb | 35,9 | 33,4 | -7,0 | 14,7 | 14,9 | 1,2 | 26,8 | 26,4 | -1,6 | 6,67 | 7,02 | 5,3 |
| Sr | 1065 | 1082 | 1,6 | 519 | 531 | 2,3 | 1021 | 1036 | 1,5 | 778 | 764 | -1,8 |
| Nb | 100,4 | 96,7 | -3,7 | 63,2 | 63,0 | -0,3 | 92,0 | 91,9 | -0,1 | 76,0 | 74,3 | -2,2 |
| Ta | 6,26 | 6,14 | -1,9 | 4,44 | 4,61 | 3,8 | 6,12 | 6,06 | -1,0 | 5,08 | 5,01 | -1,3 |
| Ba | 517 | 536 | 3,7 | 273 | 290 | 6,2 | 450 | 440 | -2,2 | 365 | 367 | 0,5 |
| Hf | 8,04 | 7,85 | -2,4 | 5,40 | 6,00 | 11,0 | 7,77 | 7,51 | -3,3 | 7,68 | 7,66 | -0,3 |
| Zr | 393 | 390 | -0,8 | 256 | 257 | 0,4 | 366 | 356 | -2,8 | 327 | 323 | -1,3 |
| Y | 35,8 | 35,3 | -1,4 | 26,6 | 26,9 | 1,2 | 29,6 | 28,4 | -4,2 | 30,3 | 30,2 | -0,2 |
| Th | 8,43 | 8,10 | -3,9 | 5,75 | 6,31 | 9,8 | 8,02 | 8,24 | 2,8 | 6,31 | 6,14 | -2,6 |
| U | 2,27 | 2,23 | -1,8 | 1,45 | 1,71 | 17,9 | 2,11 | 2,08 | -1,6 | 1,58 | 1,46 | -7,7 |
| Pb | 3,44 | - | - | 4,58 | 4,65 | 1,5 | 3,59 | 3,52 | -2,0 | 2,85 | 2,79 | -2,1 |
| La | 77,5 | 80,8 | 4,3 | 53,3 | 54,9 | 3,0 | 67,5 | 67,8 | 0,4 | 52,4 | 51,7 | -1,2 |
| Ce | 153 | 165 | 7,8 | 118 | 117 | -0,4 | 142 | 144 | 1,1 | 116 | 115 | -0,6 |
| Pr | 19,0 | 19,6 | 3,2 | 12,8 | 13,2 | 3,0 | 16,2 | 16,2 | 0,0 | 13,9 | 13,7 | -1,3 |
| Nd | 73,6 | 76,0 | 3,3 | 49,8 | 51,7 | 3,8 | 60,8 | 61,0 | 0,3 | 55,2 | 55,1 | -0,1 |
| Sm | 12,9 | 13,2 | 2,3 | 9,13 | 9,51 | 4,1 | 10,8 | 10,8 | 0,0 | 10,9 | 10,7 | -1,9 |
| Eu | 3,97 | 4,05 | 2,0 | 2,77 | 2,92 | 5,3 | 3,34 | 3,35 | 0,4 | 3,47 | 3,39 | -2,2 |
| Gd | 10,2 | 10,3 | 1,0 | 7,68 | 7,94 | 3,5 | 9,01 | 9,05 | 0,5 | 9,62 | 9,47 | -1,6 |
| Tb | 1,42 | 1,45 | 2,1 | 0,996 | 1,09 | 9,4 | 1,15 | 1,15 | -0,1 | 1,26 | 1,24 | -1,9 |
| Dy | 7,31 | 7,58 | 3,7 | 5,37 | 5,65 | 5,2 | 6,10 | 6,15 | 0,8 | 6,81 | 6,64 | -2,4 |
| Ho | 1,33 | 1,38 | 3,8 | 0,948 | 0,993 | 4,7 | 1,09 | 1,09 | 0,0 | 1,19 | 1,17 | -1,8 |
| Er | 3,17 | 3,26 | 2,8 | 2,53 | 2,66 | 5,1 | 2,86 | 2,84 | -0,7 | 3,06 | 2,98 | -2,7 |
| Tm | 0,470 | 0,480 | 2,1 | 0,321 | 0,336 | 4,7 | 0,379 | 0,378 | -0,3 | 0,402 | 0,39 | -2,2 |
| Yb | 2,53 | 2,61 | 3,2 | 1,92 | 1,98 | 3,3 | 2,16 | 2,18 | 1,0 | 2,26 | 2,19 | -3,0 |
| Lu | 0,360 | 0,370 | 2,8 | 0,275 | 0,293 | 6,5 | 0,334 | 0,35 | 3,6 | 0,344 | 0,35 | 0,3 |

Tableau 2.7 : Reproductibilité des concentrations en éléments traces mesurées par ICP-MS dans un échantillon de lave massive (données acquises au CGS de Strasbourg) et dans trois échantillons de sol (données acquises à Géosciences Rennes). L'écart relatif Δ entre échantillons dupliqués est exprimé en %.

Les niveaux de concentrations relevés dans le blanc de chimie et d'analyse sont, pour beaucoup d'éléments, inférieurs aux limites de détection de l'appareillage (tableau 2.6). La contribution du signal émis par le blanc sur le signal émis par les échantillons apparaît absolument négligeable (tableau 2.6). Aucune correction de blanc n'a donc été effectuée.

2.3.8. Contrôle qualité

Pour juger de la validité des résultats, trois géostandards basaltiques internationaux (BHVO, BEN et BR) ont été analysés, comme inconnus, en même temps que les échantillons. Les résultats obtenus sont comparés dans le tableau 2.8 aux valeurs recommandées de Govindaraju (1994), aux données ICP-MS de Jenner et al. (1990) et à une compilation de données réalisée par T. Plank (comm. pers.) regroupant des données ICP-MS et des mesures de dilution isotopique. Les écarts relatifs entre ces valeurs de référence et les concentrations mesurées sont en règle générale inférieurs à $\pm 10\%$. Nous signalerons toutefois les exceptions suivantes :

- Une différence de -12% est notée entre la teneur en Sc mesurée dans BR et la valeur préconisée pour ce standard par Govindaraju (1994). Un tel écart n'apparaît cependant pas dans le cas des standards BEN et BHVO (tableau 2.8). Il ne révèle donc pas un problème systématique de mesure de l'élément Sc.
- Les teneurs en Rb et en Pb mesurées dans BHVO s'écartent respectivement de -13% et -26% des valeurs de Govindaraju (1994). Toutefois, nos résultats concordent avec les valeurs ICP-MS de Jenner et al. (1990) et les valeurs de dilution isotopique de T. Plank (comm. pers.). Dès lors, ceci suggère que les concentrations en Rb et en Pb indiquées par Govindaraju (1994) pour le standard BHVO sont vraisemblablement surestimées.
- La concentration en Cs mesurée dans BHVO est inférieure de 12% à la valeur obtenue sur ce standard par Jenner et al. (1990). Néanmoins, notre valeur corrobore celle de T. Plank (comm. pers.) déterminée par dilution isotopique (tableau 2.8). Etant donnée la grande précision de cette méthode analytique, nous pouvons considérer comme fiable la teneur en Cs obtenue.

D'une manière globale, les géostandards analysés présentent des concentrations en accord avec les données reportées pour comparaison (tableau 2.8). Ils montrent en outre une très

| Eléments traces | BHVO | | BHVO Govin | | BHVO Plank | | BHVO Jenner | | ER | | BR Govin | | BEN | | BEN Govin | |
|-----------------|-------|--------|------------|--------|------------|-------|-------------|-------|-------|--------|----------|-------|-------|--------|-----------|-------|
| | n = 7 | 1σ (%) | Δ (%) | Δ (%) | Δ (%) | Δ (%) | Δ (%) | Δ (%) | n = 4 | 1σ (%) | Δ (%) | Δ (%) | n = 1 | 1σ (%) | Δ (%) | Δ (%) |
| Sc (ppm) | 30,4 | 0,8 | -4,4 | 31,8 | - | - | - | - | 22,0 | 2,2 | 25 | 22,7 | 22,7 | 2,2 | 22 | 3,2 |
| V | 334 | 1,1 | 5,4 | 317 | - | - | - | - | 252 | 1,7 | 235 | 240 | 240 | - | 235 | 2,1 |
| Cr | 296 | 4,6 | 2,4 | 289 | - | - | - | - | 370 | 0,7 | 380 | 354 | 354 | - | 360 | -1,7 |
| Co | 43,6 | 1,8 | -3,1 | 45 | - | - | - | - | 56,1 | 3,0 | 52 | 58,0 | 58,0 | - | 60 | -3,3 |
| Ni | 116 | 4,5 | -4,1 | 121 | - | - | - | - | 259 | 1,2 | 260 | 249 | 249 | - | 267 | -6,7 |
| Cu | 134 | 1,7 | -1,5 | 136 | - | - | - | - | 77,5 | 1,4 | 72 | 70,2 | 70,2 | - | 72 | -2,5 |
| Cs | 0,097 | 2,5 | - | < 0,13 | 0,0967* | 0,3 | 0,11 | 0,11 | 0,796 | 1,4 | 0,8 | 0,741 | 0,741 | - | 0,8 | -7,4 |
| Rb | 9,60 | 1,5 | 12 | 11 | 9,2* | 4,3 | 9,2 | 4,3 | 48,3 | 0,9 | 47 | 49,6 | 49,6 | - | 47 | 5,5 |
| Sr | 399 | 1,1 | -1,0 | 403 | 399* | 0,0 | 409 | -2,4 | 1387 | 1,0 | 1320 | 1420 | 1420 | - | 1370 | 3,6 |
| Nb | 18,7 | 0,7 | -1,6 | 19 | 19,7 | -5,1 | 19 | -1,6 | 101 | 1,0 | 98 | 101 | 101 | 1,2 | 105 | -3,8 |
| Ta | 1,16 | 3,0 | -5,7 | 1,23 | 1,21 | -4,1 | - | - | 5,92 | 0,8 | 6,2 | 6,03 | 6,03 | 0,9 | 5,7 | 5,8 |
| Ba | 132 | 0,6 | -5,0 | 139 | 132,86* | -0,6 | 133 | -0,8 | 1083 | 0,9 | 1050 | 1056 | 1056 | - | 1025 | 3,0 |
| Hf | 4,31 | 1,0 | -1,6 | 4,38 | 4,49 | -4,0 | 4,6 | -6,3 | 5,67 | 1,7 | 5,6 | 5,71 | 5,71 | - | 5,6 | 2,0 |
| Zr | 172 | 0,5 | -3,9 | 179 | 184 | -6,5 | 190 | -9,5 | 279 | 0,9 | 260 | 273 | 273 | 1,3 | 260 | 5,0 |
| Y | 26,3 | 0,3 | -4,7 | 27,6 | 27,1 | -3,0 | 25,6 | 2,7 | 29,6 | 0,5 | 30 | 29,6 | 29,6 | 0,3 | 30 | -1,3 |
| Th | 1,16 | 3,0 | 7,4 | 1,08 | 1,247* | -7,0 | 1,2 | -3,3 | 10,8 | 3,0 | 11 | 10,9 | 10,9 | 2,5 | 10,4 | 4,8 |
| U | 0,415 | 2,7 | -1,2 | 0,42 | 0,4083* | 1,6 | 0,43 | -3,5 | 2,41 | 1,3 | 2,5 | 2,46 | 2,46 | - | 2,4 | 2,5 |
| Pb | 1,92 | 1,2 | -26 | 2,6 | 2,055* | -6,6 | 2 | -4,0 | 5,24 | 2,0 | 5 | 3,97 | 3,97 | - | 4 | -0,7 |
| La | 15,1 | 1,1 | -4,4 | 15,8 | 15,74* | -4,1 | 15,1 | 0,0 | 82,1 | 0,5 | 82 | 82,7 | 82,7 | 1,2 | 82 | 0,9 |
| Ce | 37,7 | 0,8 | -3,3 | 39 | 37,77* | -0,2 | 37,7 | 0,0 | 153 | 1,1 | 151 | 154 | 154 | 1,8 | 152 | 1,3 |
| Pr | 5,26 | 0,7 | -7,7 | 5,7 | 5,4* | -2,6 | 5,25 | 0,2 | 17,2 | 0,6 | 17 | 17,3 | 17,3 | 0,8 | 17,5 | -1,1 |
| Nd | 24,6 | 0,9 | -2,4 | 25,2 | 24,81* | -0,8 | 24,4 | 0,8 | 66,7 | 0,6 | 65 | 67,1 | 67,1 | 1,5 | 67 | 0,1 |
| Sm | 6,13 | 0,6 | -1,1 | 6,2 | 6,1* | 0,5 | 6 | 2,2 | 12,4 | 0,8 | 12,2 | 12,4 | 12,4 | 0,9 | 12,2 | 1,6 |
| Eu | 2,14 | 0,8 | 3,9 | 2,06 | 1,98* | 8,1 | 2,2 | -2,7 | 3,87 | 1,4 | 3,7 | 3,91 | 3,91 | 1,6 | 3,6 | 8,6 |
| Gd | 6,39 | 1,3 | -0,2 | 6,4 | 6,56* | -2,6 | 6,2 | 3,1 | 10,4 | 1,3 | 9,5 | 10,4 | 10,4 | 0,5 | 9,7 | 7,2 |
| Tb | 0,926 | 1,2 | -3,5 | 0,96 | 0,95* | -2,5 | 0,96 | -3,5 | 1,30 | 3,9 | 1,25 | 1,35 | 1,35 | 6,7 | 1,3 | 3,8 |
| Dy | 5,34 | 1,3 | 2,7 | 5,2 | 5,37* | -0,6 | 5,4 | -1,1 | 6,46 | 1,4 | 6,4 | 6,53 | 6,53 | 0,8 | 6,4 | 2,0 |
| Ho | 0,962 | 0,7 | -2,8 | 0,99 | 1,01* | -4,8 | 1,05 | -8,4 | 1,06 | 0,7 | 1,1 | 1,08 | 1,08 | 1,2 | 1,1 | -1,8 |
| Er | 2,56 | 0,4 | 6,7 | 2,4 | 2,38* | 7,6 | 2,54 | 0,8 | 2,66 | 1,8 | 2,5 | 2,71 | 2,71 | 3,0 | 2,5 | 8,4 |
| Tm | 0,328 | 0,9 | -0,6 | 0,33 | - | - | 0,32 | 2,5 | 0,314 | 1,6 | 0,3 | 0,320 | 0,320 | 2,4 | 0,34 | -5,9 |
| Yb | 1,94 | 0,7 | -4,0 | 2,02 | 2,01* | -3,5 | 2,01 | -3,5 | 1,77 | 0,9 | 1,8 | 1,77 | 1,77 | 0,7 | 1,8 | -1,7 |
| Lu | 0,276 | 1,4 | -5,2 | 0,291 | 0,29* | -4,8 | 0,28 | -1,4 | 0,248 | 1,4 | 0,25 | 0,250 | 0,250 | 2,6 | 0,24 | 4,2 |

Tableau 2.8 : Moyenne des concentrations mesurées dans les standards BHVO, BR et BEN (en gras) comparées aux valeurs de Govindaraju (1994), Plank (comm. pers.) et Jenner et al. (1990). Le nombre d'analyse n est spécifié ainsi que l'écart type σ exprimé en %. Les données suivies d'une astérisque ont été acquises par dilution isotopique. Les écarts relatifs Δ supérieurs à 10% apparaissent en grisé.

bonne reproductibilité ($1\sigma < 3\%$ pour la plupart des éléments) et témoignent ainsi de la qualité des mesures effectuées.

2.4. Activation neutronique (INAA)

Quatre échantillons de laves massives ont été analysés par INAA au laboratoire Pierre Süe du CEA à Saclay. Ces mesures ont été effectuées par J.-L. Joron. Les éléments traces suivants ont été dosés : U, Th, Zr, Hf, Ta, Ba, Sr, Cs, Rb, Co, Ni, Sc, La, Ce, Sm, Eu et Yb.

L'analyse par activation neutronique requiert (i) une source de neutrons, (ii) un équipement capable de mesurer les rayons gamma et (iii) une connaissance précise des réactions qui se déroulent lorsque des neutrons interagissent avec un noyau atomique cible dans un échantillon. La méthode consiste à irradier l'échantillon dans un flux de neutrons thermiques. Lorsqu'un neutron entre en collision avec un noyau atomique de symbole chimique X, de numéro atomique Z et de masse atomique A, il se forme un noyau radioactif qui se transmute par radioactivité β dans un noyau d'un autre élément de symbole Y, de numéro atomique Z+1 et de masse A+1 (fig.2.5). Ce passage à une configuration atomique plus stable s'accompagne d'une émission de rayons gamma. Chaque élément présent dans l'échantillon émet des rayons gamma d'un niveau d'énergie spécifique. De plus, pour un niveau d'énergie donné, le nombre de rayons gamma détectés est directement proportionnel à la concentration de l'élément activé. Il est alors possible de déterminer la composition chimique de l'échantillon en comparant son spectre d'émission gamma avec celui d'un standard de composition connue.

Toutes les analyses INAA ont été dupliquées et les écarts de concentrations entre duplicata sont inférieurs à 7% pour le Zr et 5% pour les autres éléments traces (tableau 2.9).

2.5. Spectrométrie de masse à source solide (TIMS)

Les constitutions isotopiques du Sr, du Nd et du Pb ont été analysées dans les laves massives et les matériaux sols au laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes sur un spectromètre de masse multi-collecteur Finnigan MAT-262 à source solide.

En outre, la composition isotopique de l'U a été déterminée dans quatre échantillons de lave massive au Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg par F. Chabaux et collaborateurs. Le spectromètre de masse est de type VG Sector.

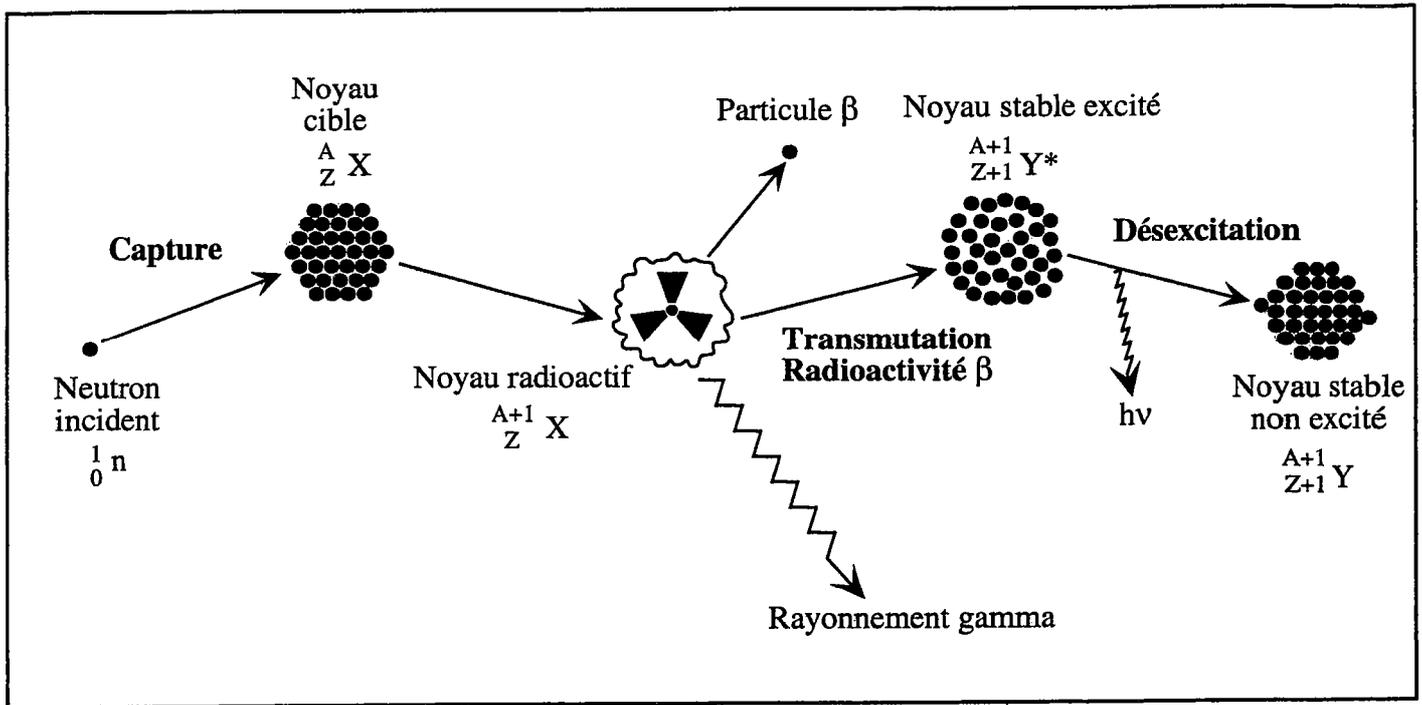


Fig.2.5 : Illustration du principe de l'activation neutronique

| Laves massives | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Elements traces | C8N | | Δ (%) | CA8C1B | | Δ (%) | C10W | | Δ (%) | C10F | | Δ (%) |
| | | | | | | | | | | | | |
| Sc (ppm) | 33,6 | 32,9 | -2,1 | 21,1 | 20,8 | -1,4 | 26,3 | 26,9 | 2,3 | 18,7 | 18,5 | -1,1 |
| Co | 52,1 | 50,8 | -2,5 | 34,0 | 33,5 | -1,5 | 41,1 | 42,5 | 3,4 | 30,7 | 30,7 | 0,0 |
| Ni | 177 | 176 | -0,6 | 49 | 47 | -4,1 | 55 | 57 | 3,6 | 30 | 31 | 3,3 |
| Cs | 0,408 | 0,410 | 0,5 | 0,464 | 0,478 | 3,0 | 0,369 | 0,387 | 4,9 | 0,496 | 0,487 | -1,8 |
| Rb | 35,5 | 34,9 | -1,7 | 40,4 | 39,9 | -1,2 | 31,5 | 32,8 | 4,1 | 41,3 | 41,0 | -0,7 |
| Sr | 1006 | 992 | -1,4 | 1099 | 1087 | -1,1 | 957 | 990 | 3,4 | 1107 | 1097 | -0,9 |
| Ta | 6,41 | 6,28 | -2,0 | 7,01 | 6,91 | -1,4 | 5,34 | 5,48 | 2,6 | 6,94 | 6,87 | -1,0 |
| Ba | 450 | 440 | -2,2 | 519 | 512 | -1,3 | 402 | 415 | 3,2 | 519 | 512 | -1,3 |
| Hf | 8,44 | 8,28 | -1,9 | 8,63 | 8,59 | -0,5 | 7,53 | 7,80 | 3,6 | 8,84 | 8,68 | -1,8 |
| Zr | 384 | 373 | -2,9 | 427 | 408 | -4,4 | 349 | 330 | -5,4 | 398 | 426 | 7,0 |
| Th | 7,84 | 7,72 | -1,5 | 8,66 | 8,51 | -1,7 | 6,58 | 6,76 | 2,7 | 8,39 | 8,34 | -0,6 |
| U | 2,11 | 2,15 | 1,9 | 2,28 | 2,43 | 6,6 | 1,76 | 1,79 | 1,7 | 2,31 | 2,33 | 0,9 |
| La | 75,5 | 75,7 | 0,3 | 80,3 | 79,2 | -1,4 | 62,7 | 63,5 | 1,3 | 77,6 | 78,3 | 0,9 |
| Ce | 156 | 153 | -1,9 | 163 | 161 | -1,2 | 128 | 131 | 2,3 | 160 | 158 | -1,3 |
| Sm | 12,2 | 12,0 | -1,6 | 12,5 | 12,5 | 0,0 | 10,8 | 11,1 | 2,9 | 12,7 | 12,7 | 0,0 |
| Eu | 3,49 | 3,49 | 0,0 | 3,67 | 3,77 | 2,7 | 3,21 | 3,29 | 2,5 | 3,78 | 3,81 | 0,8 |
| Yb | 2,41 | 2,35 | -2,5 | 2,72 | 2,65 | -2,6 | 2,39 | 2,42 | 1,3 | 2,73 | 2,75 | 0,7 |

Tableau 2.9 : Reproductibilité des concentrations en éléments traces mesurées par INAA. L'écart relatif Δ entre échantillons dupliqués est exprimé en %.

2.5.1. Mesure des rapports isotopiques du Pb, du Sr et du Nd

Ce chapitre concerne plus particulièrement la méthodologie employée pour les matériaux sols. Les valeurs de standards ainsi que les valeurs de blancs indiquées dans le paragraphe 2.5.1.b sont celles obtenus au cours de l'analyse isotopique des échantillons de sol. La procédure analytique utilisée pour les laves massives est très similaire à celle décrite ci-dessous. Cependant, elle comporte quelques spécificités qui sont précisées dans l'article (chapitre 3). Dans ce même chapitre, figurent les valeurs de standards et les valeurs de blanc obtenues lors de l'analyse des laves massives.

2.5.1.a. Préparation des échantillons

L'analyse isotopique requiert au préalable une purification chimique des échantillons par chromatographie. Son rôle consiste à séparer le Pb, le Sr et le Nd des autres éléments afin de supprimer les possibilités d'interférences isobariques.

50 mg d'échantillon en poudre ont été dissous dans un mélange acide concentré HNO₃-HF. Cette attaque a servi de base commune aux procédures de séparation du Pb, du Sr et du Nd. Le Pb a été extrait en premier lieu. La solution résiduelle a ensuite été utilisée pour les séparations du Sr et du Nd. Les protocoles suivis sont développés ci-dessous :

➤ Le plomb : La séparation du Pb a été effectuée selon la méthode décrite par Manhès et al. (1984). La solution d'attaque des échantillons est d'abord évaporée jusqu'à obtention d'un résidu sec. Celui-ci est repris dans 1 ml d'HBr 0,7N. Après centrifugation, la solution est chargée sur une micro-colonne en Téflon contenant 0,1 ml de résine anionique Dowex AG-1×8. Les éléments autres que le Pb sont élués en faisant migrer successivement 0,7 ml d'HBr 0,7N et 0,2 ml d'HCl 2N. Le Pb est ensuite élué avec 1 ml d'HCl 6N. Pour minimiser les risques de pollution par du plomb exogène, la chromatographie est réalisée sous une hotte à flux laminaire et tous les réactifs utilisés sont d'une qualité de distillation « subboiling ».

Un second passage sur la résine est accompli en vue d'obtenir une meilleure purification. A l'issue de ce dernier, l'échantillon est évaporé, repris en HCl 6N puis déposé avec 2 µl de silicagel (10 µg H₄SiO₄/µl) et 1 µl d'H₃PO₄ 0,05M sur un filament de rhénium dégazé. L'adjonction de silicagel permet d'obtenir un effet inhibiteur sur l'émission du Pb qui compense le caractère très volatil de cet élément. L'effet inhibiteur

du silicagel est partiellement contrôlé par le pouvoir activateur de l'acide phosphorique. Le dépôt sur le filament est séché et oxydé.

- Le strontium : Pin et al. (1994) fournissent une explication détaillée de la procédure d'extraction du Sr sur résine Eichrom Sr-SPEC. Cependant, la méthode que nous avons utilisée diffère de celle de Pin et al. (1994) sur les points suivants : (i) La chimie est uniquement effectuée en HNO_3 3N et H_2O , (ii) les volumes d'acide nécessaires à la chromatographie ont été significativement restreints (d'un facteur 5 environ). Les colonnes utilisées sont analogues à celles employées pour le Pb et contiennent 0,1 ml de résine Sr-SPEC.

L'échantillon est dissous dans 0,2 ml d' HNO_3 3N. La solution est centrifugée puis chargée sur la résine Eichrom Sr-SPEC. L'ajout de 1,3 ml d' HNO_3 3N permet d'éluer l'ensemble des éléments à l'exception du Sr, notamment le Rb (interférant à la masse 87). Le Sr est finalement récupéré dans 2 ml d' H_2O MilliQ.

L'échantillon est ensuite évaporé. Après addition de 1 μl d' HNO_3 1N, il est déposé sur un filament de tungstène dégazé avec 1 μl d'une solution de fluorure de tantale activatrice d'émission. Le dépôt est séché et oxydé.

- Le néodyme : L'extraction du néodyme nécessite deux chromatographies consécutives.

La première chromatographie vise à isoler les terres rares légères des autres éléments et en particulier du Ba (interférant sous forme d'oxyde aux masses 146, 148 et 150). Elle est effectuée sur des micro-colonnes en Téflon contenant 0,1 ml de résine Eichrom TRU-SPEC. L'échantillon est dissous dans 0,2 ml d' HNO_3 2N puis chargé sur la résine. Il est purifié par ajout de 1,4 ml d' HNO_3 2N. Les terres rares légères sont ensuite éluées avec 2 ml d' HNO_3 0,05N.

La fraction ainsi obtenue est évaporée, redissoute dans 0,2 ml d' HCl 0,15N et chargée sur une colonne en quartz contenant 1,4 ml de poudre Téflon recouverte d'HDEHP [Bis-(2-ethylhexyl) hydrogène phosphate]. Le principe de cette seconde chromatographie est explicité par Richard et al. (1976). Elle permet de séparer le Nd du Sm (interférant aux masses 144, 148 et 150) et du Ce (interférant à la masse 142). L'intégralité de la chimie s'effectue en HCl 0,15N. Le Nd est séparé selon un schéma d'élution pré-établi par calibrage de la colonne. Il est recueilli dans 8 à 9 ml d' HCl 0,15N.

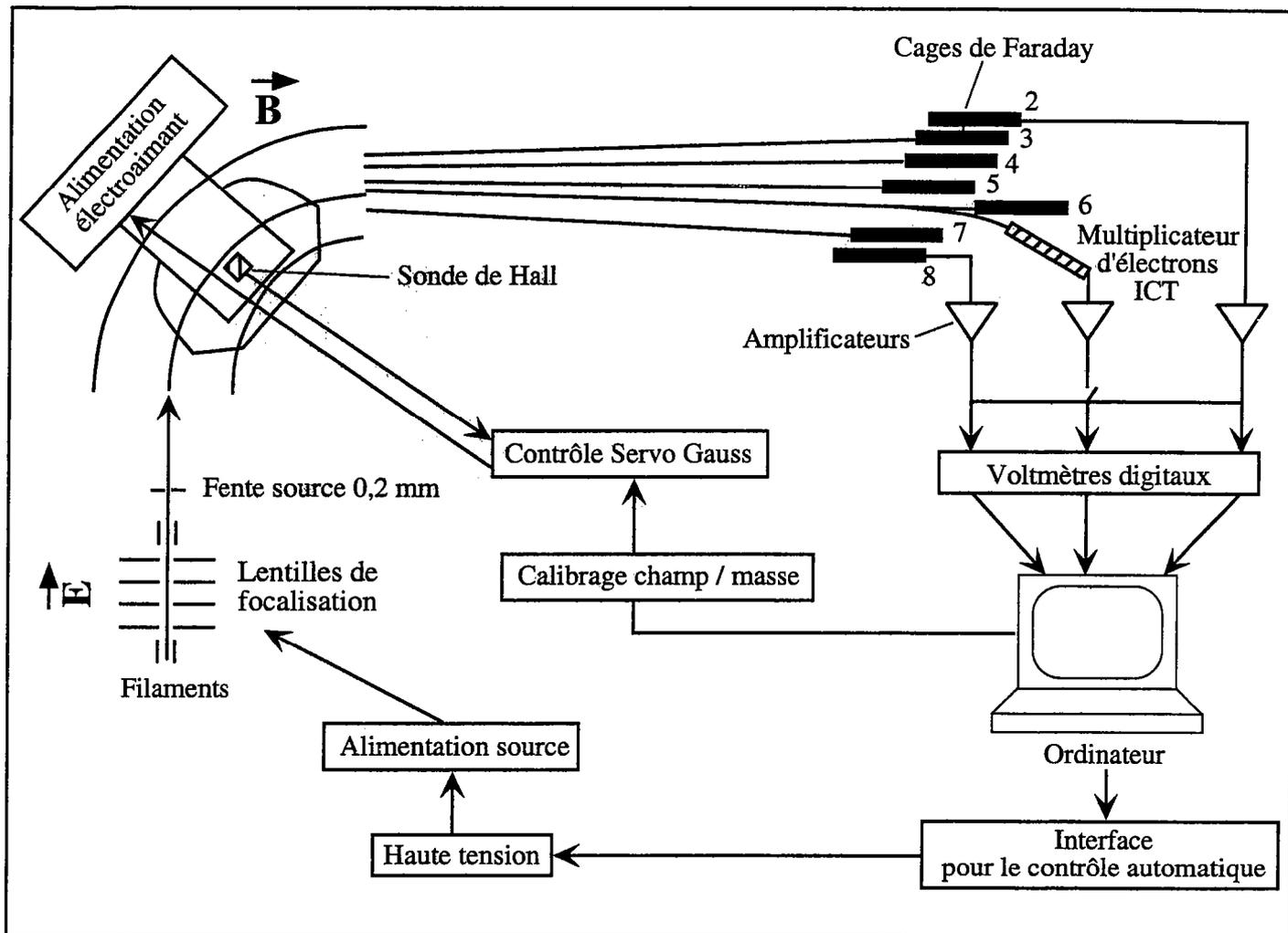


Fig.2.6 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse multi-collecteur.

Après évaporation, l'échantillon est repris dans 1 µl d'HNO₃ 1N et déposé sur un filament de rhénium dégazé. Le dépôt est séché et oxydé.

2.5.1.b. Analyse isotopique en multi-collection

La figure 2.6 illustre de façon schématique le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse multi-collecteur.

Les échantillons sont introduits dans le compartiment source de l'appareil et placés sous vide ($1 \cdot 10^{-7}$ Pa). L'émission de l'élément est provoquée par thermo-ionisation en appliquant au filament un courant de quelques ampères. Le Pb et le Sr sont émis sur mono filament de rhénium et de tungstène, respectivement. Dans le cas du Nd, la méthode du double filament de rhénium est employée. Une haute tension ($\approx 10000V$) génère un champ électrique qui accélère les ions produits. Avant que ceux-ci ne sortent de la source, le faisceau est focalisé par un système de lentilles. Les ions sont ensuite déviés dans un champ magnétique induit par un électroaimant. Ils décrivent alors une trajectoire circulaire dont le rayon est proportionnel à la masse des particules. Les isotopes légers sont donc davantage déviés que les isotopes lourds. Au terme de leur parcours, les ions sont collectés dans des cages de Faraday (fig.2.6). La position de ces dernières a été ajustée de manière à recevoir les masses sélectionnées. Chaque cage collecte un seul isotope et derrière chacune des cages une ligne d'électrométrie intègre, amplifie et traduit en volt le signal reçu.

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des échantillons représentent des moyennes calculées sur 250 à 300 mesures. La thermo-ionisation favorisant les masses légères en début d'émission, une correction de fractionnement est apportée par normalisation des résultats au rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Durant la période d'analyse des échantillons, 27 mesures ont été pratiquées sur le standard NBS 987 (fig.2.7.a). La valeur moyenne obtenue $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710251 \pm 12,5 \cdot 10^{-6}$ (1σ) est conforme à la valeur certifiée par le *National Bureau of Standards* (0,710250). La précision instrumentale sur les rapports isotopiques du Sr est en moyenne de $\pm 7 \cdot 10^{-6}$ (2σ). L'erreur vraie, incluant la reproductibilité analytique externe, est estimée à $\pm 13 \cdot 10^{-6}$ (1σ) sur la base des données du NBS 987. Le blanc de chimie du Sr est de l'ordre de 90 pg. Il est négligeable compte tenu de la teneur en Sr des échantillons (rapports échantillon/blanc supérieurs à $3 \cdot 10^4$).

Comme pour le Sr, les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des échantillons sont établis sur 250 à 300 mesures. Le fractionnement des masses a été corrigé par normalisation au rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$. Pour valider l'analyse isotopique du Nd, le laboratoire de Géosciences Rennes utilise le standard AMES mesuré à $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,511960$; cette valeur correspond à un

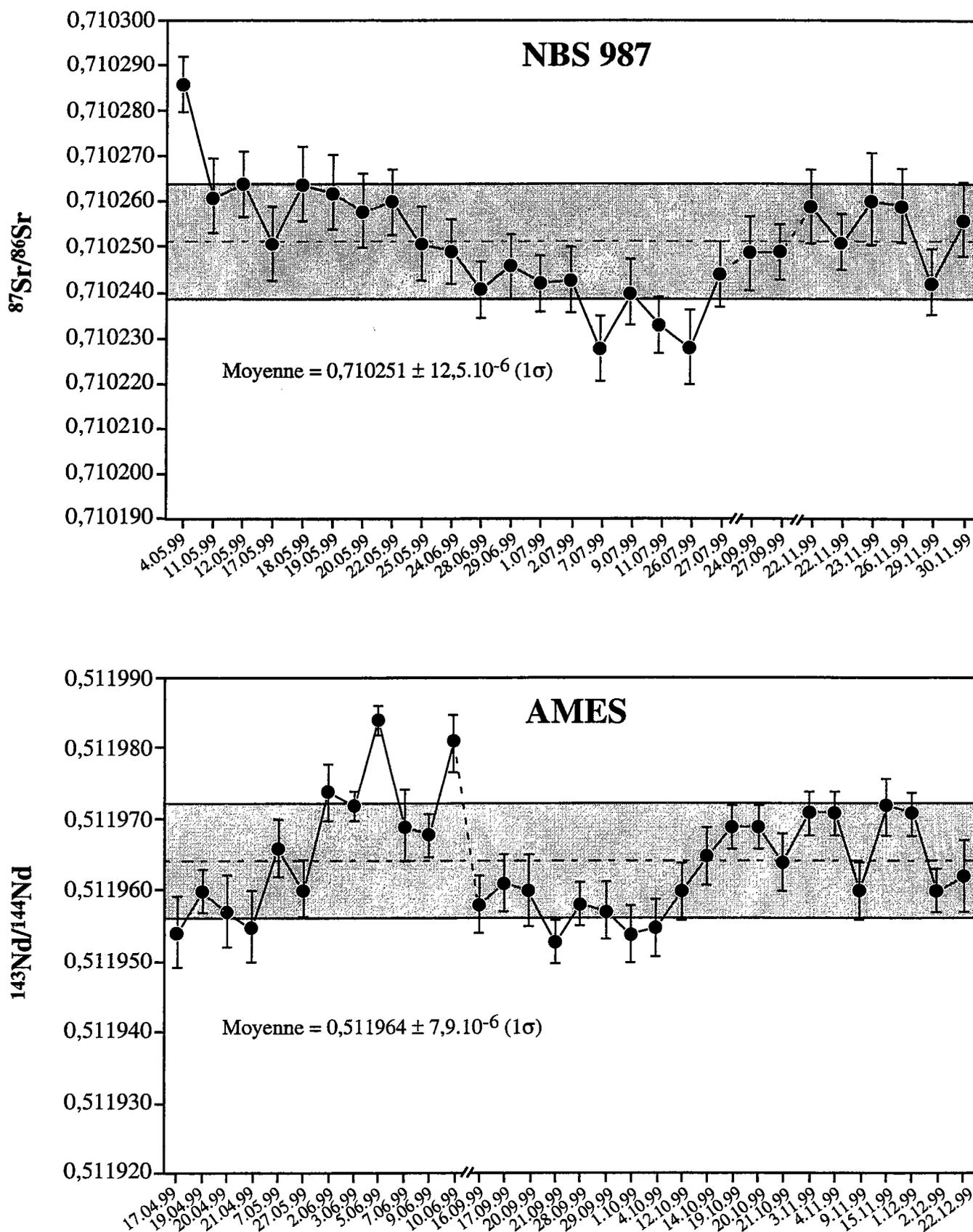


Fig.2.7.a : Suivis des standards NBS 987 et AMES au cours de la période d'analyse des échantillons. La barre d'erreur affectée à chaque point correspond à l'erreur analytique $\pm 2\sigma$. La ligne horizontale tiretée matérialise la moyenne de chacun des standards. La zone grisée correspond à l'écart type 1σ sur la moyenne.

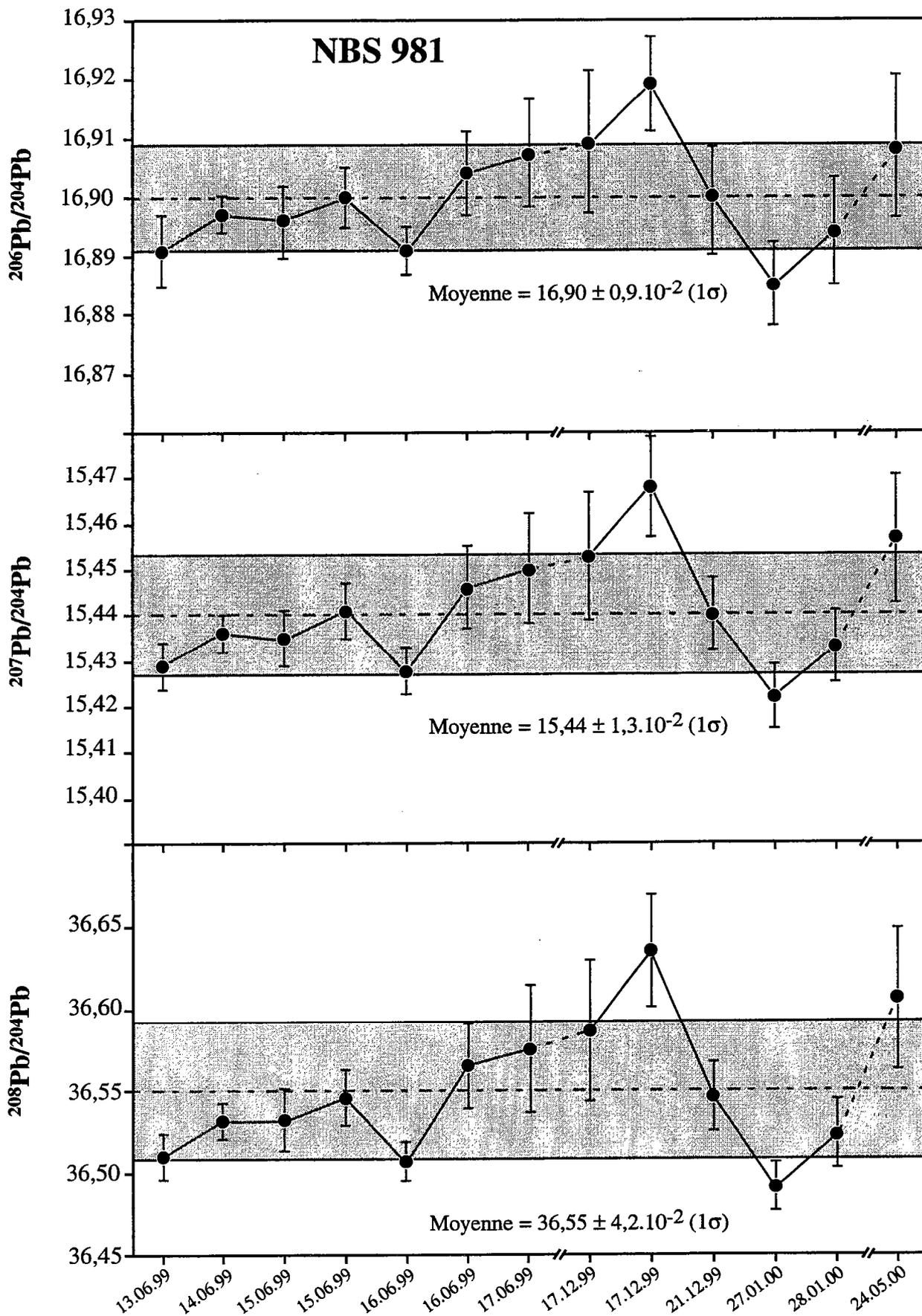


Fig.2.7.b : Suivi du standard NBS 981 au cours de la période d'analyse des échantillons. La barre d'erreur affectée à chaque point correspond à l'erreur analytique $\pm 2\sigma$. La ligne horizontale tiretée matérialise la moyenne des rapports isotopiques du standard. La zone grisée correspond à l'écart type 1σ sur la moyenne.

rapport de 0,511860 pour le standard La Jolla. Le AMES a fourni un résultat correct de $0,511964 \pm 7,9 \cdot 10^{-6}$ (1σ) sur 32 mesures réalisées au cours de la période d'analyse des échantillons (fig.2.7.a). La précision instrumentale sur les rapports isotopiques du Nd est en moyenne de $\pm 4 \cdot 10^{-6}$ (2σ). L'erreur vraie, évaluée d'après la reproductibilité à long terme du AMES, est de $\pm 8 \cdot 10^{-6}$ (1σ). Le blanc de chimie du Nd est de 70 pg. Là encore, sa contribution est tout à fait négligeable vis-à-vis des concentrations dans les échantillons (rapports échantillon/blanc supérieurs à $2 \cdot 10^4$).

Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons sont déterminés sur 150 à 200 mesures. Le Pb ne possédant qu'un seul isotope non radiogénique (^{204}Pb), il n'existe pas de rapport isotopique constant qui permette de corriger du fractionnement des masses. Pour vérifier la constance du fractionnement, chaque échantillon est dupliqué en se plaçant dans des conditions d'analyses similaires (quantité semblable de Pb sur le filament, même température d'ionisation). Le résultat final de l'échantillon est une moyenne des deux mesures à laquelle est appliquée un facteur de correction du fractionnement des masses. Ce facteur est établi en comparant les valeurs acquises sur le standard NBS 981, le même jour que l'échantillon, aux valeurs de référence de Todt et al. (1995) (i.e., $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,9356$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,4891$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,7006$). Sur l'ensemble de la période d'analyse, les résultats fournis par le NBS 981 sont $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,90 \pm 0,9 \cdot 10^{-2}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,44 \pm 1,3 \cdot 10^{-2}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,55 \pm 4,2 \cdot 10^{-2}$ (fig.2.7.b). Nous en déduisons un facteur de fractionnement égal à 1,1‰ par unité de masse atomique. Les fluctuations du standard NBS 981 indiquent des barres d'erreurs comprises entre $\pm 0,9 \cdot 10^{-2}$ (1σ) pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $\pm 4,2 \cdot 10^{-2}$ (1σ) pour le rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Le blanc de chimie du Pb, avec une valeur de 130 pg, n'a pas d'incidence significative sur la composition isotopique des échantillons (rapports échantillon/blanc supérieurs à 580).

Dans le cas du Sr et du Nd, les variations entre duplicata d'un même échantillon sont dans le domaine des erreurs analytiques (tableau 2.10). En ce qui concerne le Pb, nous remarquons que l'échantillon CA9JC4 et ses deux duplicata montrent des variations en $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ qui outrepassent les barres d'erreur et contrastent avec la bonne reproductibilité des autres échantillons dupliqués. Ces différences ne semblent pas liées à des conditions de fractionnement différentes lors des deux analyses. En effet, les rapports isotopiques ne sont pas affectés au prorata de la différence de masse entre l'isotope au numérateur et l'isotope au dénominateur. Ainsi, le rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ($\Delta m = 3$) duplique mieux que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ($\Delta m = 2$). Il paraît donc vraisemblable que les variations entre CA9JC4 et ses duplicata sont le fait d'une hétérogénéité chimique propre à l'échantillon.

| Echantillons | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ | $\delta^{18}\text{O}$ |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Laves massives | | | | | | | |
| C10F | 0,703310±9 | 0,512804±4 | 20,394 | 15,645 | 40,124 | 1,002±0,005 | 5,06 |
| C10F | | | | | | | 5,16 |
| CA9C09 | 0,703309±5 | 0,512789±5 | 20,394 | 15,655 | 40,152 | 1,002±0,005 | 5,43 |
| CA9C09 | | | | | | | 5,52 |
| CA8N2 | 0,703360±8 | 0,512769±6 | 20,384 | 15,643 | 40,133 | 1,006±0,005 | - |
| CA8N2 | | | | | | 1,001±0,005 | - |
| C8C | 0,703316±5 | 0,512790±6 | 20,313 | 15,640 | 40,043 | 0,999±0,005 | 5,22 |
| C8C | | | | | | | 5,18 |
| CA8C1S2 | 0,703323±3 | 0,512783±5 | 20,082 | 15,640 | 39,839 | 1,005±0,005 | 5,41 |
| CA8C1S2 | | | 20,103 | 15,625 | 39,818 | 1,004±0,005 | 5,42 |
| C10W | 0,703321±5 | 0,512784±5 | 20,342 | 15,642 | 40,099 | 0,999±0,005 | - |
| C10W | 0,703331±5 | 0,512790±6 | 20,376 | 15,633 | 40,159 | | - |
| CA9C82 | 0,703312±6 | 0,512775±6 | 20,286 | 15,631 | 40,030 | 1,003±0,005 | - |
| CA9C82 | | | | | | 1,001±0,005 | - |
| Matériaux sols | | | | | | | |
| CA9JC4 | 0,703430±7 | 0,512755±5 | 20,026 | 15,652 | 39,905 | - | - |
| CA9JC4 | 0,703414±7 | 0,512742±4 | 19,901 | 15,643 | 39,767 | - | - |
| CA9JC4 | | | 19,957 | 15,646 | 39,826 | - | - |
| CA9VC1 | 0,703352±8 | 0,512746±5 | 20,449 | 15,658 | 40,224 | - | - |
| CA9VC1 | 0,703363±7 | | 20,434 | 15,643 | 40,169 | - | - |
| CA9H5 | 0,703303±6 | 0,512799±4 | 20,364 | 15,656 | 40,142 | - | - |
| CA9H5 | 0,703318±8 | 0,512781±4 | 20,371 | 15,654 | 39,147 | - | - |

Tableau 2.10 : Reproductibilité analytique externe des analyses isotopiques. Les échantillons dupliqués sont reportés en grisé. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont données en ‰ et exprimées en fonction du standard V-SMOW. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) désigne le rapport d'activités des isotopes ^{234}U et ^{238}U .

2.5.2. Mesure des rapports isotopiques de l'U

L'uranium des échantillons a été extrait et purifié selon la procédure analytique utilisée au CGS de Strasbourg. 200 mg de poudre de roche sont dissous dans une solution d'acide fluorhydrique, évaporés puis à nouveau dissous dans un mélange d'acide nitrique 7,5N et d'acide borique (H₃BO₃). L'uranium est séparé et purifié après passages sur des résines échangeuses anioniques. Le rapport d'activités (²³⁴U/²³⁸U) est calculé à partir du rapport ²³⁴U/²³⁸U mesuré en supposant ²³⁸U/²³⁵U = 137,88 et en utilisant les constantes de désintégration ²³⁴λ et ²³⁸λ reportées dans Riotte et Chabaux (1999) :

$$\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right) = \frac{{}^{234}\lambda \text{ } {}^{234}\text{U}}{{}^{238}\lambda \text{ } {}^{238}\text{U}}$$

L'erreur analytique pour le rapport d'activités (²³⁴U/²³⁸U) est de ± 5.10⁻³ (2σ). La reproductibilité et la justesse des analyses isotopiques ont été contrôlées par des mesures régulières du standard HU1, supposé être à l'équilibre séculaire [i.e., (²³⁴U/²³⁸U) = 1]. Un rapport d'activité moyen de 1,003 ± 0,002 (2σ) est obtenu pour ce standard au lieu de la valeur théorique de 1 (Riotte et Chabaux, 1999). Cette déviation de 3‰ est inférieure à l'incertitude analytique de 5‰. Par conséquent, aucune correction n'a été appliquée aux résultats.

Plusieurs échantillons ont été dupliqués (tableau 2.10). Les différences entre duplicata sont comprises dans les incertitudes analytiques.

2.6. Spectrométrie de masse à source gazeuse (GSMS)

La composition isotopique de l'oxygène a été déterminée dans quatre échantillons de laves massives. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes. La méthode utilisée pour l'extraction de l'oxygène des échantillons est résumée figure 2.8. Les rapports isotopiques sont mesurés sur un spectromètre VG SIRA 10 triple collecteur. La composition isotopique de l'oxygène est exprimée en ‰ par rapport au standard V-SMOW :

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} (\text{éch.})}{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} (\text{V-SMOW})} - 1 \right) \times 10^3$$

Une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ égale à 5,54 ‰ a été mesurée pour le standard basaltique Circé 93 au lieu de la valeur recommandée de 5,68 ‰ (correspondant à une valeur de 9,6 ‰ pour le standard NBS 28). Les rapports isotopiques des échantillons ont été corrigés de cette déviation (i.e., + 0,14‰). Chaque échantillon a été systématiquement dupliqué (deux analyses). L'écart maximal observé entre duplicata est de 0,1 ‰ (tableau 2.10).

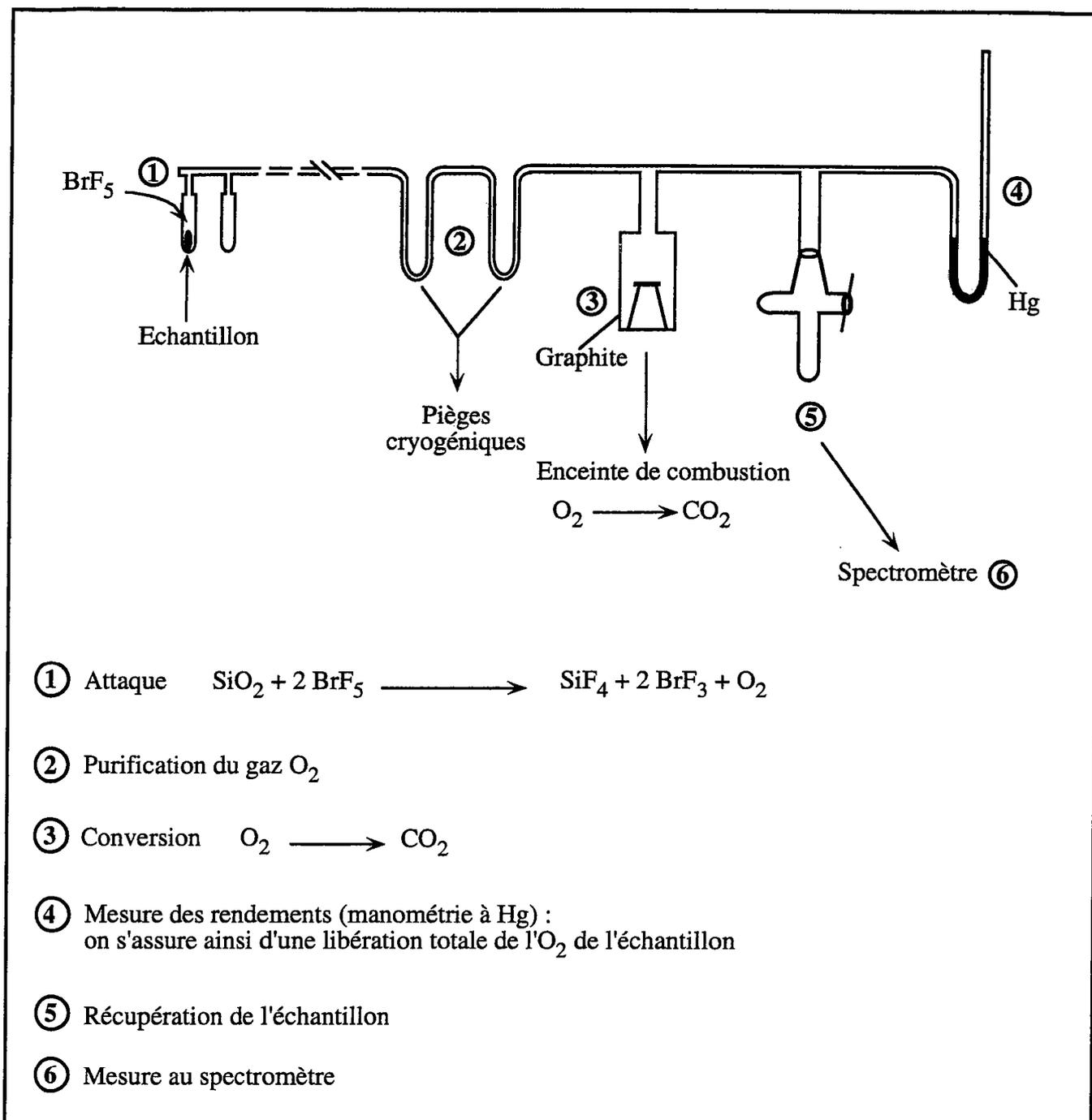


Fig.2.8 : Procédure analytique d'extraction de l'oxygène des silicates sur la "ligne à oxygène". Le mouvement des gaz dans la ligne est assuré par la création de dépressions locales dans l'enceinte à graphite ou dans les pièges cryogéniques. Adaptée d'après Boulvais (1997).



CHAPITRE 3

ALTERATION CHIMIQUE DEBUTANTE DES COULEES DE BASALTE HISTORIQUES DU MONT CAMEROUN

Ce chapitre expose les résultats acquis sur l'altération des coulées massives de basalte du Mont Cameroun. Les coulées considérées sont toutes d'âge inférieur à 100 ans et sises dans des contextes environnementaux distincts. Nous examinerons ainsi l'incidence des variations de précipitation et de couvert végétal sur les mobilités élémentaires à l'échelle du siècle. Cette partie est rédigée en anglais car elle a été soumise à publication dans la revue internationale Chemical Geology.



Decades of tropical rainfall do not affect the chemical composition of basaltic lava flows in Mount Cameroon.

M. BULOURDE ¹, C. CHAUVEL ^{1,2}, A.N. DIA ¹, F. CHABAUX ³, S. DURAND ³, P. ILDEFONSE ⁴ ❖, M. GÉRARD ⁵, B. DÉRUELLE ⁶ and I. NGOUNOUNO ⁷

1 : Géosciences Rennes, CNRS UPR 4661, Université de Rennes 1, campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.

2 : LGCA, Observatoire de Grenoble, 1381 rue de la Piscine, 38041 Grenoble Cedex 09, France (present address)

3 : CGS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

4 : LMCP, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

5 : LFS, IRD, Bondy, France.

6 : LGIS, Université de Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

7 : Université de Ngaoundéré, Ngaoundéré, Cameroon.

❖ Deceased

Corresponding author : Catherine Chauvel (e-mail: catherine.chauvel@ujf-grenoble.fr; tel : 33 4 76 63 59 12; fax : 33 4 76 51 40 58)



Abstract

In order to evaluate the earliest stages of alteration of basalt, we studied 20th century lava flows from Mount Cameroon in Africa. Weathering conditions are extreme because the climate is particularly warm and wet and vegetation grows extremely quickly on the flows. The effects of both high rainfall and dense vegetation should contribute to rapid and intense degradation of the lava structure and significant changes in chemical composition. Such effects need to be quantified in order to constrain how recent a lava flow must be in order for its trace element and isotopic composition to be representative of the original magma.

Fresh inner parts and altered outer parts of four different lava flows were isolated and samples were analysed for major and trace elements as well as O, U, Sr, Nd and Pb isotopic compositions. In addition, four samples of the 1999 eruption were analysed for major and trace elements in order to constrain the composition of really fresh basalts.

Almost all major and trace elements display similar concentrations in inner and outer parts of the same flow. This is notably the case for elements such as K, Rb and Sr which are usually considered highly mobile during weathering. The lack of variations suggests that the overall composition of the lava flows has not been significantly affected by the intense rainfall and the presence of growing plants. However, few systematic chemical changes are observed: loss-on-ignition and $\delta^{18}\text{O}$ increase slightly from inner parts of flows to near surface samples; Na and, to a lesser extent, U display significant losses in the outer samples. We interpret the Na loss in terms of hydration leading to exchanges between Na^+ and H^+ ions. This process, associated with oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} , accounts for the larger loss-on-ignition in the outer parts of flows. A change in U contents is only observed in the 1922 flow which is covered by dense vegetation. This emphasizes the role that complexation by organic ligands plays in U mobility. While U is not completely immobile, all volcanic rocks are in secular equilibrium ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) \approx 1$), indicating limited interaction between meteoric waters and basalts. Sr and Nd isotopic compositions remain constant within lava flows. In

contrast, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios vary from inner to outer parts of the lavas, but the changes are not systematic and cannot be interpreted in terms of weathering effects.

The absence of significant chemical mobility and substantial isotopic exchange suggests very limited interaction between water and lavas at the centimeter scale. This is most likely explained by the massive texture of the basalts. In addition, the young age of the lavas did not provide enough time for water to interact with the flows even though the average yearly rainfall is extremely high in the region.

These results are very promising for petrological and geochemical studies of ocean island basalts located in tropical areas because isotopic compositions and trace element contents of altered basalts are always suspect. This work shows that over a period of about one hundred years, no detectable geochemical changes can be observed.

Keywords : Mount Cameroon, basalt, major and trace-element data, isotopic compositions, chemical weathering, water/rock interaction

1. Introduction

Geochemical studies of basalts provide essential information about mantle composition. Their isotopic signature is considered to represent that of their source and their trace element characteristics are used to constrain both source composition and melting processes. However, the effects of alteration on the chemical composition of lava flows have to be evaluated before any petrogenetic interpretation can be suggested. This is particularly true for glassy samples which are known to be very sensitive to alteration. Several studies concentrated on the effects of alteration on volcanic glasses both under field and laboratory conditions (e.g., Cerling et al., 1985; Crovisier et al., 1990; Daux, 1992). These studies showed that (i) the alteration layers are formed by precipitation of secondary phases from solution after a breakdown of the glassy network, (ii) the dissolution

reaction progress governs the chemistry of the secondary phases, which control the residence time of the solution through their influence on rock permeability, (iii) Rare Earth Elements and Th can be mobilized during basaltic glass weathering through the colloidal pool.

Element mobility is also well documented during weathering of basaltic rocks with crystallized textures (Cotten et al., 1995; Gíslason et al., 1996; Nesbitt and Wilson, 1992; Price et al., 1991; Prudêncio et al., 1993). In those cases, studies were performed on old and altered samples containing abundant secondary minerals. Nesbitt and Wilson (1992) for example showed through a detailed investigation of the Baynton basalt profile (Australia) that most elements do not maintain their original magmatic concentrations during weathering. Elements are strongly fractionated from each other because alkali and alkali-earth elements are preferentially leached out of the weathering profile while less mobile elements such as Fe, Ti and Al remain. Similarly, Feigenson et al. (1983) established preferential K, Cs and Rb mobilities, leading to abnormal alkali abundances and ratios in basalts located on the wet northern side of Hawaii. Other authors (Cotten et al., 1995; Price et al., 1991; Prudêncio et al., 1993) showed that REE, which are very often used to identify mantle sources, are soluble and fractionated by chemical weathering in some specific climatic conditions. According to Price et al. (1991) and Cotten et al. (1995), this REE mobility is unrelated to other chemical criteria which are generally used to discriminate between fresh and weathered samples (i.e., unusual alkali-element ratios, Sr isotopic mobility or increase in loss-of-ignition). This finding emphasizes the attention with which chemical characteristics of sub-aerial basalts must be considered.

The time scale during which chemical changes associated to weathering occur is, of course, a very important factor. Most analyzed samples were very old (usually more than a million years, such as those referred in Nesbitt and Wilson (1992)) and few papers have been published on the alteration of historic basaltic lavas. One exception is the work of Dahlgren et al. (1999) who demonstrated that a period of four years was sufficient to leach Si, Ca, Mg, K and Na out of tephros from Mt St. Helens. However, to our knowledge, no systematic study of trace element mobility and

isotopic exchanges was conducted on recent massive lava flows and the rate at which trace elements can be removed from basalts shortly after lava emplacement is unknown.

We therefore investigated the first stages of alteration of 20th century lava flows. Basaltic rocks from Mount Cameroon were selected because of their well-known eruption dates and because tropical conditions prevail on the volcano. The extremely wet climate promotes rapid weathering and should lead to quick changes in chemical compositions. Major and trace-element contents as well as O, U, Sr, Nd and Pb isotopic compositions were measured in order to evaluate the relative mobilities of elements as well as exchanges with meteoric waters.

2. Geologic Setting and Climatic Conditions

Mount Cameroon belongs to the Cameroon Line, an intraplate volcano-tectonic alignment extending from the Gulf of Guinea into the African continent. This chain has been active for at least 65 Ma (Lee et al., 1994) and includes twelve major volcanic centers distributed on either side of the African continent-ocean margin (Fig.1). Mount Cameroon is the only currently active volcano of the Cameroon Line : its volcanic activity started 11 Ma ago and still persists. In addition to the recent eruption of May 2000, seven eruptions have been reported since the beginning of the 20th century (Déruelle et al., 1987; Déruelle et al., submitted). They gave tephra deposits and basaltic lava flows on the flanks of the volcano.

Mount Cameroon is located in a humid tropical area characterized by extreme rainfalls and elevated temperatures all year long. However, climatic conditions are not uniform on the volcano : the combination of high relief (4095m) and proximity of the sea leads to strong local climatic contrasts (Fig.1). Mean annual temperatures decrease from 26-29°C at sea level to 0°C at the top of the mountain and this large temperature drop is associated with a decrease in rainfall. The highest rainfalls are recorded on the southwest flank of Mount Cameroon where precipitation can locally

reach 12 meters per year. Lower rainfalls occur on the opposite flank (for example : 1800mm/year at Ekona) because it is partially sheltered from the oceanic influence (Fig.1).

The climatic conditions promote the growth of abundant vegetation on Mount Cameroon. The vegetation cover depends both on the age of the volcanic substrate and the altitude. The most recent lava flows are colonized by pioneer species such as lichens and mosses. Jackson and Keller (1970) show that such vegetation plays a significant role on the weathering of basaltic lava flows and suggest that chemical weathering is greatly accelerated for lichen-covered rocks compared to bare rocks. However, this conclusion has been questioned by Cochran and Berner (1996) for whom lichens only play a minor role. On Mount Cameroon, most basaltic terranes are colonized by grasses, shrubs or trees depending on the altitude, and rain forest is present up to altitudes of about 2500 m. This type of vegetation has been shown to have drastic effects on the alteration rate of basalts. This was quantified by Benedetti et al. (1994) and Moulton and Berner (1998) who showed that fluxes of dissolved material transported by rivers are two to five times higher in vegetated areas than in bare areas.

3. Samples

Of the eight eruptions that took place during the 20th century, we selected four massive lavas dated at 1909, 1922, 1959 and 1982. In addition, unweathered tephra and massive samples from the 1999 eruption were collected soon after their cooling in order to characterize fresh basalt chemistry.

The 1909 lava flow was sampled on the north flank of Mount Cameroon (Fig.1) at an altitude of 2300m. The top part of this flow is covered by mosses, grass and bushes. The 1922 lava flow is located on the west flank of the volcano at sea level near Bibundi (Fig.1). This site which is covered by shrubby and herbaceous vegetation is characterized by the highest rainfalls. Below a five centimeter thick organic horizon, the scoriaceous and brecciated upper part of the flow is penetrated by plant roots. The 1959 lava flow was sampled on the northeast flank of the volcano at an altitude

of 485m near Ekona. The vegetation growing on the flow consists mainly of shrubs, ferns, orchids, mosses and lichens. The 1982 samples were collected at mid-slope (2400m), on the southwest flank of the massif, where lichens and ferns already colonize the top part of the flow. Basaltic lavas from the 1999 eruption were sampled at an altitude of 2700m near the 1982 crater and are of course not covered by any vegetation.

With the exception of the 1999 tephra samples, lavas are usually massive with variable amounts of vesicles. Vesicles are more abundant in the scoriaceous upper samples. In thin sections, the samples are seen to be porphyritic. They are characterized by the great abundance of augite and olivine phenocrysts, augite being predominant. The matrix contains fine plagioclase microlites, oriented or not, abundant Fe-Ti oxide microlites, small grains of augite and glass. No obvious signs of alteration can be observed both in inner and outer lavas and the color change seen in the 1959 samples is not reflected in the mineralogy. On the basis of their optical appearance, glass, phenocrysts and microcrysts seem to be fresh and, in particular, there is no secondary minerals in the olivine and augite cracks.

For each flow, we separated the fresh inner part and the potentially altered uppermost part. Samples of the outermost parts of the flows are representative of the five centimeters of crust of the lava flow. In the case of the 1959 surficial sample, three fifteen-millimeter thick slices were made in order to examine in detail potential chemical mobility between surface and inner parts of the lava flow. In particular, the grey-greenish uppermost part of the lava flow was separated from the dark grey underlying part.

4. Analytical Methods

Before sample analysis, organic material such as roots and moss was removed from the basalt surface by hand-picking. All rock samples were finely powdered in an agate grinder.

4.1. Major Elements

Major elements were determined on fused discs by XRF (X-ray fluorescence) at Géosciences Rennes. Analytical errors are less than 2% for SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O and TiO₂ and range between 5 and 10% for MnO, K₂O and P₂O₅. Loss-on-ignition was calculated after calcination at 1000°C of 1g of powder dried at 110°C.

4.2. Trace Elements

Trace elements were measured by ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry) both at the CGS (*Centre de Géochimie de la Surface*) in Strasbourg and at the CRPG (*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques*) in Nancy. Estimated analytical errors for both laboratories are 5-10% for all trace elements. Some trace elements were also determined on press-powder pellets by XRF at Géosciences Rennes. This is the case for Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Co, V, Ni, Cr, Ba, Zn and Cu for which quoted precisions are better than 10%. Four samples were also analyzed by INAA (instrumental neutron activation analysis) in Saclay by J.-L. Joron and the following trace elements were determined : U, Th, Zr, Hf, Mo, Br, Ta, Ba, Sr, Cs, Rb, Cr, Co, Ni, Sc, La, Ce, Sm, Eu and Yb. All the INAA analyses were duplicated and data reproducibility is better than 7% for Zr and 5% for the other elements.

4.3. Sr, Nd and Pb isotopes

For each sample, 300 mg of unpowdered rock chips were dissolved in a mixture of HNO₃ and HF. Chips were used instead of powder to minimize potential lead contamination due to crushing and grinding. Conventional chromatographic methods were used to separate Pb, Nd and Sr. Extraction of Pb was achieved using the method described by Manhès et al. (1984). Sr and LREE were separated using Sr and TRU Spec Eichrom resins and a combination of HNO₃ and H₂O. Nd

was further separated from the other REE using reverse chromatography as described by Richard et al. (1976). Total blanks for Pb and Sr are respectively 170 pg and 150 pg. They vary between 20 pg and 260 pg for Nd. These blanks are negligible compared to the amounts of Sr, Pb and Nd present in the studied rocks.

Isotopic analyses were obtained at Géosciences Rennes using a Finnigan® MAT. 262 multicollector mass spectrometer. Measures of NBS 981 common lead standard gave the following mean isotopic compositions : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.90$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.44$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.55$. Comparison with the certified isotopic compositions ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9373$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4925$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7054$ (Todt et al., 1995)) shows a fractionation factor of 1.1‰ per a.m.u.. For each sample, measurements were done in duplicate and the reported values correspond to the average of the two values corrected for fractionation.

A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of 0.710265 ± 6 (2σ , $n = 14$) was measured for the NBS 987. Since high-precision Sr isotopic data were necessary to detect small within-flow variations, special measuring procedures were developed for the project. Samples were loaded on double Re-filaments and analyzed five times in static mode. The reported Sr isotope ratios represent the averages of the five measurements. Using this technique, an external precision of $\pm 9.10^{-6}$ (2σ , $n = 5$) is obtained, based on sample and standard reproducibility. A $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.511963 ± 5 (2σ , $n = 5$) was obtained for the in-house Nd standard (this corresponds to a value of 0.511860 for the La Jolla standard). Nd isotopic measurements were performed in peak-jumping mode.

4.4. Oxygen isotopes

Oxygen was extracted from rock samples through fluorination with BrF_3 (see Clayton and Mayeda (1963)) and reduced to CO_2 for isotope analyses. Measurements were carried out at Géosciences Rennes with a VG® SIRA 10 triple collector instrument. $\delta^{18}\text{O}$ values are expressed relative to the standard V-SMOW. They are normalized to a silicate reference rock of well-know $\delta^{18}\text{O}$ value (an in-house basaltic glass standard : "Circé 93" = 5.68 ‰; the corresponding value for

the NBS 28 standard is 9.6‰). For any given sample, two duplicated extractions were done and the maximum deviation recorded is 0.1 δ unit.

4.5. Uranium isotopes

For the U isotope measurements 200 mg of powdered rock were digested with HF, then slowly evaporated and redissolved in a mixture of boric acid and 7.5N HNO₃. The U separation and purification were made on anion exchange resins (Chabaux et al., 1995). ²³⁴U and ²³⁵U were analyzed on a VG[®] Sector TIMS using a Daly detector in analogue mode. (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios are calculated from the measured ²³⁴U/²³⁵U ratios assuming ²³⁸U/²³⁵U = 137.88 and using the decay constants listed in Riotte and Chabaux (1999). The analytical error for the (²³⁴U/²³⁸U) activity ratio is about 0.5%. The reproducibility and reliability of U isotopic analyses were tested by regular measurement of the HUI U standard, supposed to be in secular equilibrium. A mean activity ratio of 1.003 ± 0.002 (2 σ error) is obtained, instead of the theoretical value of 1 (Riotte and Chabaux, 1999). Results were corrected for this deviation. Duplicate analyses were obtained for several samples (see Table 3). Differences always remain within analytical uncertainties.

5. Results

Major and trace element data are given in Table 1 and Table 2. Isotope data are reported in Table 3.

5.1. Comparison between INAA, XRF and ICP-MS data

The study of the initial stages of weathering of very recent lava flows requires accurate analyses to highlight subtle chemical variations. To constrain the data quality, trace element contents were

measured using three different analytical techniques : INAA, XRF and ICP-MS. Aliquots of the same sample powders were analyzed using the three methods and results were compared. For ICP-MS analysis, samples were dissolved in an acid mixture after a Li-metaborate fusion treatment in Nancy, and a simple acid digestion in the case of the measurements performed in Strasbourg. Although, the Li-metaborate fusion procedure is often used to help dissolving refractory minerals, it may lead to loss of volatil elements such as Pb and contamination of the samples with impurities in the lithium metaborate (LiBO_2) flux.

The first set of measurements was obtained by ICP-MS in Strasbourg. This data set was arbitrarily chosen as reference. Relative variations between the Strasbourg values and the other sets of measurements are reported in Table 4 together with the concentrations measured for a set of international rock standards. For most elements, differences are smaller than deviations based on the reproducibility of the analyses. Normally, such differences would be considered significant only if they reach 20%, which corresponds to the sum of errors of both measuring techniques. Even though most elements have concentrations that are comparable using the three different techniques, significant discrepancies exist for Cs, Rb, Ba and some REE.

Caesium and rubidium contents

Cs and Rb concentrations determined by ICP-MS in Nancy are systematically higher than those obtained by ICP-MS in Strasbourg. Differences vary from +80% to +200% for Cs (Fig.2) and from +5% to +40% for Rb. The most likely interpretation for the higher Cs contents obtained in Nancy is that the very low Cs contents of our samples are too close to the detection limits of the method used in Nancy. In this situation, the relative contribution of the blank (0.15 ± 0.15 ppm in Nancy, J. Carignan, pers. comm.) becomes significant. These two effects might explain the systematic overestimation of Cs concentrations (J. Carignan, pers. comm.).

Cs concentrations measured by INAA are generally similar to the Strasbourg ICP-MS data (Table 4 and Fig.2). The good correlation between the two types of measurements suggests that these results are most probably reliable.

Rb concentrations obtained by ICP-MS in Nancy are also systematically higher than those measured in Strasbourg (see Table 4 and Fig.2). This excess is difficult to explain by contamination from lithium metaborate or Rb contents too close to the detection limit. Furthermore, a good agreement exists between the Nancy data and the XRF data (Fig.2). The INAA analyses give results intermediate between the Nancy and the Strasbourg data but their deviations from the Strasbourg values never exceed 20%.

The international geostandard BR (basalt) was analysed together with the samples in Strasbourg. Rb and Cs concentrations were respectively of 48.4 ppm and 0.88 ppm (Table 4). These values are similar to the certified values reported by Govindaraju (1994) : $Rb_{BR} = 47$ ppm, $Cs_{BR} = 0.8$ ppm. Rb concentrations in BEN and in another basaltic geostandard, BHVO, were also determined by XRF. Measurements gave values of 50 ppm for BEN and 11 ppm for BHVO. These values agree with those of Govindaraju (1994) : $Rb_{BEN} = 47$ ppm, $Rb_{BHVO} = 11$ ppm. However, in the case of the standard BHVO, several authors reported Rb concentrations lower than 11 ppm. These measurements were obtained by XRF ($Rb_{BHVO} = 8.9$ ppm (Elliott et al., 1997)), by ICP-MS ($Rb_{BHVO} = 9.2$ ppm (Jenner et al., 1990); $Rb_{BHVO} = 9.1$ ppm, (Hollocher et al., 1995)) and by isotopic dilution ($Rb_{BHVO} = 9.0$ ppm (Hergt et al., 1989); $Rb_{BHVO} = 9.25$ ppm (Rautenschlein, 1985); $Rb_{BHVO} = 9.3$ ppm, average of four isotopic dilution measurements made in Géosciences Rennes). Since isotopic dilution data are known for their higher precision and better accuracy, we think that the 11 ppm Rb content used to calibrate the XRF is overestimated. The Rb contents of samples measured using such calibration curves will also be overestimated and this could explain why XRF values are higher than INAA and Strasbourg values. The absence of correlation between the Nancy and the Strasbourg values is less understandable. Indeed, the basaltic geostandard BR, whose Rb content approaches those of our samples, was measured at Nancy and gave a suitable Rb value of 46.8 ppm

(certified value : $Rb_{BR} = 47$ ppm, (Govindaraju, 1994)). The differences in Rb concentrations between Strasbourg and Nancy remain therefore to be understood.

Barium contents

Very similar Ba contents are determined by ICP-MS in Nancy and in Strasbourg and by INAA (Fig.2). In contrast, XRF measurements give quite distinct values that are systematically shifted to lower concentrations. Differences between the XRF and the Strasbourg values range from -21% to -43%. XRF calibration curve was obtained using various standards with different Ba concentrations. The standards BHVO and BEN were analyzed as unknowns together with the samples and their Ba contents were obtained at 137 ppm and 774 ppm (see Table 4). The certified values reported by Govindaraju (1994) are respectively 139 ppm and 1025 ppm. While the value measured for BHVO is comparable to the recommended value, a difference of -24% is observed for BEN. This suggests that Ba measured by XRF on our samples are inaccurate and significantly too low. A clear linear relationship appears in Fig.2 (with the exception of one XRF measurement obtained independently of the others). Such a correlation indicates that the shift results from a inadequate calibration for the range of analyzed Ba contents.

REE contents

For few samples, Ce, Tm and Lu concentrations display differences greater than 14 % between the Nancy and the Strasbourg ICP-MS data (see Table 4). While differences in Lu and Tm contents could be attributed to low signals, this is not the case for Ce whose abundances is high (≈ 150 ppm). However, for almost all samples, the values obtained by the different techniques (ICP-MS in Strasbourg and Nancy, and INAA) are comparable and we feel confident about the reported concentrations.

Summary

Our comparison of measurements obtained by INAA, ICP-MS and XRF enables us to highlight the less accurate data. This is the case for Ba and Rb determined by XRF and for Cs determined by ICP-MS in Nancy. For HREE, small uncertainties remain.

For the purpose of this study, we have to select a complete trace element data set. To avoid systematic weighting errors, it is best not to mix up concentrations obtained by independent methods. The choice should therefore be between the Nancy and the Strasbourg values because they are the most complete. The quality of alkali trace element data should also be a criterion because these elements are likely to be the most mobile during early alteration. Accurate determination of their contents is therefore essential. Taking into account that Cs measurements are overestimated in Nancy, the Strasbourg data appear more suitable and will be used in the following discussion. This data set is however completed by the Pb, Cu and Ni concentrations determined in Nancy because these elements were not measured elsewhere.

5.2. Inner parts of flows

Inner parts of flows have very similar chemical features. Silica contents are low (average of 45%) and alkali element contents are variable and high (between 3.5 and 6.3%). Loss-on-ignition values range from -0.51 to -0.31%. Mg numbers vary between 49 and 63 and correlate with variations in major and trace element contents. For example, decrease in MgO content is generally accompanied by a pronounced increase in Al_2O_3 , Na_2O , CaO contents and incompatible trace element concentrations (i.e., Rb, Ba and Nb).

Primitive mantle-normalized element patterns are typical of alkali basalts (Fig.3). They show progressive enrichment from Lu to Ta and a relative depletion in the most incompatible elements (Cs to U). These characteristics are similar to features reported by Chauvel et al. (1992) in the case of HIMU-type alkali basalts, where enrichment is maximum for Nb-Ta, and the most incompatible

trace elements (Cs, Rb, Ba, Th and U) are less enriched. Patterns are strongly fractionated (La/Yb = 19 - 24) and have marked negative K and Pb anomalies.

The inner parts of flows have homogeneous Sr, Nd and Pb isotopic compositions. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranges from 0.70331 to 0.70335, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ from 0.51278 to 0.51280 and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 20.28 to 20.39. These values are similar to values reported previously for the Cameroon Line (Ballentine et al., 1997; Halliday et al., 1988) and approach those of HIMU-type basalts (Chauvel et al., 1992; Palacz and Saunders, 1986).

As previously highlighted by Halliday et al. (1988) for Mount Cameroon basalts, measured whole rock $\delta^{18}\text{O}$ values for the inner parts of the flows are slightly lower than the usually accepted mantle value (i.e., average for fresh MORB = 5.7‰ (Harmon and Hoefs, 1995)) with values of 5.1‰ and 5.2‰.

($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios vary between 0.999 and 1.003, indicating that inner parts of flows are, within analytical uncertainties, in secular equilibrium.

5.3. Comparison between outer and inner parts of flows

With few exceptions, element concentrations vary little between outer and inner parts of the 1909, 1922 and 1959 flows (Fig.4). Differences are generally smaller than analytical uncertainties. Nevertheless, there are several remarkable exceptions :

- The outer parts of the 1959 lava flow are enriched in Mg, Ni and Cu relative to the inner part. A significantly higher Ni content characterizes the surface sample from the 1909 flow and Cu is enriched in the surface sample from the 1922 flow.
- Cs and Rb contents of the 1959 surface samples are greater than those of the inner sample, with the exception of the uppermost part of the flow.
- A strong enrichment in Pb is observed in the 1909 surface sample compared to the inner part of the same flow.
- Na contents are markedly lower in the 1909 and 1959 surface samples.

Differences in concentrations between outer and inner parts of the 1982 flow contrast sharply with those noticed in the other flows. Trace and major element contents decrease systematically with decreasing elemental compatibility. This raises questions about the magmatic link between the two 1982 samples. These samples were not collected in a same vertical section and although they are related to the same eruptive event, they might have recorded the chemical composition of the lava at two different stages of the 1982 eruption. Therefore, their trace and major element composition cannot be used to discuss short-term weathering effects.

Sr and Nd isotopic compositions of the outer and inner parts of the flows vary slightly. However, the differences are within analytical errors (Fig.5). Similarly, the U activity ratios show no variation larger than analytical uncertainties between the outer and inner parts of the flows (Fig.8). In contrast, Pb isotopic compositions display substantial within-flow variations but these variations define no systematic trend (Fig.6). Whole rock $\delta^{18}\text{O}$ values of surficial parts of the 1909 and 1959 lava flows are higher than those of the corresponding inner parts. Variations are +0.4 and +0.2 δ units, respectively (Fig.8).

Loss-on-ignition increases systematically from inner to outer parts of flows. The largest differences (0.86% and 0.59%) are found for the 1909 and the 1959 lava flows.

6. Discussion

Evaluation of the extend and speed of alteration in massive lavas is of prime importance both for petrological and weathering studies. To understand the nature of the source of volcanic lavas requires that the isotopic and chemical composition of samples is representative of the erupted magmas and has not been affected by alteration processes. Similarly, to evaluate the intensity of chemical weathering, the original composition of lavas needs to be well constrained. In order to address both issues, we concentrated this study on the comparison of outer and inner parts of very recent lavas flows because no equivalent study has been published in literature.

6.1. How fresh are the inner parts of flows ?

To evaluate chemical changes due to alteration requires that we are sure that the inner samples represent fresh basaltic lavas. Highly incompatible elements are particularly useful in that respect because during partial melting and crystal fractionation, their ratios remain practically unchanged and similar to those of their mantle source. This is the case of ratios such as Cs/Rb, Ba/Rb and Nb/U which are nearly constant in fresh oceanic basalts worldwide (Hofmann and White, 1983; Hofmann et al., 1986). These ratios can therefore be used to constrain whether the inner parts of flows have been affected by alteration. Among highly incompatible elements some are known to be potentially mobile (Cs, Rb, Ba, U) whereas others are immobile even in severe alteration conditions (Th, Nb). Ratios of these two types of elements (e.g., Th/Ba, Th/Rb and Th/U) will be most affected by weathering. Moreover, these changes can take place during the very first stages of weathering because these highly incompatible elements are concentrated in the glass which is very particularly sensitive to alteration.

Th/Ba, Th/Rb and Th/U ratios in the inner samples are almost constant at 0.016 - 0.017, 0.23 - 0.26 and 3.57 - 3.85, respectively. Fresh basalts from the 1999 eruption have comparable Th/Ba and Th/U ratios and slightly lower Th/Rb ratios (Fig.7). Data reported previously for Mount Cameroon fresh lavas (Déruelle et al., 1987) display small variations in Th/Ba, Th/Rb and Th/U ratios but with the same average values as our samples (Fig.7). In contrast, both our data and those of Déruelle et al. (1987) deviate from the mean Th/Ba and Th/Rb ratios calculated by Fitton and Dunlop (1985) for the whole Cameroon Line (Fig.7). However, all these ratios are rather similar and coincide with values reported for Pagalú in the oceanic section of the Cameroon Line (Lee et al., 1994), with typical HIMU oceanic island basalts (e.g., Tubuaii in the Pacific Ocean, Chauvel et al. (1992)) and with average values reported for fresh HIMU basalts : Th/Ba = 0.013 - 0.020, Th/Rb = 0.20 - 0.29, Th/U = 2.65 - 3.61 (Weaver et al., 1987; Dupuy et al., 1988; Sun and McDonough, 1989). We are therefore confident that the inner parts of flows represent the initial magmatic compositions.

6.2. Evidence of weathering in recent Mount Cameroon lava flows

A first argument favouring chemical mobility related to alteration is the difference in loss-on-ignition (LOI) between inner and outer parts of the flows (Table 1). LOI are systematically higher (less negative or positive instead of negative) in the outer samples reflecting slight hydration of the surficial parts of the flows. The three slices made in the 1959 sample show that LOI increases gradually towards the surface.

Hydration of the magmatic primary phases contributes to increase LOI in lavas. Cerling et al. (1985) has shown that, during low-temperature alteration of siliceous volcanic glass, significant hydration of the glass occurs due to the interaction with meteoric water. It is accompanied by substantial exchanges between H^+ ions from the solution and alkali ions (Na^+ , K^+) from the glass. This H^+ ions gain commonly results in the formation of hydroxyl groups which contribute to the final LOI.

The largest differences in LOI are found between the inner and the outer parts of the 1909 and the 1959 lava flows (Table 1). These flows also show significant changes in Na concentrations (Fig.8). Na_2O contents in the surficial parts of the 1909 and 1959 lava flows are 8% lower than in the corresponding inner parts. This Na loss combined with the LOI increase appears comparable to Cerling et al.'s (1985) observation and can be interpreted as resulting of hydration of the glass accompanied by substantial exchanges between H^+ and Na^+ ions. However, this process did not affect the other alkali elements (K, Cs, Rb) whose concentrations are unchanged implying a preferential substitution between Na^+ and H^+ ions. Such a dominant Na^+-H^+ exchange has been already pointed out by Cerling et al. (1985) in several cases of glass hydration.

Calculations can be made to determine whether Na mobility can account for the differences in LOI or not. Change in Na contents (expressed in mol/g of rock) between the inner and the outer samples of the same flow is :

$$\Delta_{Na} = \left(\frac{2M_{Na} / M_{Na_2O}}{M_{Na}} \right) \times (X_{outer}^{Na_2O} - X_{inner}^{Na_2O})$$

where M is the molecular weight (in g per mol) and X the Na₂O mass fraction. If the removed Na⁺ ions are replaced by H⁺ ions, then, a change will be introduced in the loss-on-ignition. Assuming a complete substitution between Na⁺ and H⁺ ions, the maximum variation in LOI (expressed in g per g of rock) due to the substitution is given by :

$$\Delta_{LOI} = -\Delta_{Na} \times (M_H + 0.5 M_O)$$

Δ_{LOI} calculated following this procedure vary between 0.02% for the 1982 lava flow and 0.11% for the 1909 lava flow. This latter value is significantly smaller than the measured difference in LOI (0.86%) for the 1909 flow and it demonstrates that the formation of hydroxyl groups by Na⁺-H⁺ substitution cannot explain the entire LOI variation. Cerling et al. (1985) demonstrated that up to 75% of the water in hydrated glass is present as molecular water (H-O-H) rather than hydroxyl species. Thence, the difference between the calculated LOI variation and the true LOI variation could result from a contribution of this molecular water.

LOI values are also known to vary with changes in Fe oxidation state. During sample calcination performed to determine LOI, oxidation of Fe²⁺ in Fe³⁺ occurs and results in a mass gain due to the contribution of extra oxygen. This process explains why inner samples and some outer samples have negative LOI values. A similar process occurs naturally at the surface of subaerial lava flows and part of the Fe²⁺ is converted into Fe³⁺. In this case, mass gain during calcination of inner samples will be greater than for outer samples and outer samples will have larger LOI values.

We can calculate whether oxidation of Fe^{2+} in Fe^{3+} may quantitatively account for the LOI increase in the outer samples. Assuming that 80% of Fe is in a divalent state in the fresh inner samples (recommended proportion for basaltic lavas (Middlemost, 1989)), the Fe^{2+} content ($C_{inner}^{Fe^{2+}}$) is :

$$C_{inner}^{Fe^{2+}} = 0.80 \times C_{inner}^{Fe_2O_3^*} \times \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}$$

where $C_{inner}^{Fe_2O_3^*}$ represents the total Fe concentration expressed as Fe_2O_3 , and M_{Fe} and $M_{Fe_2O_3}$ represent the molecular weight of Fe and Fe_2O_3 . Mass gain (in %) due to Fe oxidation during calcination of the inner samples is given by :

$$\Delta m_{inner} = \left(\frac{C_{inner}^{Fe^{2+}}}{2M_{Fe} / M_{Fe_2O_3}} \right) - \left(\frac{C_{inner}^{Fe^{2+}}}{M_{Fe} / M_{FeO}} \right)$$

The portion of LOI corresponding to the presence of volatile components in the inner samples is therefore :

$$LOI_{inner} \text{ (corrected)} = LOI_{inner} \text{ (determined after calcination)} + \Delta m_{inner}$$

For the 1909 lava flow, LOI (corrected) in the inner sample is 0.50%. This value is greater than the measured LOI value determined for the outer sample (0.44%). The LOI value obtained in the outer sample could therefore result of a partial oxidation of Fe through weathering in the upper part of the flow. To explain the entire LOI variation measured between inner and outer parts of the 1909 lava flow (i.e., 0.86%), 93% of the Fe^{2+} needs to be changed into Fe^{3+} . Lower proportions are obtained for the other flows : 28% for the 1922 lava flow, 26%, 51% and 62% for the three slices

made in the surface sample of the 1959 lava flow. However, no unambiguous evidence for Fe oxidation can be found through examination of sample thin sections. This suggests that explaining the entire LOI variations by conversion of large proportions of Fe^{2+} into Fe^{3+} is probably inadequate. Lower proportions of Fe^{2+} might still be transformed into Fe^{3+} and contribute together with the hydration process to increased LOI in the outer parts of flows.

Oxygen isotopic compositions obtained on the 1909 and 1959 lava flows show that the LOI increase is accompanied by a moderate increase in $\delta^{18}\text{O}$ towards the surface (Fig.8). Post eruptive ^{18}O enrichments due to water/rock interaction at low temperature are documented by Kyser et al. (1986), Cerling et al. (1985) and Martinez and Turi (1978) during both submarine and subaerial alteration. In volcanic rocks, matrix contains fine-grained minerals and glass that are particularly exposed to oxygen isotopic exchanges with ocean or meteoric water (Lawrence and Taylor, 1972). Kyser et al. (1986) found in glassy boninites from Cape Vogel, New Caledonia and Cyprus that olivine and pyroxene phenocrysts retain their pristine oxygen isotope composition whereas glass is greatly enriched in ^{18}O giving $\delta^{18}\text{O}$ values up to 16‰. These high $\delta^{18}\text{O}$ values in the glass are interpreted as the result of interaction between lavas and seawater at low temperature (< 150°C). Similarly, in sub-aerially exposed tuffs from East Africa, Cerling et al. (1985) observed that hydration of the glass by meteoric water causes a significant $\delta^{18}\text{O}$ increase of over 20‰. Thus, it seems likely that the $\delta^{18}\text{O}$ shifts in the Mount Cameroon lavas result of isotopic exchanges between the phases present in the groundmass (glass, microlites) and meteoric water. Nevertheless, the effects on $\delta^{18}\text{O}$ for lavas erupted less than one hundred years ago remain extremely limited (+0.4 and +0.2 ‰ units for the 1909 and 1959 lava flows, respectively).

Uranium is the only other element with Na whose concentration changes can be attributed to weathering. While no significant change is seen for the other flows, variations between inner and outer parts of the 1922 lava flow reveal a U loss of about 10% in the surface sample (Fig.4). However, since this difference is close to the analytical error, the U loss should be treated with

caution. The presence of luxuriant vegetation on the 1922 lava flow associated with the high local rainfalls might create unique conditions that favour U mobility in this lava flow. Similar observations have been reported by Daux (1992) and Halbach et al. (1980) who attributed the U losses to the presence of organic matter which increases U solubilization and complexation. U mobility should be accompanied by changes in U isotopic compositions since ^{238}U and ^{234}U are usually fractionated during weathering : since ^{234}U is preferentially leached into waters, these have ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios greater than 1 and residual weathered materials have ratios lower than 1 (Ivanovich and Harmon, 1982). Our samples have ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios always close to 1 and no significant difference between inner and outer parts of flows is observed (Fig.8). In addition, the slight U mobility noticed in the 1922 lava flow is not accompanied by a significant U isotopic fractionation. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) measurements in Mount Cameroon waters (Chabaux et al., 1998) are consistent with this observation. Indeed, considering that fresh lavas are in secular equilibrium ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = 1, and that the maximum U loss is about 10%, mass balance calculations show that a 1% decrease in ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in the altered rock will be balanced by a maximum increase of 10% in the waters and a corresponding ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{waters}}$) < 1.1. Such ratios were obtained for the high altitude Mount Cameroon water springs that essentially drain young basalts (Chabaux et al., 1998). The ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) data for Mount Cameroon lavas are therefore consistent with the slight U mobility observed in the 1922 lava flow.

6.3. No major chemical changes due to weathering at a century time scale

Most element concentrations do not change between inner and outer parts of the flows. This is particularly true for high field strength elements (Zr, Hf, Nb, Ta, Th) (see Table 2 and Fig.4). These trace elements are known for their low solubility in natural waters (Cramer and Nesbitt, 1983) and are usually considered as immobile during weathering (Middelburg et al., 1988; Nesbitt and Wilson, 1992; Venturelli et al., 1997). Less predictable is the behaviour of rare earth elements (REE) in low-temperature conditions. Middelburg et al. (1988) argues that REE are immobile while other authors

report clear mobility in various weathering contexts (Alderton et al., 1980; Cotten et al., 1995; Price et al., 1991; Prudêncio et al., 1993). The most conspicuous evidence of REE mobility is the occurrence of Ce anomalies relative to La and Pr. Such anomalies develop because Ce does not behave like other trivalent lanthanides when present as Ce^{4+} . In weathering profiles, a proportion of Ce occurs as Ce^{4+} and enters cerianite (CeO_2) (Braun et al., 1990), the presence of which leads to positive Ce anomalies ($Ce/Ce^* > 1$, with $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$) in the samples. Negative Ce anomalies ($Ce/Ce^* < 1$) have also been described when secondary phosphate minerals such as rhabdophane precipitate from groundwaters (Cotten et al., 1995). No significant Ce anomaly are observed in Mount Cameroon recent lava flows. Ce/Ce^* ratios range from 0.96 to 0.98 in the outer parts of the flows and values are identical for corresponding inner parts. Inner and outer parts of the flows also share similar La_N/Yb_N ratios and we conclude that no fractionation occurred among REE. The magmatic REE patterns appear to be preserved throughout the flows.

K and Sr, which are generally very mobile during weathering (Middelburg et al., 1988; Nesbitt and Wilson, 1992), have almost identical concentrations in the inner and outer parts of flows and show no evidence of mobility. Furthermore, with the exception of the 1959 lava flow, within-flow changes in Cs and Rb contents never exceed the analytical uncertainties. In the case of the 1959 lava flow, Cs and Rb enrichments result probably from element mobility during cooling of the lavas (see next section) and cannot be interpreted in terms of weathering. Indeed, because of their high solubility, alkali elements generally show severe depletions rather than enrichments within weathered rocks. For example, in altered Hawaiian basalts, Feigenson et al. (1983) reported extremely low alkali abundances due to the leaching of K, Cs and Rb. These elements are leached from the basalts in unequal proportions leading to higher K/Rb ratios in the weathered lavas (Feigenson et al., 1983). As a result, Hawaiian basalts display K/Rb ratios which vary greatly from 400 to 6000 according to the weathering intensity. In the Mount Cameroon lavas, K/Rb ratios are almost constant both at the flow scale and between flows and remain within a magmatic range ($350 < K/Rb < 460$). This strengthens our conclusion on the absence of alkali mobility (with the exception of Na) during the very first stages of alteration and contrasts with the observations reported for the Hawaiian lavas by

Feigenson et al. (1983). However, these Hawaiian basalts are much older than one hundred years (F.J. Spera, pers. comm.) and suffered heavy rainfalls for long periods of time.

Within lava flows, Sr and Nd isotopic variations do not exceed analytical uncertainties (Fig.5). In particular, the difference in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between inner and outer parts of flows is always smaller than external precision (i.e., 2.10^{-5}). However, it cannot be excluded that minor mobility of Sr occurred, provided that this mobility led to changes in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ smaller than 2.10^{-5} . Using this maximum shift on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, interaction between water and rock can be evaluated and a maximum water/rock ratio can be calculated using a slightly modified version of Langmuir et al. (1978) mixing equations :

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{altered bas}} = \frac{(X_{\text{wat}} \times C_{\text{wat}} \times \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{wat}} + X_{\text{bas}} \times C_{\text{bas}} \times \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{bas}})}{X_{\text{wat}} \times \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{wat}} + X_{\text{bas}} \times \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{bas}}}$$

with :

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{bas}} = \text{average composition of the inner parts of flows (0.703325)}$$

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{altered bas}} = \text{composition of a theoretical weathered basalt } \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{bas}} + 2.10^{-5} = 0.703345 \right)$$

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{wat}} = \text{composition of the meteoric waters (average value from four Mount Cameroon rainfalls :}$$

0.706762, unpublished data)

X_{bas} = mass fraction of basalt

X_{wat} = mass fraction of water

C_{bas} = average Sr concentration of the inner parts of flows (1050 ppm)

C_{wat} = average Sr concentration of meteoric waters (value calculated from five Mount Cameroon rainfalls : 2.05ppb, unpublished data).

and where :

$$X_{\text{wat}} + X_{\text{bas}} = 1$$

$$\text{and the water/rock ratio} = \frac{X_{\text{wat}}}{X_{\text{bas}}}$$

Using this equation, the maximum possible water/rock ratio is 3,000. This value is extremely low compared to ratios of 121,000 and 587,000 reported by Innocent et al. (1997) for tropical laterites in Brazil. Higher values - between 10,000 and 30,000 - were also calculated by Daux (1992) for basaltic hyaloclastites in Iceland. In the case of Mount Cameroon, the low ratio clearly indicates that little water interacted with the basalt as could be suspected considering the massive rock texture and the extremely limited chemical mobilities.

6.4. Changes that are not related to weathering

In contrast to most elements, Ni, Cu, Rb, Cs, Pb and to a lesser extent Mg show significant within-flow variations. Changes in Ni contents are greater than 20% in the 1909 lava flow and 50% in the 1959 lava flow. In the latter case, the increase in Ni content in the surface sample is accompanied by a marked increase in MgO content (+10%) suggesting a magmatic origin to the fluctuation. From mass balance, an additional ~1% of olivine phenocrysts is sufficient to explain the difference in MgO. Such a small excess of olivine would not be measurable in thin section. Therefore, small changes in the distribution of olivine phenocrysts at the centimeter scale could explain the Ni and Mg variabilities. Similarly, the observed changes in Cu contents in the 1922 and 1959 flows (Fig.4) could be explained by uneven distribution of sulphides. Most of the copper contained in igneous rocks is held by sulphides such as chalcopyrite (CuFeS_2) (Hall, 1987) and small heterogeneities in the spatial distribution of sulfide grains could account for the Cu variation. White and Hochella (1992) also reported Cu enrichments at the surface of Hawaiian basalt flows. During the cooling process, Cu and volatile elements such as F, Cl and S can precipitate from the gas phase, forming sublimate minerals such as kroehnkite ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) that change basalt

surface chemistry (White and Hochella, 1992). The higher Cu contents of the 1922 outer sample therefore could result from the presence of sulfate deposits at the surface of the flow or within the vesicles. The uppermost sample of the 1959 lava flow (CA8C1S2) does not display a similar Cu enrichment (Fig.4) but the two lower samples (CA8C1S3 and CA8C1B), collected respectively fifteen and thirty millimeters below the surface, show an increase in Cu content accompanied by large Cs and Rb enrichments and smaller Na losses. Surficial sublimate minerals incorporating alkali elements include kroehnkite and thenardite (Na_2SO_4) (White and Hochella, 1992) and Cs and Rb are likely to substitute to Na in such compounds. Thus, Cu, Cs and Rb enrichments in the outer parts of the 1959 lava flow could have their origin in the condensation of sublimate minerals on the vesicle walls. The fact that the uppermost sample CA8C1S2 does not exhibit Cs, Rb and Cu enrichment might reflect the high sensitivity of the sublimate minerals to weathering because these minerals are rapidly leached at the basalt surface (White and Hochella, 1992) but, few centimeters below, they might be preserved in vesicles isolated from the atmospheric conditions.

Whereas no systematic trend is seen for Pb concentrations in three flows, the difference between the inner and the outer part of the 1909 sample is huge. The first set of concentrations was obtained by ICP-MS and the difference between the two parts of the flow was confirmed by isotopic dilution measurements (Table 2). Even though the two samples have extremely different Pb contents (2.3 ppm and 5.4 ppm), they share the same Pb isotopic composition (Table 3) suggesting that contamination by foreign Pb is not the adequate explanation for the higher concentration in the surface sample. The additional Pb must be of magmatic origin and we conclude that the difference in Pb contents must be due to inhomogeneous distribution of Pb-rich primary phases within the 1909 flow. Unlike Sr and Nd isotopic compositions which are identical in inner and outer parts of flows (Fig.5), Pb isotopic ratios vary significantly within the 1922, 1959 and 1982 lava flows (Fig.6). In addition, a very low Pb isotopic composition characterizes the 1959 surface sample. However this low value probably does not result from anthropic contamination because it is not associated to a significant increase in lead content. For all four lavas, Pb isotopic changes cannot be

interpreted in terms of weathering effects because of the lack of systematic trend between inner and surficial samples and the within-flow Pb isotopic heterogeneity remains unclear.

To summarize, chemical variations due to weathering are extremely subtle. Only Na, and may be U, show significant mobility but this is not systematic among the studied flows. Moreover, their occurrence and extent are not related to the age of the flows. Na is mobile in the 1909 and 1959 flows but not in the 1922 flow and Na loss is not larger in the 1909 surface sample than in the 1959 surface sample. Similarly, U seems to be mobile in the 1922 flow but not in the 1909 flow. Local weathering conditions such as the presence of vegetable cover and surface characteristics of the flows (presence of cracks...) are thought to control Na and U mobilities.

6.5. Factors explaining the limited effect of rainfalls in Mount Cameroon recent lava flows

Massive textures

Considering the extreme climatic conditions at Mount Cameroon, the absence of substantial chemical mobility is quite surprising. This contrasts with mobilities reported by Dahlgren et al. (1999) for the first stages of weathering in Mount St. Helens tephra. In that case, it was shown that Na, K, Mg and Ca were partially leached from the lavas during the first year of weathering. However, tephra are fragmental volcanic materials into which water can easily penetrate. In the case of Mount Cameroon lavas, the massive flow texture is certainly a key factor inhibiting weathering processes. Lavas contain only scattered vesicles and the resulting porosity is very low. Meteoric waters mainly stream at the surface of lava flows and do not percolate vertically through the flows. In addition, the steep slopes of Mount Cameroon tend to decrease water residence time. Water/rock interaction is consequently very limited explaining the lack of significant isotopic exchanges between water and lavas.

Age of lava flows and sample scale

Since lavas are subaerial, they are in direct contact with rain. Meteoric waters are known to be slightly acid and extremely poor in most elements. They are chemically aggressive solutions and it is likely that dissolution kinetics are particularly high, even more so because Mount Cameroon lavas contain easily alterable primary phases such as glass or olivine. However, we have shown that chemical mobilities were limited and only affected Na and possibly U contents. This raises question about the choice of sample size for the study. Our results were obtained on few centimeter thick samples located at the top of the flow for the “outer” samples and well inside the flow for the “inner” samples. Our study shows that, at this scale, weathering is extremely limited. If the surface samples had been thinner, the weathering effects might have been larger. In the case of the 1959 flow, the size of samples was determined by the colour of the lava (from dark grey to grey-greenish at the surface). Even such separation based on the external aspect of the rock does not let us highlight marked mobilities. In any case, if weathering had affected a layer only few millimeters thick in a time period of 50 to 100 years, the main conclusion remains that lava flows are essentially fresh and undisturbed by alteration processes.

7. Conclusion

Our study of the very first alteration stage of Mount Cameroon recent basalts shows that :

- LOI and $\delta^{18}\text{O}$ increase systematically from the inner parts of the flows to the surface. This reflects a slight hydration of the surficial parts of lava flows. Two processes are thought to take place : (1) cation exchange between Na^+ and H^+ and (2) change of oxidation state of Fe from Fe^{2+} to Fe^{3+} .
- Over a period shorter than one century, weathering can produce changes in Na abundances. Lower Na_2O (and maybe U) concentrations are obtained on the surficial parts of lavas. The largest differences still remain subtle at about 8%. Variations in Na_2O contents are certainly related to

hydration processes while the possible U mobility might be controlled by the presence of organic ligands in solution. Changes in U contents are not accompanied by variations in the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio since all analysed lavas are still in secular equilibrium.

- Most elements do not show any concentration changes between internal and outermost parts of flows. This is the case for elements such as Ti, Th and Nb which are known to be robust in severe alteration conditions. This is also true for elements such as Cs, Rb, K and Sr which are usually considered as mobile during weathering.

- Non systematic within-flow changes in Pb isotopic compositions occur. However, there is no convincing evidence for these relatively small variations to be due to either incipient weathering or contamination by a foreign lead component.

- Sr and Nd isotopic compositions show no significant within-flow variation. Despite several decades of extreme rainfalls, Sr isotopes are not affected by post-magmatic alteration processes and they are still representative of the mantle isotopic signature.

This study clearly demonstrates that the effects of rainfalls are negligible on the chemical and isotopic compositions of massive basaltic rocks, even though extreme tropical conditions affected lava flows for almost 100 years. The chemical characteristics of these recent basalts (younger than 100 years old) remain unchanged and still represent the original magmatic compositions.

Acknowledgements

We are grateful to both Serge Fourcade and François Martineau for oxygen isotope analyses. Martine Le Coz-Bouhnik is acknowledged for her support in the XRF analyses. We thank Jean Samuel for supplying the ICP-MS analyses in Strasbourg, Jean-Louis Joron for the INAA analyses, and Joël Macé and Nicole Morin for their analytical assistance during the isotope analyses. This work was supported by the French programs PROSE (*PROgramme Sols et*

Erosion) and PNSE (*Programme National Sols et Erosion*) funded by the INSU/CNRS and the IRD agencies. Careful reviews by S.R. Gíslason, A. White and Eric Oelkers greatly helped improving the original manuscript.



References

- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A. and Potts, P.J., 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49: 149-165.
- Ballentine, C.J., Lee, D.-C. and Halliday, A.N., 1997. Hafnium isotopic studies of the Cameroon line and new HIMU paradoxes. *Chem. Geol.*, 139: 111-124.
- Benedetti, M.F., Menard, O., Noack, Y. and Carvalho, A., 1994. Water-rock interactions in tropical catchments: field rates of weathering and biomass impact. *Chem. Geol.*, 118: 203-220.
- Braun, J.-J. et al., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 781-795.
- Cerling, T.H., Brown, F.H. and Bowman, J.R., 1985. Low-temperature alteration of volcanic glass: Hydration, Na, K, ^{18}O and Ar mobility. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 52: 281-293.
- Chabaux, F., Cohen, A.S., O'Nions, R.K. and Hein, J.R., 1995. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th chronometry of Fe-Mn crusts. Growth processes and recovery of Thorium isotopic ratios of sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 633-638.
- Chabaux, F. et al., 1998. Uranium isotopes in surface waters from the Mount Cameroon: tracing water sources or basalt weathering?, Goldschmidt Conference. *Mineral. Mag.*, pp. 296-297.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W. and Vidal, P., 1992. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 110: 99-119.
- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 43-52.
- Cochran, M.F. and Berner, R.A., 1996. Promotion of chemical weathering by higher plants: field observations on Hawaiian basalts. *Chem. Geol.*, 132: 71-77.
- Cotten, J. et al., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.*, 119: 115-138.

- Cramer, J.J. and Nesbitt, H.W., 1983. Mass-balance relations and trace-element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci. Geol., Mem.*, 73: 63-73.
- Crovisier, J.-L., Atassi, H., Daux, V. and Eberhart, J.-P., 1990. Hydrolyse d'un verre basaltique tholéiitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation du pH. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 310 (Série II): 941-946.
- Dahlgren, R.A., Ugolini, F.C. and Casey, W.H., 1999. Field weathering rates of Mt. St. Helens tephra. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (N°5): 587-598.
- Daux, V., 1992. Comportement du strontium, des terres rares, de l'uranium et du thorium pendant l'altération de verres basaltiques d'Islande. 3^{ème} cycle Thesis, Strasbourg, 135 pp.
- Déruelle, B., N'ni, J. and Kambou, R., 1987. Mount Cameroon: an active volcano of the Cameroon Line. *Journal of African Earth Sciences*, 6 (N°2): 197-214.
- Dupuy, C., Barszczus, H.G., Liotard, J.-M., Dostal, J., 1988. Trace element evidence for the origin of ocean island basalts: An example from the Austral Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98: 293-302.
- Elliott, T., Bourdon, B., Plank, T., Zindler, A. and White, W., 1997. Element transport from slab to volcanic front at the Mariana Arc. *J. Geophys. Res.*, 102: 14991-15019.
- Feigenson, M.D., Hofmann, A.W. and Spera, F.J., 1983. Case studies on the origin of basalt. II. The transition from tholeiitic to alkalic volcanism on Kohala volcano, Hawaii. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 84: 390-405.
- Fitton, J.G. and Dunlop, H.M., 1985. The Cameroon line, West Africa, and its bearing on the origin of oceanic and continental alkali basalt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 72: 23-38.
- Gíslason, S.R., Arnórsson, S. and Ármannsson, H., 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Amer. J. Sci.*, 296: 837-907.
- Govindaraju, K., 1994. *Geostand. Newslett.*, 18 (Special Issue).
- Halbach, P., Von Borstel, D. and Gundermann, K.-D., 1980. The uptake of uranium by organic substances in a peat bog environment on a granitic bedrock. *Chem. Geol.*, 29: 117-138.

- Hall, A., 1987. *Igneous petrology*. Longman Scientific and Technical, 573 pp.
- Halliday, A.N. et al., 1990. Trace-element fractionation in plumes and the origin of HIMU mantle beneath the Cameroon line. *Nature*, 347: 523-528.
- Halliday, A.N., Dickin, A.P., Fallick, A.E. and Fitton, J.G., 1988. Mantle Dynamics: A Nd, Sr, Pb and O Isotopic Study of the Cameroon Line Volcanic Chain. *J. Petrol.*, 29 (part 1): 181-211.
- Harmon, R.S. and Hoefs, J., 1995. Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global ^{18}O systematics of basalts from different geotectonic settings. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 120: 95-114.
- Hergt, J.M., Chappell, B.W., McCulloch, M.T., McDougall, I. and Chivas, A.R., 1989. Geochemical and Isotopic Constraints on the Origin of the Jurassic Dolerites of Tasmania. *J. Petrol.*, 30 (Part 4): 841-883.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90: 297-314.
- Hofmann, A.W., Jochum, K.P., Seufert, M. and White, W.M., 1986. Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79: 33-45.
- Hofmann, A.W. and White, W.M., 1983. Ba, Rb and Cs in the Earth's Mantle. *Z. Naturforsch.*, 38a: 256-266.
- Hollocher, K., Fakhry, A. and Ruiz, J., 1995. Trace element determinations for USGS Basalt BHVO-1 and NIST standard reference materials 278, 688 and 694 by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand. Newslett.*, 19 (n.1): 35-40.
- Innocent, C., Michard, A., Malengreau, N., Loubet, M., Noack, Y., Benedetti, M., Hamelin, B., 1997. Sr isotopic evidence for ion-exchange buffering in tropical laterites from the Parana, Brazil. *Chem. Geol.*, 136: 219-232.
- Ivanovich, M. and Harmon, R.S., 1982. *Uranium series disequilibrium: application to environmental problems*, 571. Oxford University Press.
- Jackson, T.A. and Keller, W.D., 1970. A comparative study of the role of lichens and "inorganic" processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows. *Amer. J. Sci.*, 269: 446-466.

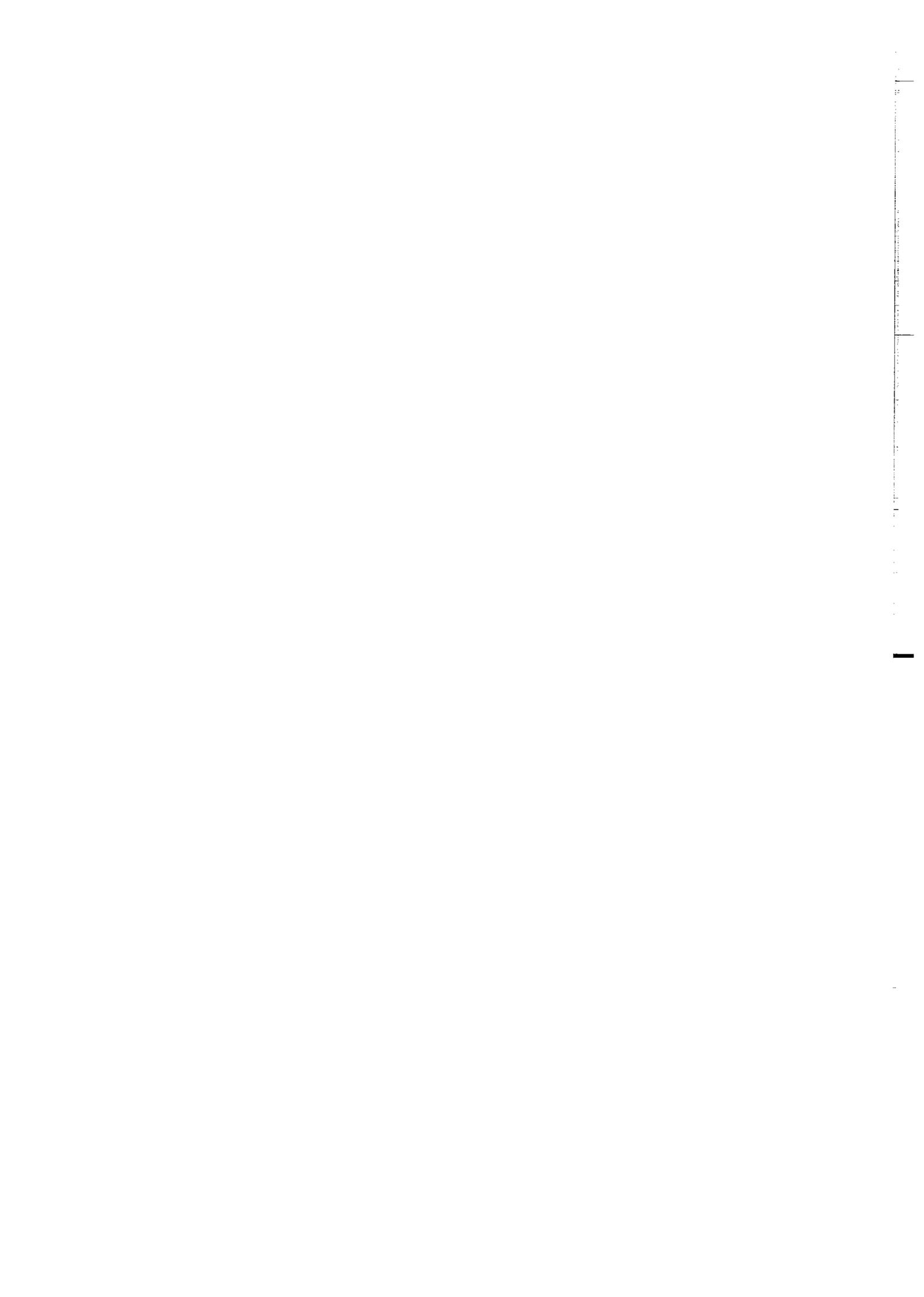
- Jenner, G.A., Longerich, H.P., Jackson, S.E. and Fryer, B.J., 1990. ICP-MS - A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chem. Geol.*, 83: 133-148.
- Kyser, T.K., Cameron, W.E. and Nisbet, E.G., 1986. Boninite petrogenesis and alteration history: constraints from stable isotope compositions of boninites from Cape Vogel, New Caledonia and Cyprus. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 93: 222-226.
- Langmuir, C.H., Vocke, R.D., Jr., Hanson, G.N. and Hart, S.R., 1978. A general mixing equation with applications to icelandic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37: 380-392.
- Lawrence, J.R. and Taylor, H.P., 1972. Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 1377-1393.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., Fitton, J.G. and Poli, G., 1994. Isotopic variations with distance and time in the volcanic islands of the Cameroon line: evidence for a mantle plume origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 123: 119-138.
- Manhes, G., Allègre, C.J. and Provost, A., 1984. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": Precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2247-2264.
- Martinez, M.P. and Turi, B., 1978. The isotopic composition of oxygen and carbon in the hyaloclastites from the Mt. Iblei volcanic area, Eastern Sicily: a preliminary study. *Bull. of Volcanology*, 41-3: 168-174.
- Middelburg, J.J., Van Der Weijden, C.H. and Woittiez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, 68: 253-273.
- Middlemost, E.A.K., 1989. Iron oxidation ratios, norms and the classification of volcanic rocks. *Chem. Geol.*, 77: 19-26.
- Moulton, K.L. and Berner, R.A., 1998. Quantification of the effect of plants on weathering: Studies in Iceland. *Geology*, 26: 895-898.

- Nesbitt, H.W. and Wilson, R.E., 1992. Recent chemical weathering of basalts. *Amer. J. Sci.*, 292: 740-777.
- Palacz, Z.A. and Saunders, A.D., 1986. Coupled trace element and isotope enrichment in the Cook-Austral-Samoa islands, southwest Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79: 270-280.
- Price, R.C., Gray, C.M., Wilson, R.E., Frey, F.A. and Taylor, S.R., 1991. The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia. *Chem. Geol.*, 93: 245-265.
- Prudêncio, M.I., Braga, M.A.S. and Gouveia, M.A., 1993. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts. *Chem. Geol.*, 107: 251-254.
- Rautenschlein, M., 1985. Isotopic and trace element composition of volcanic glasses from the Akaki Canyon, Cyprus: implications for the origin of the Troodos ophiolite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 75 (4): 369-383.
- Richard, P., Shimizu, N. and Allègre, C.J., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 31: 269-278.
- Riotte, J. and Chabaux, F., 1999. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters: Tracing hydrological processes or bed-rock weathering? Case of the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 1263-1275.
- Sun, S.-S. and Mc Donough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A.D. Saunders and M.J. Norry (Editors), *Magmatism in the Ocean Basins*. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.*, 42, pp. 313-345.
- Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A. and Hofmann, A.W., 1995. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb Double Spike for High - Precision Lead Isotope Analysis. *Earth Processes: reading the Isotopic Code*. *Geophysical Monograph* 95.
- Venturelli, G., Contini, S. and Bonazzi, A., 1997. Weathering of ultramafic rocks and element mobility at Mt. Prinzera, Northern Apennines, Italy. *Mineral. Mag.*, 61: 765-778.

- Weaver, B.L., 1987. Geochemistry of ocean island basalts from the South Atlantic: Ascension, Bouvet, St. Helena, Gough and Tristan da Cunha. In: J.G. Fitton and B.G.J. Upton (Editors), Alkaline igneous rocks. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ., 30, pp. 253-267.
- White, A.F. and Hochella, M.F., JR., 1992. Surface chemistry associated with the cooling and subaerial weathering of recent basalt flows. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3711-3721.

| Sample | 1909 lava flow | | 1922 lava flow | | 1959 lava flow | | | 1982 lava flow | | 1999 Eruption | | | | |
|--------------------------------|----------------|--------|----------------|-------|----------------|--------|---------|----------------|-------|---------------|--------|--------------|--------|---------|
| | Inner | Outer | Inner | Outer | Inner | Outer | | Inner | Outer | Massive lava | Tephra | Massive lava | Tephra | |
| | C10F | CA9C09 | C8N | CA8N2 | C8C | CA8C1B | CA8C1S3 | CA8C1S2 | C10W | CA9C82 | MC9902 | MC9902P | MC9903 | MC9903P |
| SiO ₂ (%) | 46.61 | 46.08 | 43.22 | 42.93 | 46.03 | 45.69 | 46.06 | 45.75 | 44.13 | 44.19 | 47.02 | 46.97 | 45.96 | 45.92 |
| TiO ₂ | 3.21 | 3.24 | 3.18 | 3.33 | 3.25 | 3.26 | 3.24 | 3.24 | 3.48 | 3.42 | 2.98 | 2.99 | 3.09 | 3.13 |
| Al ₂ O ₃ | 16.45 | 16.31 | 12.11 | 12.47 | 16.00 | 15.93 | 15.94 | 15.59 | 15.2 | 14.86 | 17.26 | 17.32 | 16.05 | 15.63 |
| Fe ₂ O ₃ | 11.49 | 11.51 | 13.89 | 13.91 | 11.86 | 11.89 | 11.88 | 12.01 | 13.57 | 13.73 | 11.08 | 11.14 | 12.1 | 12.29 |
| MnO | 0.2 | 0.2 | 0.21 | 0.21 | 0.2 | 0.21 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.19 | 0.19 | 0.2 | 0.2 |
| MgO | 4.76 | 4.84 | 10.28 | 9.85 | 5.2 | 5.27 | 5.39 | 5.72 | 5.77 | 6.07 | 4.79 | 4.71 | 6.21 | 6.51 |
| CaO | 9.7 | 9.37 | 11.73 | 11.71 | 10.04 | 9.92 | 9.96 | 9.92 | 11.32 | 11.86 | 9.2 | 9.27 | 10.28 | 11.03 |
| Na ₂ O | 4.5 | 4.14 | 3.15 | 3.08 | 4.43 | 4.25 | 4.24 | 4.08 | 3.6 | 3.34 | 4.98 | 4.96 | 4.24 | 4.07 |
| K ₂ O | 1.83 | 1.82 | 1.44 | 1.44 | 1.85 | 1.79 | 1.8 | 1.76 | 1.4 | 1.26 | 2.04 | 2.03 | 1.67 | 1.58 |
| P ₂ O ₅ | 0.85 | 0.83 | 0.75 | 0.73 | 0.83 | 0.81 | 0.82 | 0.8 | 0.61 | 0.53 | 0.75 | 0.77 | 0.63 | 0.59 |
| LOI | -0.42 | 0.44 | -0.51 | -0.2 | -0.31 | -0.06 | 0.18 | 0.28 | -0.5 | -0.4 | -0.28 | -0.36 | -0.37 | -0.74 |
| Total | 99.18 | 98.78 | 99.45 | 99.46 | 99.38 | 98.96 | 99.71 | 99.35 | 98.78 | 99.06 | 100.01 | 99.99 | 100.06 | 100.21 |
| Mg# | 49.1 | 49.5 | 63.3 | 62.3 | 50.5 | 50.8 | 51.4 | 52.6 | 49.8 | 50.7 | 50.2 | 49.6 | 54.5 | 55.2 |

Table 1 : Major-element concentrations expressed in %. For the 1959 lava flow, outer samples are classified from the right to the left according to their distance to the surface, the most surficial sample being CA8C1S2. LOI corresponds to the loss-on-ignition at 1000°C. Mg# represents the Mg number (Mg# = MgO/(MgO+FeO)).



| Sample | 1909 lava flow | | | | 1922 lava flow | | 1959 lava flow | | | 1982 lava flow | | 1999 eruption | | | |
|----------|----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|----------------|--------|--------|----------------|--------|---------------|--------|--------------|--------|
| | Inner | | Outer | C8N | CA8N2 | C8C | Outer | | | C10W | CA9C82 | Massive lava | Tephra | Massive lava | Tephra |
| | C10F | C10F* | | | | | % diff | CA9C09 | CA8C1B | | | | | | |
| Cs (ppm) | 0.36 | 0.34 | -5.6 | 0.35 | 0.41 | 0.32 | 0.42 | 0.44 | 0.31 | 0.44 | 0.40 | 0.57 | 0.59 | 0.46 | 0.44 |
| Rb | 35.9 | 33.4 | -7.0 | 34.3 | 32.0 | 33.6 | 36.2 | 36.5 | 33.0 | 36.5 | 30.3 | 49.1 | 49.2 | 39.1 | 37.9 |
| Ba | 517 | 536 | 3.7 | 522 | 443 | 530 | 519 | 509 | 510 | 509 | 400 | 595 | 605 | 486 | 469 |
| Sr | 1065 | 1082 | 1.6 | 1078 | 1017 | 1071 | 1081 | 1064 | 1041 | 1064 | 927 | 1193 | 1216 | 1052 | 1035 |
| Nb | 100.4 | 96.7 | -3.7 | 97.2 | 88.4 | 100.4 | 98.8 | 97.0 | 97.5 | 97.0 | 75.8 | 113 | 115 | 91.5 | 88.8 |
| Ta | 6.26 | 6.14 | -1.9 | 6.15 | 5.51 | 6.31 | 6.18 | 5.97 | 6.11 | 5.97 | 5.06 | 7.48 | 7.59 | 5.99 | 5.85 |
| Hf | 8.04 | 7.85 | -2.4 | 7.90 | 7.26 | 7.94 | 7.81 | 7.59 | 7.78 | 7.59 | 7.12 | 9.06 | 9.24 | 7.97 | 8.03 |
| Zr | 393 | 390 | -0.8 | 400 | 345 | 385 | 381 | 380 | 385 | 380 | 307 | 433 | 441 | 365 | 360 |
| Pb | 3.44 | 4.62 | | 4.04 | 3.90 | 4.32 | 4.32 | 4.06 | 4.49 | 4.06 | 3.13 | 4.45 | 4.64 | 3.56 | 3.61 |
| Pb # | 2.27 | 5.4 | | | | | | | | | | | | | |
| U | 2.27 | 2.23 | -1.8 | 2.22 | 1.94 | 2.27 | 2.27 | 2.16 | 2.22 | 2.16 | 1.63 | 2.67 | 2.72 | 2.14 | 2.09 |
| Th | 8.43 | 8.10 | -3.9 | 8.33 | 7.59 | 8.68 | 8.62 | 8.26 | 8.4 | 8.26 | 6.42 | 10.0 | 10.3 | 8.14 | 7.91 |
| Cu | 59.3 | 58.9 | | 65.1 | 74.7 | 65.7 | 71.5 | 94.9 | 68.0 | 94.9 | 105 | 57.6 | 57.6 | 69.7 | 79.7 |
| Co | 30.4 | 31.8 | -1.3 | 31.8 | 50.8 | 32.6 | 33.0 | 33.8 | 35.9 | 33.8 | 45.3 | 30.1 | 29.8 | 37.5 | 40.0 |
| Ni | 30.9 | 37.8 | | 177 | 166 | 46.9 | 45.9 | 49.6 | 70.4 | 49.6 | 66.6 | 30.2 | 28.0 | 66.9 | 75.0 |
| Y | 35.8 | 36.6 | -1.4 | 31.6 | 31.2 | 35.0 | 34.8 | 34.8 | 35.1 | 34.8 | 31.4 | 36.2 | 36.5 | 31.8 | 32.1 |
| La | 77.5 | 80.8 | 4.3 | 78.0 | 74.0 | 81.8 | 80.5 | 78.9 | 79.4 | 78.9 | 60.8 | 88.6 | 89.9 | 72.2 | 70.5 |
| Ce | 153 | 165 | 7.8 | 154 | 147 | 165 | 161 | 157 | 159 | 157 | 127 | 181 | 184 | 149 | 146 |
| Pr | 19.0 | 19.6 | 3.2 | 19.0 | 18.1 | 19.4 | 19.2 | 18.8 | 19.0 | 18.8 | 15.0 | 20.2 | 20.6 | 16.9 | 16.6 |
| Nd | 73.6 | 76.0 | 3.3 | 73.4 | 69.4 | 74.7 | 74.0 | 72.3 | 72.9 | 72.3 | 59.2 | 75.9 | 77.1 | 64.4 | 63.7 |
| Sm | 12.9 | 13.2 | 2.3 | 12.8 | 11.8 | 12.8 | 12.6 | 12.4 | 12.5 | 12.4 | 10.8 | 13.0 | 13.3 | 11.4 | 11.4 |
| Eu | 3.97 | 4.05 | 2.0 | 3.92 | 3.56 | 3.93 | 3.87 | 3.82 | 3.84 | 3.82 | 3.27 | 3.91 | 4.00 | 3.47 | 3.51 |
| Gd | 10.19 | 10.33 | 1.4 | 10.14 | 9.29 | 10.12 | 10.02 | 9.85 | 10.00 | 9.85 | 8.48 | 10.4 | 10.6 | 9.22 | 9.35 |
| Tb | 1.42 | 1.45 | 2.1 | 1.4 | 1.25 | 1.4 | 1.38 | 1.35 | 1.37 | 1.35 | 1.24 | 1.34 | 1.37 | 1.20 | 1.21 |
| Dy | 7.31 | 7.58 | 3.7 | 7.24 | 6.30 | 7.24 | 7.18 | 6.99 | 7.09 | 6.99 | 6.59 | 7.46 | 7.55 | 6.66 | 6.71 |
| Ho | 1.33 | 1.38 | 3.8 | 1.31 | 1.14 | 1.32 | 1.30 | 1.28 | 1.30 | 1.28 | 1.19 | 1.31 | 1.33 | 1.17 | 1.17 |
| Er | 3.17 | 3.26 | 2.8 | 3.17 | 2.69 | 3.14 | 3.11 | 3.05 | 3.09 | 3.05 | 2.80 | 3.48 | 3.56 | 3.08 | 3.11 |
| Tm | 0.47 | 0.48 | 2.1 | 0.46 | 0.39 | 0.46 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.41 | 0.44 | 0.45 | 0.39 | 0.39 |
| Yb | 2.53 | 2.61 | 3.2 | 2.47 | 2.11 | 2.49 | 2.49 | 2.43 | 2.44 | 2.43 | 2.26 | 2.65 | 2.72 | 2.34 | 2.35 |
| Lu | 0.36 | 0.37 | 2.8 | 0.35 | 0.30 | 0.35 | 0.35 | 0.34 | 0.35 | 0.34 | 0.32 | 0.38 | 0.39 | 0.34 | 0.34 |

Table 2: Trace-element concentrations (expressed in ppm) measured by ICP-MS. For the 1959 lava flow, outer samples are classified from the right to the left according to their distance to the surface, the most surficial sample being CA8C1S2. Relative variations between C10F and the duplicate C10F* are indicated in italics and expressed in %. The # symbol corresponds to lead contents determined by isotope dilution.

| Sample | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ | $\delta^{18}\text{O}$ |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1909 flow | | | | | | | |
| C10F | 0.703310±9 | 0.512804±4 | 20.394 | 15.645 | 40.124 | 1.002±0.005 | 5.11±0.05 |
| CA9C09 | 0.703309±5 | 0.512789±5 | 20.394 | 15.655 | 40.152 | 1.002±0.005 | 5.48±0.05 |
| 1922 flow | | | | | | | |
| C8N | 0.703353±5 | 0.512776±6 | 20.281 | 15.637 | 40.028 | 1.003±0.005 | |
| CA8N2 | 0.703360±8 | 0.512769±6 | 20.384 | 15.643 | 40.133 | 1.006±0.005 | |
| CA8N2* | | | | | | 1.001±0.005 | |
| 1959 flow | | | | | | | |
| C8C | 0.703316±5 | 0.512790±6 | 20.313 | 15.640 | 40.043 | 0.999±0.005 | 5.20±0.02 |
| CA8C1B | 0.703326±5 | 0.512792±5 | 20.389 | 15.640 | 40.109 | | |
| CA8C1S3 | 0.703323±5 | 0.512779±4 | 20.364 | 15.657 | 40.132 | | |
| CA8C1S2 | 0.703323±3 | 0.512783±5 | 20.082 | 15.640 | 39.839 | 1.005±0.005 | 5.41±0.01 |
| CA8C1S2* | | | 20.103 | 15.625 | 39.818 | 1.004±0.005 | |
| 1982 flow | | | | | | | |
| C10W | 0.703321±5 | 0.512784±5 | 20.342 | 15.642 | 40.099 | 0.999±0.005 | |
| C10W* | 0.703331±5 | 0.512790±6 | 20.376 | 15.653 | 40.159 | | |
| CA9C82 | 0.703312±6 | 0.512775±6 | 20.286 | 15.631 | 40.03 | 1.003±0.005 | |
| CA9C82* | | | | | | 1.001±0.005 | |

Table 3 : Sr, Nd, Pb, U and O isotope data. * symbols correspond to duplicates. $\delta^{18}\text{O}$ data are expressed in ‰ with respect to V-SMOW.



| Cs (%) | 1959 LAVA FLOW | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|----------------|---------------|--------------|----------------|--------------|--------|----------------|---------------|--------------|----------------|--------------|-------|----------------|--------------|--------|----------------|--------------|---------|----------------|--------------|---------|
| | 1909 LAVA FLOW | | | | | | 1922 LAVA FLOW | | | | | | | | | | | | | | |
| | Inner | | | Outer | | | Inner | | | Outer | | | | | | | | | | | |
| | ICP-MS (Nancy) | INAA (Saclay) | XRF (Rennes) | ICP-MS (Nancy) | XRF (Rennes) | CA9CO9 | ICP-MS (Nancy) | INAA (Saclay) | XRF (Rennes) | ICP-MS (Nancy) | XRF (Rennes) | CA8N2 | ICP-MS (Nancy) | XRF (Rennes) | CA8C1B | ICP-MS (Nancy) | XRF (Rennes) | CA8C1S3 | ICP-MS (Nancy) | XRF (Rennes) | CA8C1S2 |
| 198.0 | 39.1 | 41.7 | 142.9 | 81.0 | 28.3 | 142.9 | 81.0 | 28.3 | 80.2 | 18.8 | 80.2 | 18.8 | 81.3 | 165.6 | 138.2 | 14.3 | 11.9 | 127.7 | 164.5 | | 164.5 |
| 32.2 | 12.2 | 18.3 | 40.2 | 12.2 | 28.3 | 40.2 | 12.2 | 15.5 | 19.1 | 18.8 | 19.1 | 15.5 | 46.9 | 29.8 | 24.3 | 10.2 | 11.6 | 24.1 | 20.5 | 40.3 | 40.3 |
| 6.4 | -2.8 | -1.4 | 8.6 | 2.3 | -38.9 | 8.6 | 2.3 | 15.5 | 8.6 | 17.5 | 8.6 | 15.5 | 1.5 | 4.3 | 3.9 | 0.0 | -1.3 | 5.3 | 37.5 | 6.9 | 6.9 |
| 8.7 | 2.2 | 3.1 | 12.1 | 4.4 | 4.6 | 12.1 | 4.4 | 4.7 | 4.0 | 3.7 | 4.0 | 4.7 | 6.7 | 4.6 | 7.9 | 1.7 | 0.6 | 7.0 | 5.2 | 10.7 | 10.7 |
| 5.4 | | | 12.6 | 6.7 | -2.3 | 12.6 | 6.7 | -1.9 | 7.0 | -1.6 | 7.0 | -1.9 | 3.7 | 4.0 | -3.4 | 3.0 | 0.6 | 5.7 | 7.0 | 5.2 | 10.7 |
| 16.1 | 10.8 | 11.9 | 15.3 | 15.7 | 15.3 | 15.3 | 15.7 | 13.4 | 17.8 | 17.8 | 17.8 | 13.4 | 8.9 | 17.3 | 16.2 | 11.8 | 13.4 | 8.1 | 8.1 | 10.7 | 10.7 |
| -2.5 | 9.3 | 11.3 | -1.4 | 1.6 | 11.1 | -1.4 | 1.6 | 11.1 | -0.3 | -0.3 | -0.3 | 11.1 | -3.9 | 6.0 | 4.7 | 10.0 | 10.5 | -1.6 | 15.1 | 15.1 | 10.8 |
| 0.3 | 1.7 | 8.8 | 3.3 | -1.1 | 6.3 | 3.3 | -1.1 | 6.3 | -0.9 | -4.3 | -0.9 | 6.3 | 1.8 | -1.6 | 0.8 | 7.1 | 12.1 | 3.4 | 3.4 | 0.3 | 0.3 |
| 7.1 | 3.6 | 2.7 | 2.3 | -0.9 | 1.4 | -0.5 | -0.9 | 1.4 | 5.7 | 5.7 | 5.7 | -0.5 | -7.5 | 0.9 | 4.4 | 7.0 | 0.4 | 6.0 | 6.0 | 2.3 | 2.3 |
| 10.1 | 0.9 | 1.5 | 4.1 | 7.4 | 1.7 | 3.3 | 7.4 | 1.7 | 11.2 | 11.2 | 11.2 | 3.3 | -4.5 | 3.2 | 6.1 | -1.3 | -0.7 | 7.9 | 7.9 | 4.4 | 4.4 |
| 12.2 | 1.7 | 1.7 | 14.5 | 4.2 | -2.5 | 6.0 | 4.2 | 0.6 | 9.8 | -13.4 | 9.8 | -13.4 | 11.3 | 4.9 | 8.2 | 1.5 | 3.0 | 14.8 | 14.8 | -2.4 | 10.9 |
| -4.2 | | | 0.5 | -7.6 | 6.6 | 12.5 | -7.6 | -1.9 | -1.6 | 12.2 | -1.6 | 12.2 | -2.9 | 0.0 | -2.3 | 3.0 | | -2.3 | 12.1 | 12.1 | -0.3 |
| 7.5 | -1.1 | -2.0 | 11.0 | 3.1 | 2.6 | 2.9 | 3.1 | 2.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 2.9 | 2.4 | 4.5 | 6.0 | -1.6 | -0.2 | 5.7 | 5.7 | 8.6 | 8.6 |
| 7.8 | -0.4 | 0.3 | 13.7 | 6.2 | 4.8 | 6.8 | 6.2 | 4.8 | 6.1 | 6.1 | 6.1 | 6.8 | -0.6 | 3.7 | 3.7 | 0.0 | 1.2 | 4.5 | 4.5 | 5.7 | 5.7 |
| 0.0 | | | 5.8 | 1.1 | | | 1.1 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | | -4.1 | 1.5 | 0.0 | 0.0 | | 2.1 | 2.1 | -0.5 | -0.5 |
| -2.0 | | | 2.6 | 1.2 | | | 1.2 | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | | -5.1 | -1.1 | -0.8 | 0.0 | | 0.0 | 0.0 | -0.1 | -0.1 |
| 0.8 | -2.7 | -3.0 | 3.1 | 2.5 | 1.7 | 3.4 | 2.5 | 1.7 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 3.4 | -4.7 | 3.9 | -4.0 | -0.8 | -0.8 | 1.6 | 1.6 | 0.8 | 0.8 |
| -7.5 | -5.7 | -5.0 | 0.8 | -1.1 | -1.4 | -1.4 | -1.1 | -1.4 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | -1.4 | -12.0 | -5.9 | -2.8 | -5.2 | -2.6 | -2.6 | -2.6 | -1.6 | -1.6 |
| -3.3 | | | -0.7 | -2.8 | | | -2.8 | | -3.6 | -3.6 | -3.6 | | -2.7 | 7.2 | -5.8 | | | -1.4 | -1.4 | -5.0 | -5.0 |
| -4.5 | -14.8 | -16.4 | -2.1 | -4.0 | -12.0 | -12.0 | -4.0 | -12.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -12.0 | -7.1 | 0.7 | -6.5 | -14.5 | -13 | -3.0 | -3.0 | -7.3 | -7.3 |
| -3.6 | | | 2.5 | -2.2 | | | -2.2 | | 1.9 | 1.9 | 1.9 | | -9.1 | -4.0 | -3.5 | | | -1.7 | -1.7 | -7.3 | -7.3 |
| -9.2 | | | -6.9 | -7.0 | | | -7.0 | | -5.3 | -5.3 | -5.3 | | -13.6 | -5.3 | -3.8 | | | -7.8 | -7.8 | -11.5 | -11.5 |
| -5.8 | | | 1.3 | -1.5 | | | -1.5 | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | | -3.5 | -5.4 | -1.6 | | | -7.8 | -7.8 | -5.5 | -5.5 |
| -9.5 | | | -10.9 | -7.7 | | | -7.7 | | -7.7 | -7.7 | -7.7 | | -10.9 | -17.4 | -6.7 | | | -7.8 | -7.8 | -13.3 | -13.3 |
| 2.3 | 7.0 | 6.2 | 7.7 | -0.9 | 16.1 | 11.4 | -0.9 | 16.1 | -6.4 | -6.4 | -6.4 | 11.4 | 4.4 | -5.6 | -3.6 | 9.2 | 6.4 | 2.9 | 2.9 | -1.2 | -1.2 |
| 15.1 | | | -2.9 | -3.3 | | | -3.3 | | 6.6 | 6.6 | 6.6 | | 5.7 | 0.0 | 8.6 | | | 11.8 | 11.8 | 2.9 | 2.9 |

Table 4 : Calculated relative variations (expressed in %) between the trace-element concentrations determined by ICP-MS at CGS-Strasbourg and those determined in three other laboratories. Variations in content greater than 20% are shaded. The concentrations measured for the geostandards BR, BEN and BHVO are also reported.

| 1982 LAVA FLOW | | STANDARDS | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------|----------------|---------------|--------------|----------------|--------------|--------------|-----------------|--------------------|--------|---------------------|--------------------|--------|-----------------|--------------------|--------|------|------|------|
| | | Inner | | | | | | Outer | | | | | | | | | | | |
| | | C10W | | | CA9C82 | | | ICP-MS (Nancy) | | | ICP-MS (Strasbourg) | | | XRF (Rennes) | | | | | |
| | | ICP-MS (Nancy) | INAA (Saclay) | XRF (Rennes) | ICP-MS (Nancy) | XRF (Rennes) | XRF (Rennes) | Measured values | Govindaraju values | % diff | Measured values | Govindaraju values | % diff | Measured values | Govindaraju values | % diff | | | |
| Cs (%) | 8.1 | -16.1 | -12.0 | 100.0 | | | 0.9 | 0.8 | 12.5 | 0.8 | 10.0 | 0.8 | 0.88 | 0.8 | 10.0 | | | | |
| Rb | 5.8 | -4.3 | -0.3 | 3.0 | | | 46.8 | 47 | -0.4 | 47 | 3.0 | 47 | 48.4 | 47 | 3.0 | 6.4 | 11 | 0.0 | |
| Ba | 0.9 | -7.2 | -4.2 | -7.6 | -2.1 | -1 | 1048 | 1050 | -0.2 | 1050 | 4.8 | 1025 | 1100 | 137 | 4.8 | 139 | 137 | -1.4 | |
| Sr | 0.6 | -3.8 | -0.5 | 1.2 | | | 1317 | 1320 | -0.2 | 1320 | 4.9 | 1370 | 1385 | 1399 | 4.9 | 2.1 | 399 | 403 | -1.0 |
| Nb | -2.2 | | | -5.7 | | 1.6 | 99.7 | 98 | 1.7 | 98 | 8.2 | 105 | 106 | 108 | 8.2 | 2.9 | 17.9 | 19 | -5.8 |
| Ta | 8.9 | 3.1 | 5.8 | -9.3 | | | 6.22 | 6.2 | 0.3 | 6.2 | -7.6 | 5.7 | 5.73 | 5.7 | 5.7 | 5.7 | 1.23 | 1.23 | |
| Hf | -5.0 | 2.3 | 6.0 | -13.8 | | | 5.51 | 5.6 | -1.6 | 5.6 | 0.4 | 5.6 | 5.62 | 5.6 | 0.4 | 5.6 | 4.38 | 4.38 | |
| Zr | 0.1 | 7.4 | 1.5 | -4.5 | | 4.2 | 264 | 260 | 1.5 | 260 | 3.1 | 260 | 268 | 260 | 3.1 | 16.9 | 181 | 179 | 1.1 |
| U | -2.2 | -2.2 | -0.6 | -13.8 | | | 2.43 | 2.5 | -2.8 | 2.5 | -4.4 | 2.4 | 2.39 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 0.42 | 0.42 | |
| Th | 1.0 | -8.4 | -5.8 | -11.8 | | | 10.6 | 11 | -3.6 | 11 | -4.5 | 10.4 | 10.5 | 11 | -4.5 | 10.4 | 60 | 41 | 1.08 |
| Co | 4.8 | -4.9 | -1.6 | -0.5 | | | 57.7 | 52 | 11.0 | 52 | 11.0 | 52 | 57.7 | 50 | 16.7 | 10.0 | 45 | 45 | -8.9 |
| Y | -6.4 | | | -11.1 | | | 27.8 | 30 | -7.3 | 30 | 1.3 | 30 | 30.4 | 33 | 10.0 | 10.0 | 26 | 26 | -5.8 |
| La | 2.9 | -5.3 | -4.1 | -5.9 | | | 82.0 | 82 | 0.0 | 82 | 1.6 | 82 | 83.3 | 82 | 1.6 | 82 | 15.8 | 15.8 | |
| Ce | -1.0 | -6.3 | -4.4 | -8.9 | | | 151 | 151 | 0.0 | 151 | 3.3 | 151 | 156 | 152 | 3.3 | 152 | 39 | 39 | |
| Pr | -1.7 | | | -8.2 | | | 17.1 | 17 | 0.6 | 17 | 3.5 | 17.5 | 17.6 | 17 | 3.5 | 17.5 | 5.7 | 5.7 | |
| Nd | -4.4 | | | -13.5 | | | 65.7 | 65 | 1.1 | 65 | 4.8 | 67 | 68.1 | 65 | 4.8 | 67 | 25.2 | 25.2 | |
| Sm | -1.0 | -3.8 | -1.0 | -8.1 | | | 12 | 12.2 | -1.6 | 12.2 | 0.8 | 12.2 | 12.3 | 12.2 | 0.8 | 12.2 | 6.2 | 6.2 | |
| Eu | -3.0 | -4.7 | -2.4 | -7.0 | | | 3.67 | 3.7 | -0.8 | 3.7 | -0.5 | 3.6 | 3.68 | 3.6 | -0.5 | 3.6 | 2.06 | 2.06 | |
| Gd | -0.6 | | | -2.3 | | | 1.24 | 1.25 | -0.8 | 1.25 | 4.8 | 1.3 | 1.31 | 1.25 | 4.8 | 4.8 | 6.4 | 6.4 | |
| Tb | -7.0 | -17.0 | -14.8 | -11.3 | | | 6.13 | 6.4 | -4.2 | 6.4 | 2.0 | 6.4 | 6.53 | 6.4 | 2.0 | 6.4 | 0.96 | 0.96 | |
| Dy | -5.4 | | | -7.6 | | | 1.00 | 1.1 | -9.1 | 1.1 | 0.9 | 1.1 | 1.11 | 1.1 | 0.9 | 1.1 | 5.2 | 5.2 | |
| Ho | -9.8 | | | -11.8 | | | 2.38 | 2.5 | -4.8 | 2.5 | -0.4 | 2.5 | 2.49 | 2.5 | -0.4 | 2.5 | 0.99 | 0.99 | |
| Er | -1.4 | | | -11.8 | | | 0.29 | 0.3 | -3.3 | 0.3 | 13.3 | 0.34 | 0.34 | 0.3 | 13.3 | 0.34 | 2.4 | 2.4 | |
| Tm | -11.9 | | | -14.6 | | | 1.74 | 1.8 | -3.3 | 1.8 | -0.6 | 1.8 | 1.79 | 1.8 | -0.6 | 1.8 | 0.33 | 0.33 | |
| Yb | -0.4 | 3.0 | 4.3 | -12.4 | | | 0.25 | 0.25 | 0.0 | 0.25 | 0.0 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.0 | 0.25 | 2.02 | 2.02 | |
| Lu | 5.3 | | | -4.4 | | | | | | | | | | | | | | | |

Table 4 (continued)



FIGURE CAPTIONS

Figure 1

Map of Mount Cameroon showing sample locations, altitudes and rainfalls. The inset : maps show the location of the Cameroon Line in West Africa (modified from Lee et al., 1994).

Figure 2

Cs, Rb and Ba concentrations determined by ICP-MS at CRPG-Nancy (filled triangles), INAA (open circles) and XRF (open squares and filled square) versus concentrations obtained by ICP-MS at CGS-Strasbourg on the same sample powders. The line "Slope = 1" corresponds to equal concentrations and the shaded area defines the field where differences in contents are lower than 20%.

Figure 3

Trace element patterns of the inner parts of flows together with lavas from the 1999 eruption. Primitive mantle normalizing values are from Hofmann (1988).

Figure 4

Trace element patterns of the outer parts of flows normalized to the corresponding inner parts. In the case of the 1959 flow, the three samples representative of the surface layer are normalized to the inner sample.

Figure 5

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. The arrows link the samples from the same lava flow. Filled diamonds represent inner samples and open diamonds represent outer samples (duplicates are surrounded by a field). The direction of the arrows indicates the upward paths from the interior towards the surface. Typical external reproducibility is shown with bars. In the inset, new data

are compared to literature data for the various Cameroon line volcanoes represented by fields (Halliday et al., 1990; Halliday et al., 1988; Lee et al., 1994).

Figure 6

Pb isotope compositions for Mont Cameroon lavas ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). The arrows link the samples from the same lava flow. Filled diamonds represent inner samples and open diamonds represent outer samples (duplicates are surrounded by a field). The direction of the arrows indicates the upward paths from the inner parts towards the surface. Dashed lines represent the mass fractionation correction applied to all samples. Both insets show new data represented by symbols and literature data shown by fields for several volcanoes from the Cameroon line. Fields were drawn using data from Halliday et al. (1988), Halliday et al. (1990) and Lee et al. (1994).

Figure 7

Th/Ba, Th/Rb, and Th/U versus Th contents for the inner parts of flows (filled diamonds). Grey circles represent lavas from the 1999 eruption. Other Mount Cameroon samples are reported for comparison (Déruelle et al., 1987) and shown by white squares. The black and the white stars indicate the mean compositions of, respectively, the continental and the oceanic sectors of the Cameroon Line (from Fitton and Dunlop (1985)). Fields surround Tubuaii island data (Pacific Ocean, Chauvel et al., 1992) and Pagalu data (oceanic portion of the Cameroon Line, Lee et al., 1994). Average Th/Ba, Th/Rb, and Th/U ratios for St Helena and HIMU-type basalts are also shown (Weaver et al., 1987; Dupuy et al., 1988; Sun and Mc Donough, 1989).

Figure 8

Na_2O content, ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio and $\delta^{18}\text{O}$ vs. loss-on-ignition (LOI) of Mount Cameroon lava flows. Filled circles represent inner samples and open circles represent outer samples (duplicates are surrounded by a field); arrows link inner and outer samples from the same flow and indicate the upward paths from the center to the surface. $\delta^{18}\text{O}$ values for MORB (Harmon

and Hoefs, 1995) and other Mt Cameroon lavas (Halliday et al., 1988) are reported (hatched line and grey squares). Since Halliday et al. (1988) did not report LOI values, the grey squares only indicate $\delta^{18}\text{O}$ results. Analytical errors are shown by crosses.



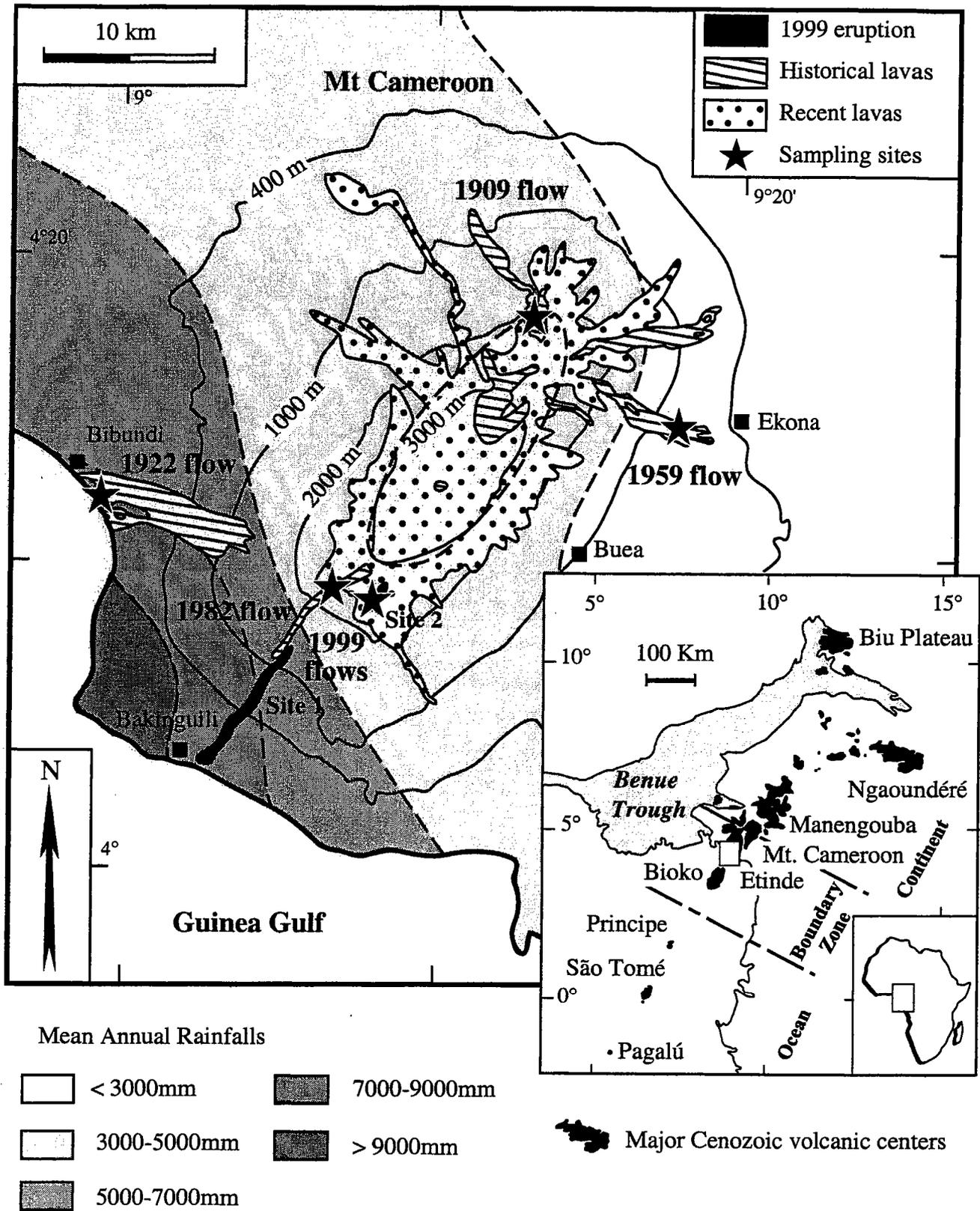


Fig. 1



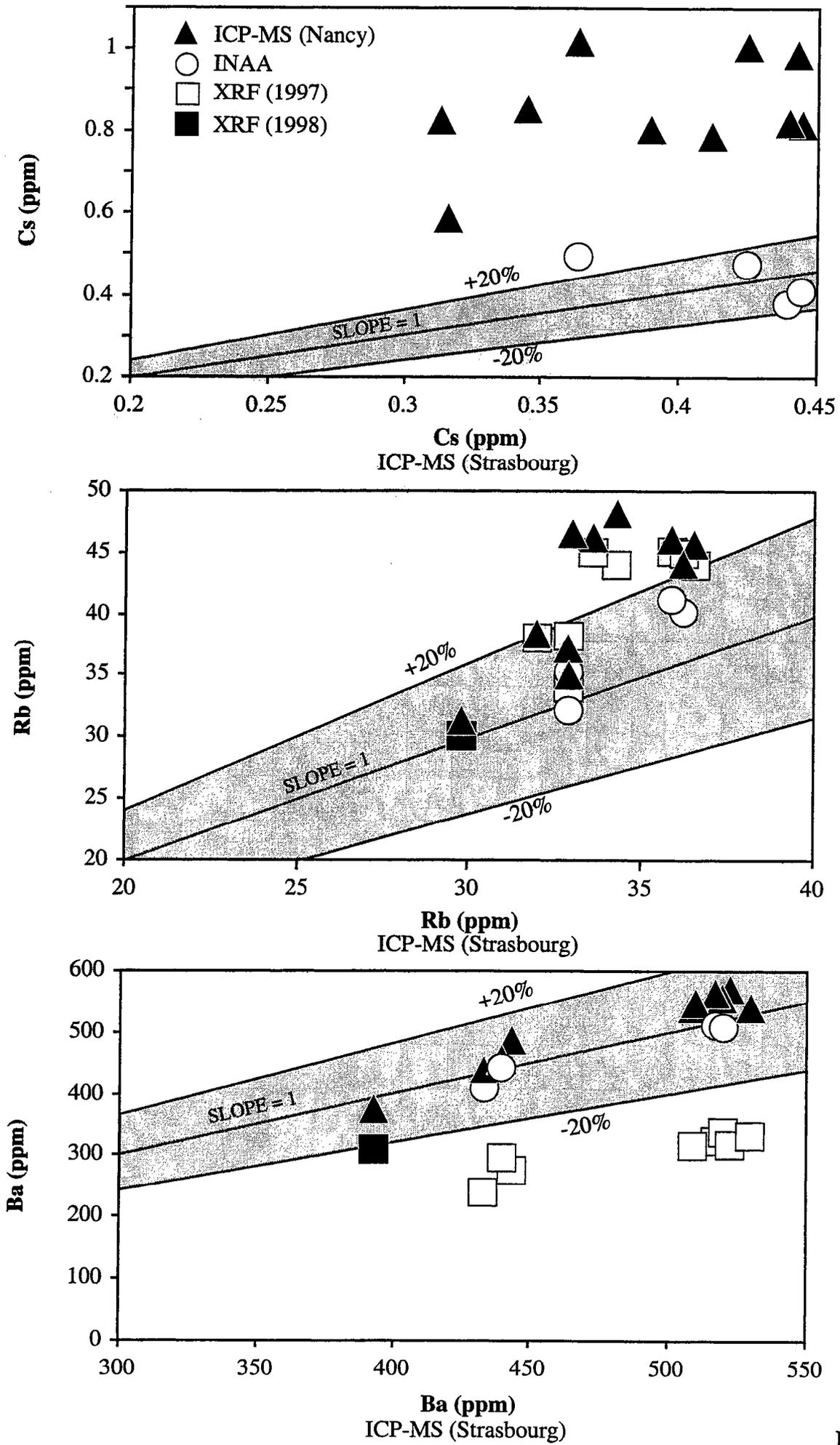


Fig. 2



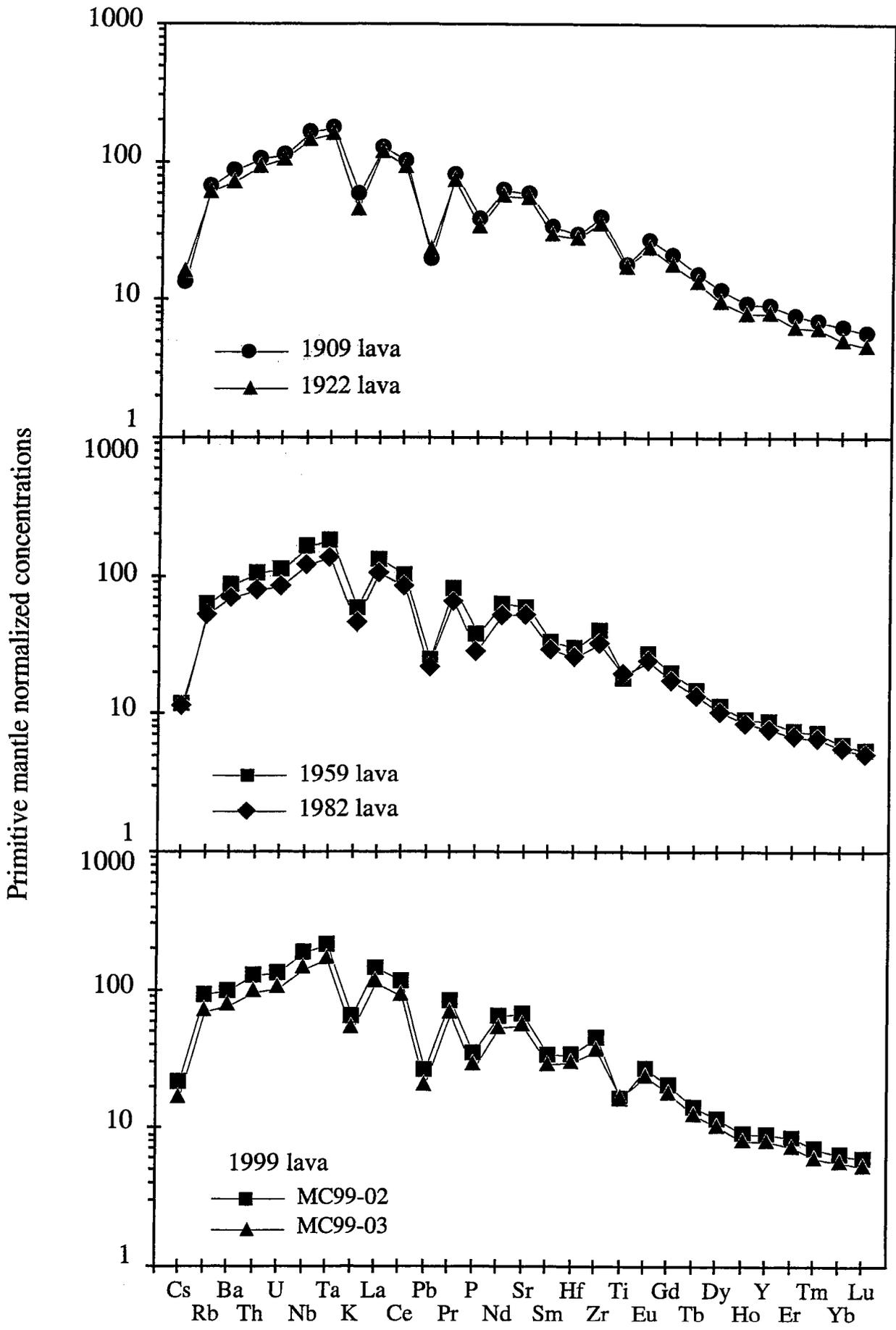


Fig. 3

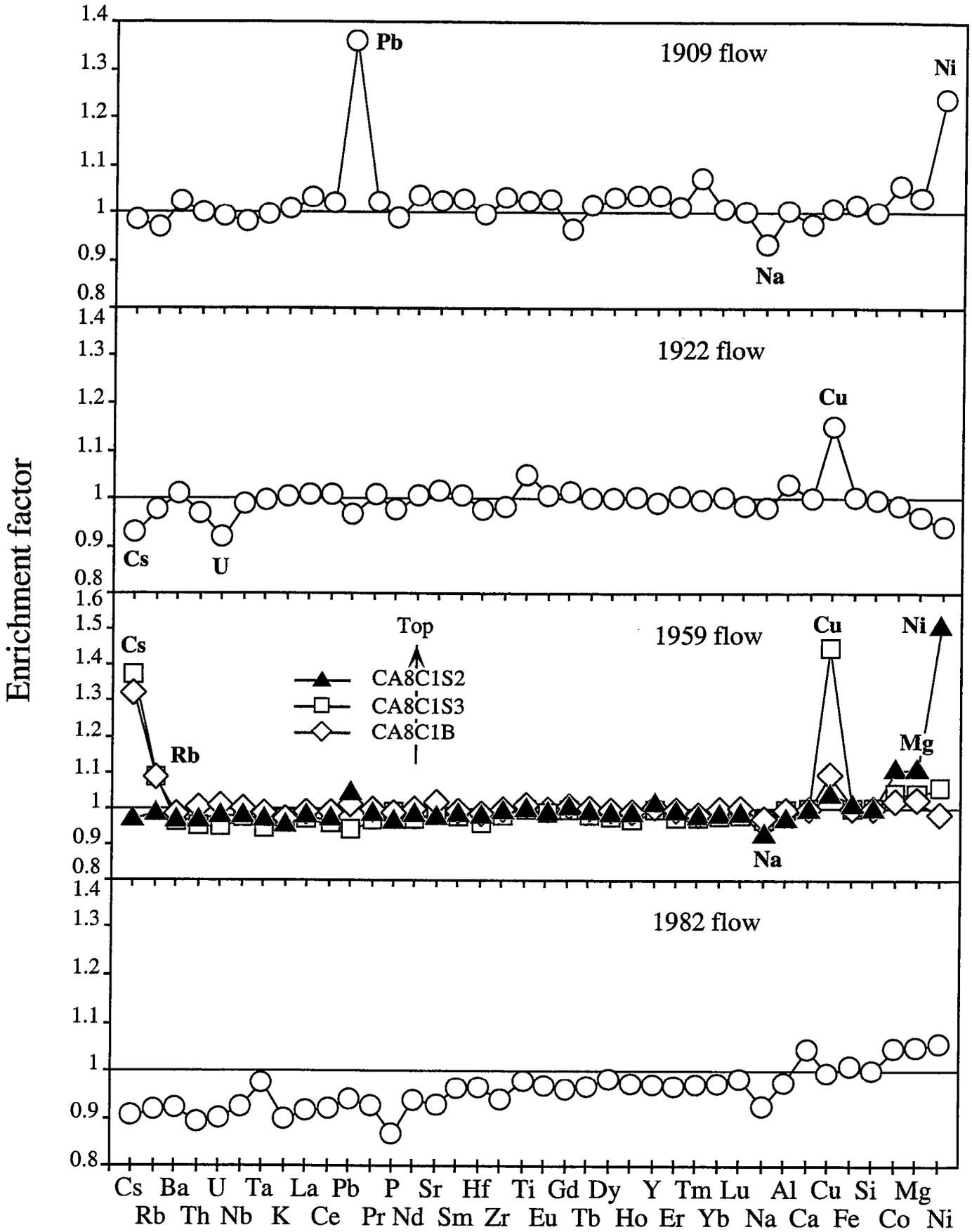


Fig. 4



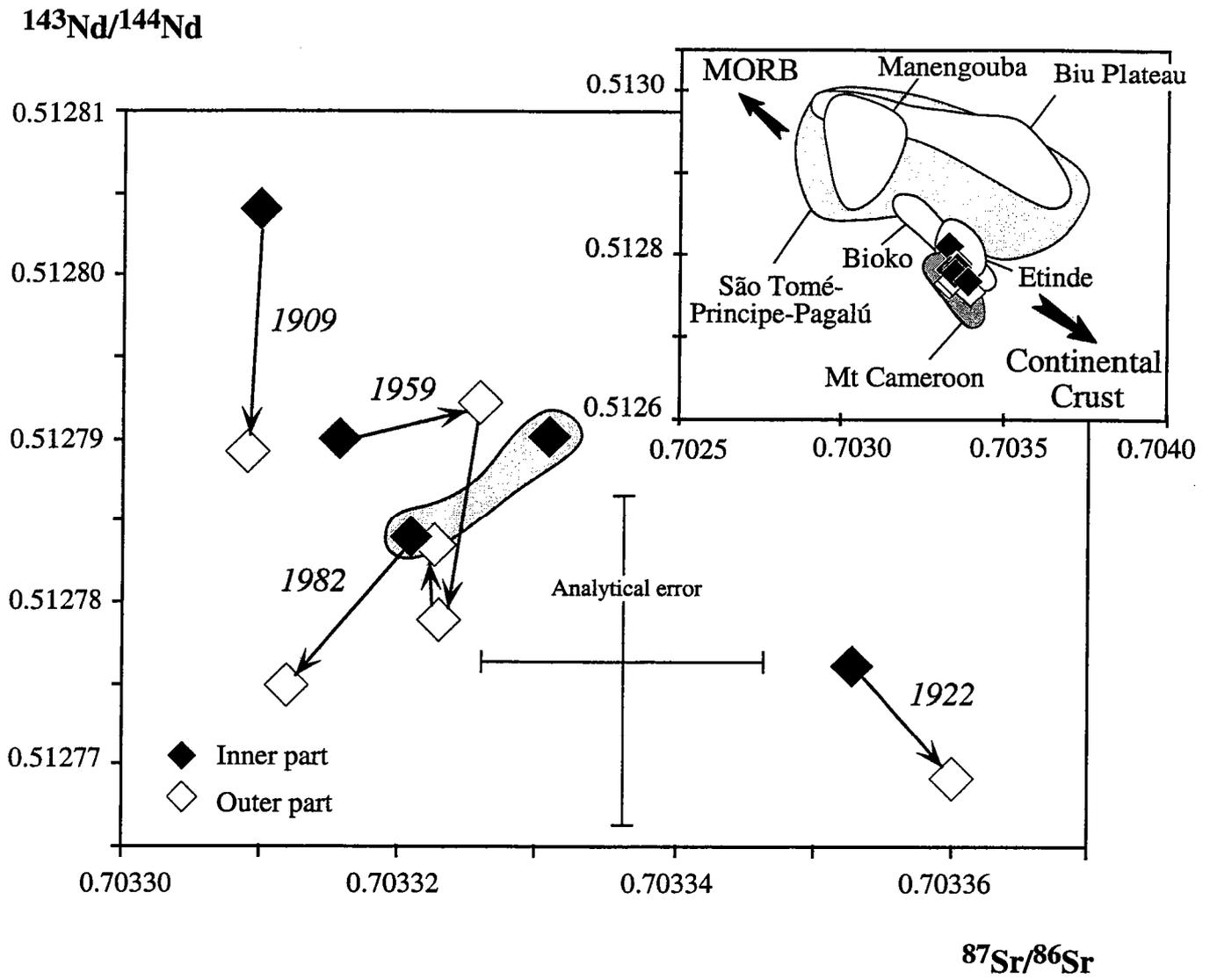


Fig. 5



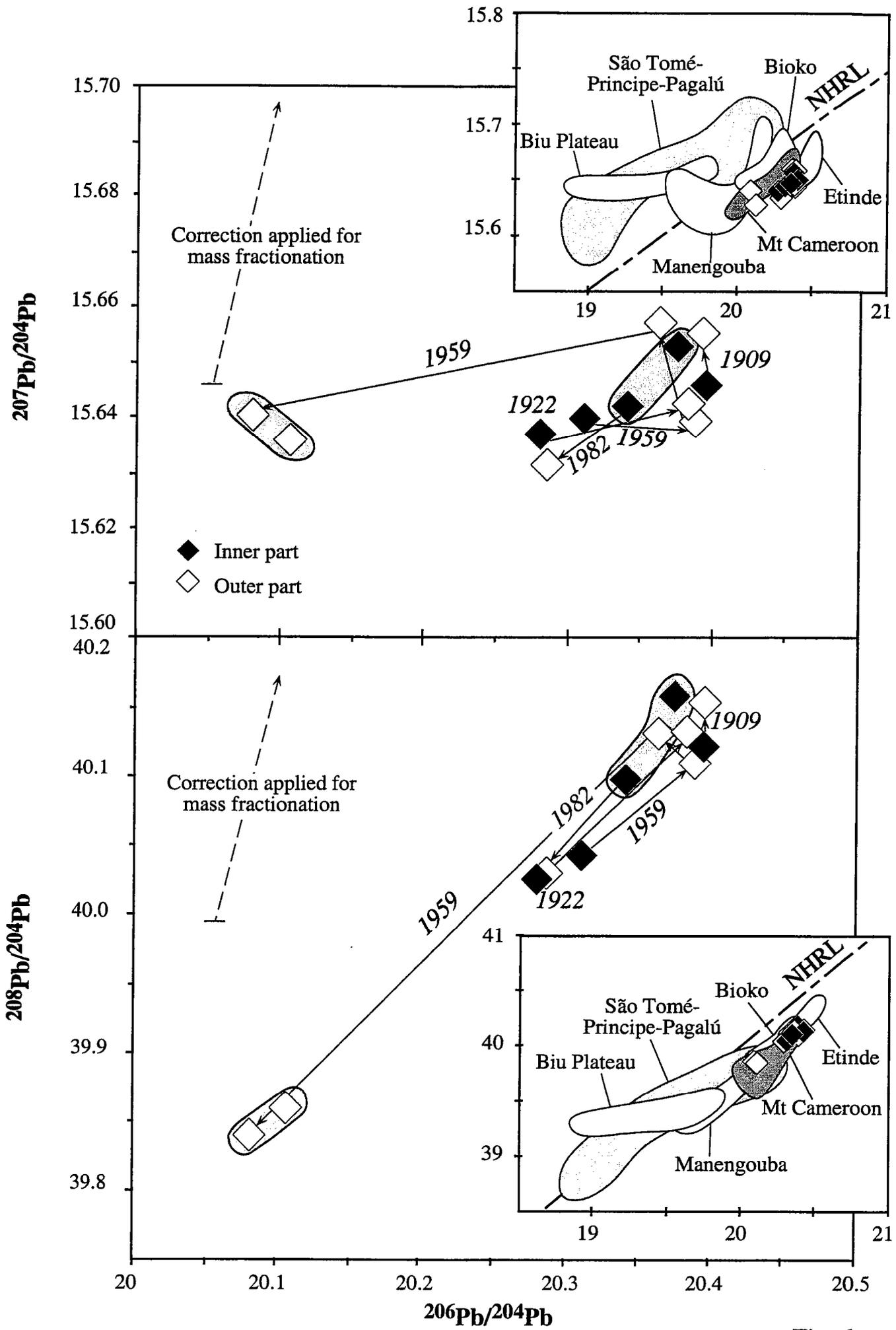


Fig. 6



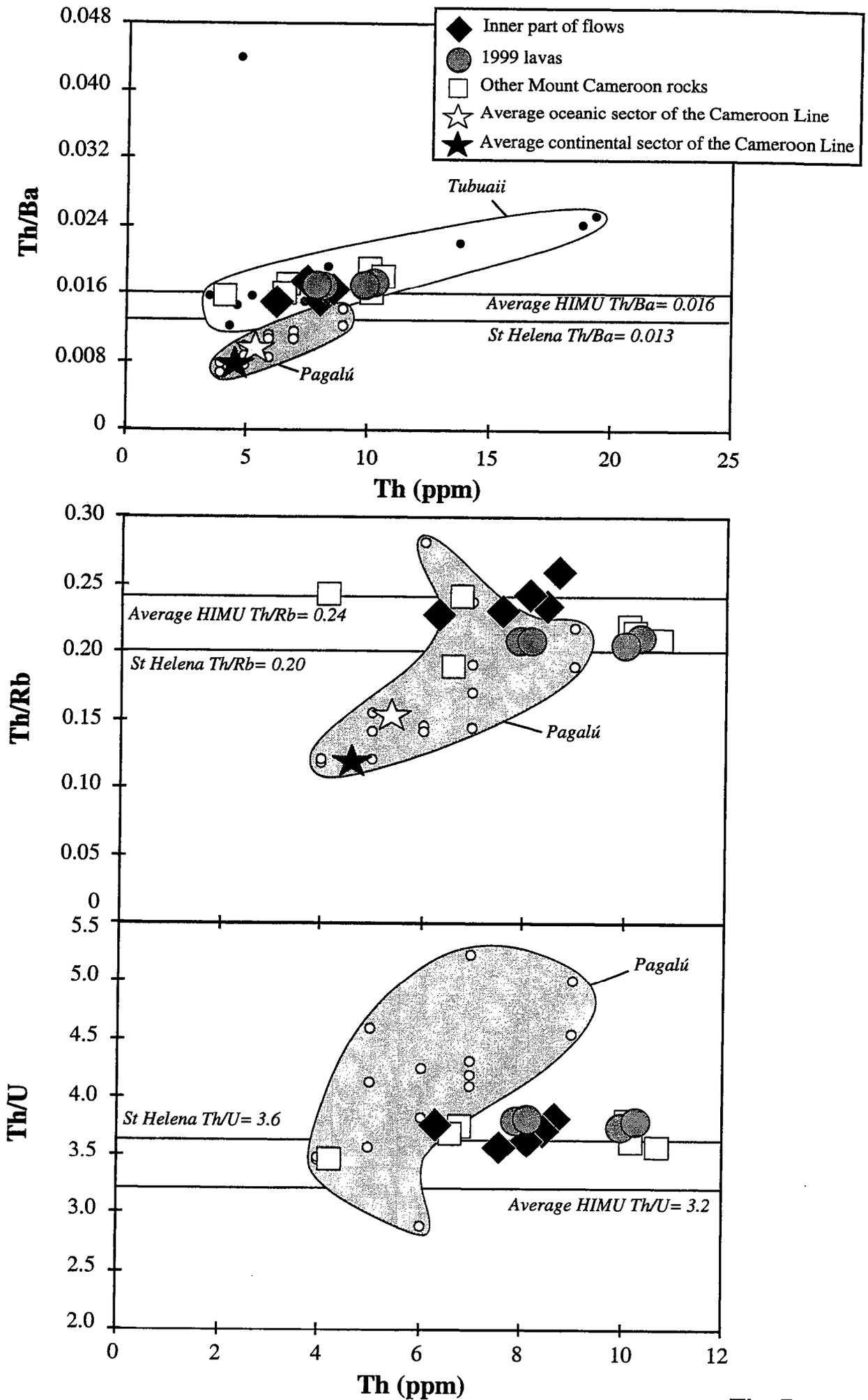


Fig. 7



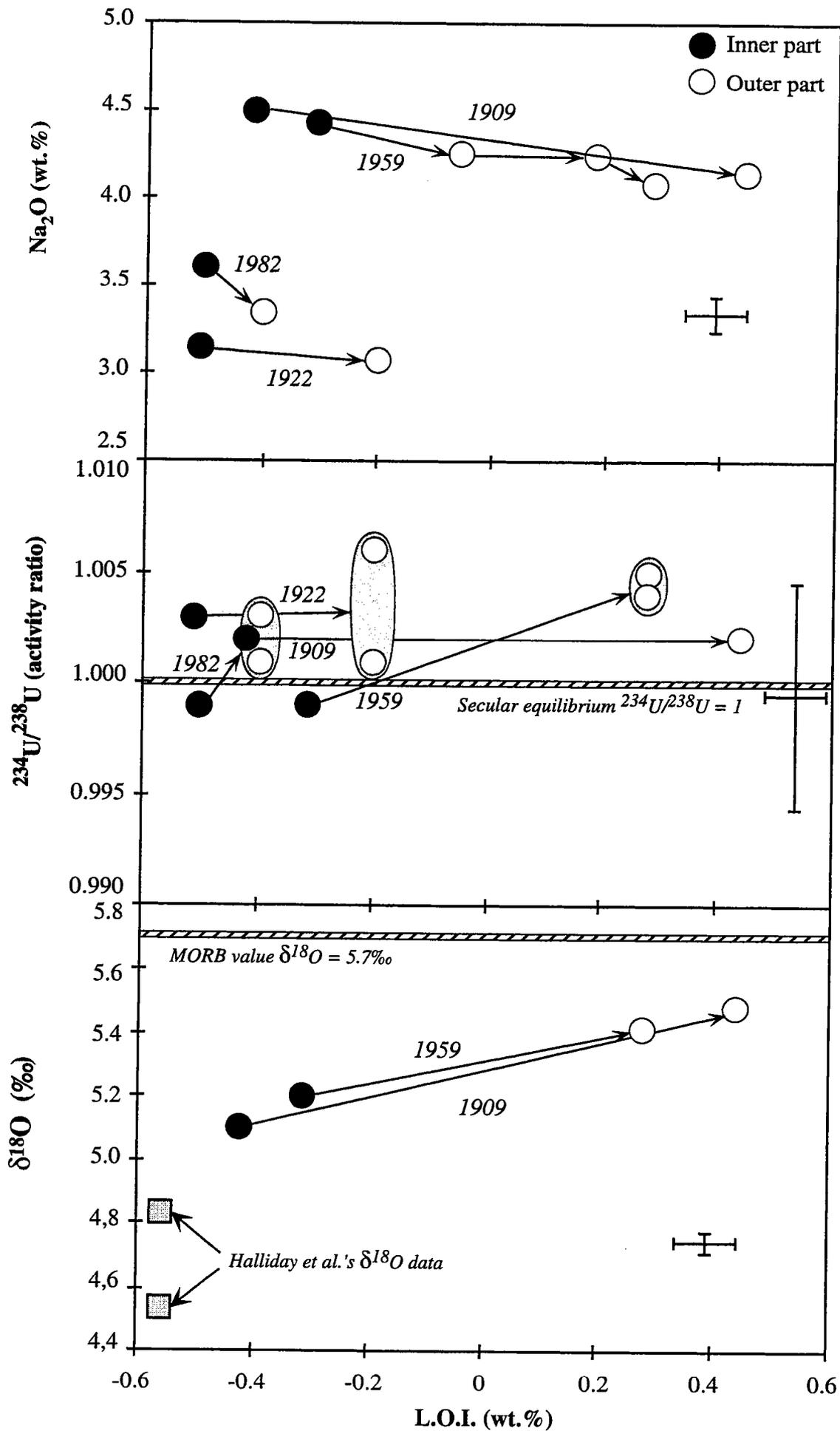


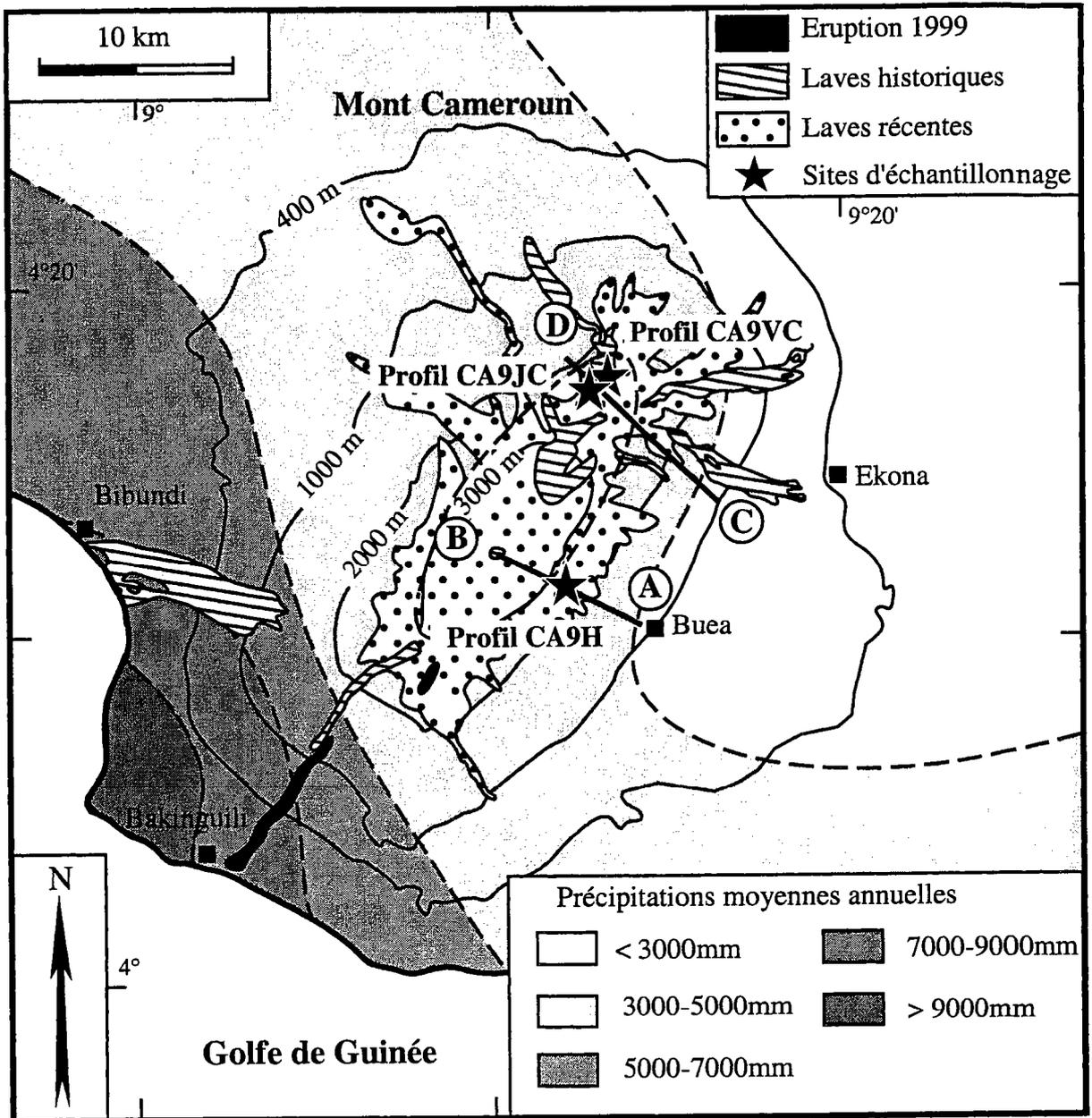
Fig. 8



CHAPITRE 4

ETUDE DESCRIPTIVE ET ANALYTIQUE DE TROIS PROFILS DE SOLS VOLCANIQUES DU MONT CAMEROUN

Ce chapitre a pour objet de présenter les sols étudiés dans le cadre de cette thèse. Après un examen détaillé des horizons qui les composent, nous nous intéresserons à leur contenu minéralogique. Ensuite, nous porterons notre attention sur un constituant essentiel de ces sols : la matière organique.



Altitude (m)

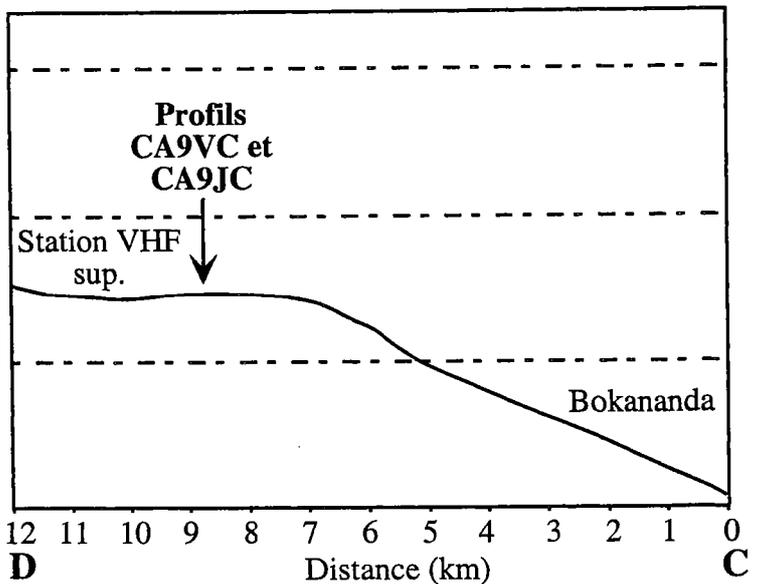
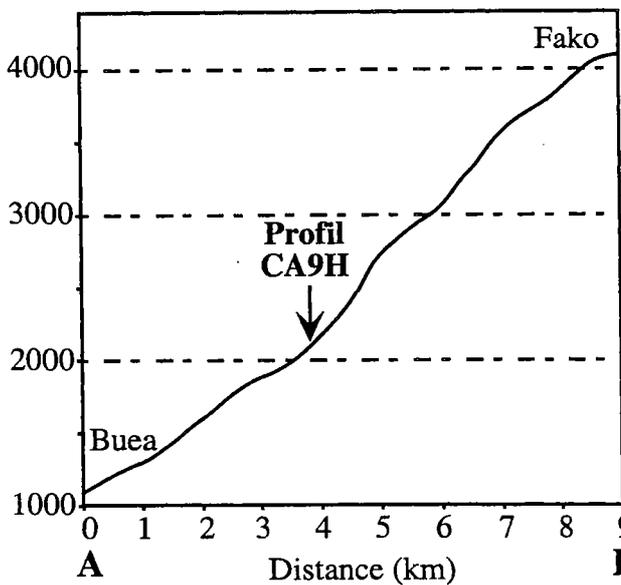


Fig.4.1 : Localisation des profils de sol et coupes topographiques

Chapitre 4 – Etude descriptive et analytique de trois profils de sol volcaniques du Mont Cameroun

Les sols étudiés dans le cadre de cette thèse sont localisés sur les versants Sud-Est et Nord-Est du Mont Cameroun (fig.4.1). Cette situation les place à l'abri des vents de Sud-Ouest océaniques qui soufflent depuis le Golfe de Guinée. En conséquence, ils évoluent sous des conditions climatiques moins humides que celles prévalant sur la façade maritime du Mont Cameroun (fig.4.1). La pluviosité demeure toutefois importante avec des valeurs comprises entre 2000 et 3000 mm/an. Si l'on se réfère aux données météorologiques de la station de Meanja au Nord-Est du Mont Cameroun (cf. Sieffermann, 1973), l'essentiel des précipitations (75 % du cumul annuel) se déroule entre les mois de Mai et d'Octobre (cf. chapitre 1, fig.1.3). Le maximum mensuel est enregistré au mois de Juillet. Décembre, Janvier et Février sont les mois les plus secs avec moins de 5 % du cumul annuel. Les trois profils de sol étudiés ont la particularité commune de s'être développés à partir de dépôts pyroclastiques d'âge quaternaire. Néanmoins, Ils se différencient sur le terrain par un degré de transformation physique plus ou moins accentué du matériel volcanique parental.

4.1. Description des profils

Ce chapitre rend compte des observations de terrain réalisées par P. Ildefonse du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie Physique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et par M. Gérard du Laboratoire des Formations Superficielles du centre I.R.D. de Bondy au cours de la campagne d'échantillonnage des sols de Novembre à Décembre 1996.

Pour information, un profil de sol théorique est représenté figure 4.2. Il décrit les différents horizons susceptibles d'être mis en évidence depuis la surface du sol jusqu'à la roche mère non altérée.

4.1.1. Le profil CA9H

Le profil CA9H est situé dans une zone de forte dénivellation à 2189 m d'altitude (coordonnées géographiques : 4°11'08''N, 9°12'11''E). La couverture végétale de type

savane se compose d'herbes dures et hautes. L'épaisseur du profil est d'environ 130 cm (fig.4.3.a). Les traits marquants de ce profil sont :

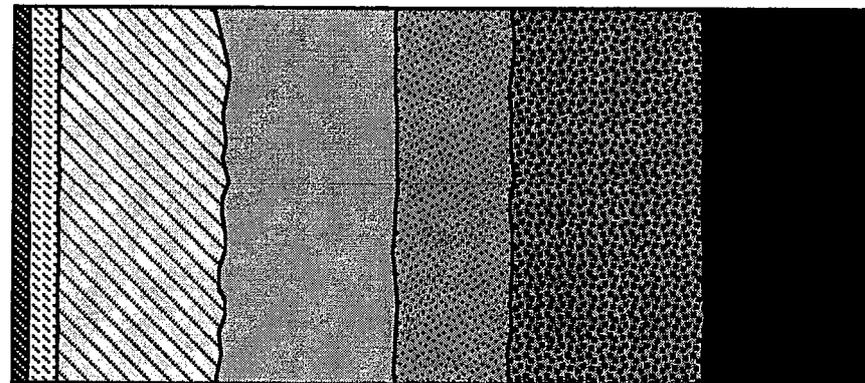
- Un caractère polyphasé : Il se signale par la présence d'un paléosol à partir de 55 cm de profondeur. Deux séquences successives de pédogenèse peuvent ainsi être distinguées. La plus ancienne est visible entre 55 cm de profondeur et la base du profil (fig.4.3.a). Elle montre une série de couches superposées constituée d'un horizon organo-minéral A₁, d'un horizon minéral B_w (w pour « weathered » ou altéré) et d'un horizon d'altération C à structure conservée. L'horizon A₁ est une couche de surface où se mêlent étroitement la matière organique et la fraction minérale du sol. Moins riche en substances organiques, l'horizon B_w se singularise par sa structure spécifique (ici polyédrique = structure en agrégats de forme anguleuse) et son altération plus accentuée que dans l'horizon C sous-jacent. L'horizon C est représentatif du matériau volcanique d'origine encore peu altéré. Un événement éruptif apportant des scories basaltiques en surface est venu succéder à cette première pédogenèse. Un nouveau sol s'est alors développé aux dépens de ces matériaux, entraînant la formation d'un horizon A₁ et d'un horizon B_w entre 0 et 55 cm de profondeur (fig.4.3.a). Nous noterons l'absence de roche saine préservée (horizon R) dans la coupe. Par ailleurs, les horizons organiques A₀₀ et A₀ n'ont pas été reportés.

Selon leur appartenance à l'une ou l'autre des deux séquences de sol, les échantillons prélevés dans la coupe CA9H se classent comme suit :

| Horizon | Séquence de sol inférieure | | | Séquence de sol supérieure | |
|---------|----------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| | II C | II B _w | II A ₁ | B _w | A ₁ |
| N° Ech. | CA9H1 | CA9H2 | CA9H3 | CA9H4 | CA9H5 |

- Une texture limoneuse : La granulométrie extrêmement fine (< 20µm) des horizons du profil CA9H est probablement liée au fait qu'ils se sont développés à partir de dépôts pyroclastiques fins de type cendres ou lapillis. Au contraire, les fragments de basalte reconnus dans cette coupe ne montrent que très peu d'altération. A ce titre, les échantillons collectés n'incluent pas les éléments les plus grossiers du profil (graviers et blocs de basalte).

Désignation des horizons dans un profil de sol théorique développé sur des dépôts pyroclastiques (lapillis)



Horizon **A₀₀** : Litière. Feuilles majoritairement non décomposées, graines, branches.
Horizon **A₀** : Horizon organique à structure originelle modifiée (feuilles semi-décomposées).
Plus de 30% de matière organique.

Horizon **A₁** : Horizon organo-minéral essentiellement constitué d'humus fin . Moins de 30% de matière organique.

Horizon **B_w** : Horizon minéral d'altération différant de l'horizon C par sa structure spécifique et son degré d'altération plus élevé. Sa faible teneur en matière organique le distingue en outre des horizons de type A.

Horizon **B/C** : Horizon de transition entre l'horizon B_w et l'horizon C. La structure magmatique de la roche mère y est partiellement préservée. Rares lapillis.

Horizon **C** : Horizon d'altération à structure magmatique préservée, représentatif de la roche mère encore peu altérée. Nombreux lapillis.

Horizon **R** : Roche mère = lapillis non altérés.

Fig.4.2

PROFIL CA9H

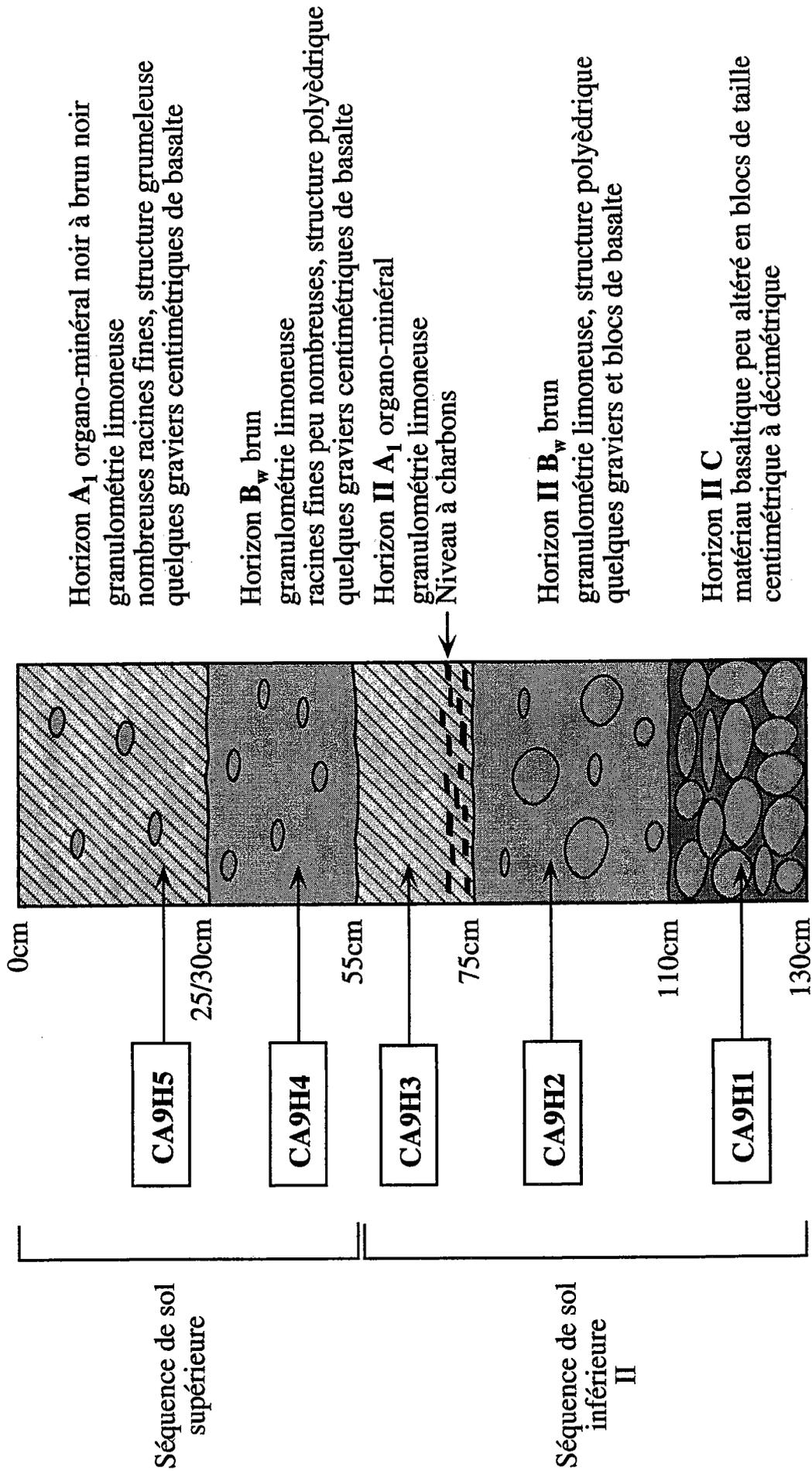


Fig.4.3.a

- Des horizons humifères épais : A l'intérieur du profil CA9H, les horizons organo-minéraux A₁ présentent des épaisseurs importantes de l'ordre de 20 à 30 cm (fig.4.3.a). Ce développement remarquable des niveaux humifères tient à la conjugaison de deux facteurs : d'une part, la végétation de la savane, riche en graminées, fournit une litière abondante, facile à dégrader et nourrissante pour l'édfaune ; d'autre part, les conditions climatiques tropicales et notamment la chaleur ambiante favorise l'activité des organismes décomposeurs impliqués dans l'évolution de l'humus.
- La présence de charbons : Des petits charbons centimétriques sont observés à la base de l'horizon II A₁ (fig.4.3.a). Il s'agit vraisemblablement des résidus calcinés d'un ancien couvert végétal.

4.1.2. Le profil CA9VC

Le profil CA9VC a été établi sur les flancs d'un petit cône strombolien adventif à 2539 m d'altitude (coordonnées géographiques : 4°10'54''N, 9°13'22''E). Ce cône est recouvert par une végétation dense de fougères et d'arbres. La coupe CA9VC montre sur une épaisseur de 120 cm des dépôts pyroclastiques reposant sur un matériau basaltique scoriacé (fig.4.3.b).

Comme dans le profil CA9H, l'alternance d'éruptions et de périodes de repos est à l'origine de plusieurs épisodes pédogénétiques successifs. Deux paléosols sont mis en évidence. Le plus ancien, entre 80 cm de profondeur et la base du profil, est dépourvu d'horizon organo-minéral A₁. Toute trace de ce dernier a probablement été effacée par l'événement éruptif ayant suivi la formation de ce sol. Le paléosol le plus récent, entre 30 et 80 cm de profondeur, présente une suite d'horizons A₁, B_w, B/C et C. L'horizon A₁ renferme quelques petits charbons disséminés (fig.4.3.b). L'existence d'un horizon de transition B/C témoigne d'un passage très progressif à des éléments de roche altérée à structure conservée. La séquence de sol actuelle, entre 0 et 30 cm de profondeur, apparaît relativement peu différenciée. L'horizon C est surmonté par un horizon B_w fin et discontinu et par un horizon humifère de faible épaisseur. L'échantillonnage suivant a été réalisé :

| | Séquence de sol inférieure | | Séquence de sol intermédiaire | | | Séquence de sol supérieure | |
|---------|----------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Horizon | III C | III B | II C | II B/C | II B _w | C | B _w et A ₁ |
| N° Ech. | CA9VC1 | CA9VC2 | CA9VC3 | CA9VC4 | CA9VC5 | CA9VC6 | CA9VC7 |

N.B. L'horizon II A₁ n'a été l'objet d'aucun prélèvement.

PROFIL CA9VC

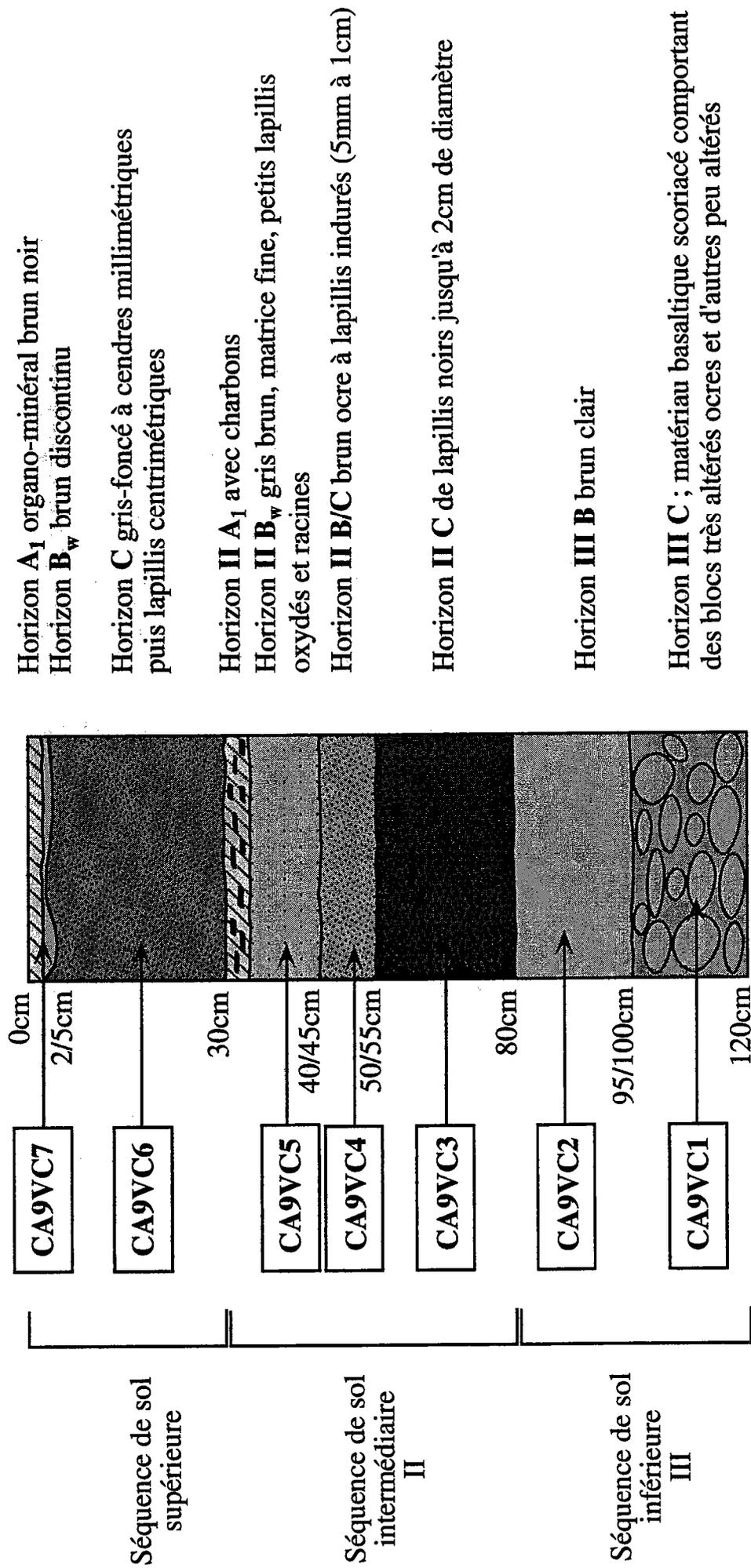


Fig.4.3.b

Le profil CA9VC se distingue du profil CA9H par :

- Une transformation moindre du matériel volcanique parental : A la différence du profil CA9H, le profil CA9VC contient de nombreux éléments pyroclastiques de taille millimétrique à centimétrique (fig.4.3.b). Ces cendres et lapillis forment, soit des couches meubles peu altérées (horizon II C et horizon C), soit des niveaux indurés lorsque des minéralisations secondaires viennent souder les scories entre-elles (horizon II B/C). Dans les horizons B, les lapillis ont entièrement disparu (horizon III B) ou demeurent à l'état de reliques oxydées (horizon II B_w).
- La finesse des horizons humifères : L'épaisseur des horizons organo-minéraux A₁ dans le profil CA9VC n'excède pas 5 cm (fig.4.3.b). Cette finesse contraste avec les épaisseurs importantes relevées dans le profil CA9H. Elle résulte probablement d'une qualité de litière différente. Les végétaux ligneux colonisant le cône où la coupe CA9VC a été creusée semblent donner une litière (feuilles, graines, branches) difficilement dégradable et moins nutritive que la litière riche en herbes de la savane.

4.1.3. Le profil CA9JC

Le profil CA9JC est situé à une centaine de mètres du profil CA9VC. Il est implanté sur un cône strombolien uniquement colonisé par des graminées. Son épaisseur est d'approximativement 120 cm et, à l'exemple du profil CA9VC, les dépôts pyroclastiques reposent sur un matériau basaltique scoriacé (fig.4.3.c).

L'examen des horizons montre, sous la séquence de sol actuelle, deux paléosols respectivement entre 40 et 100 cm de profondeur et entre 100 cm de profondeur et la base du profil. Ces sols offrent une succession d'horizons A₁ et B/C sans horizon B ou horizon C clairement définis. A nouveau, des charbons sont présents dans les horizons A₁ des paléosols (fig.4.3.c). Les échantillons suivants ont été collectés :

| | Séquence de sol inférieure | | Séquence de sol intermédiaire | | Séquence de sol supérieure | |
|---------|----------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| Horizon | III B/C | III A ₁ | II B/C | II A ₁ | B/C | A ₁ |
| N° Ech. | CA9JC1 | CA9JC2 | CA9JC3 | CA9JC4 | CA9JC5 | CA9JC6 |

PROFIL CA9JC

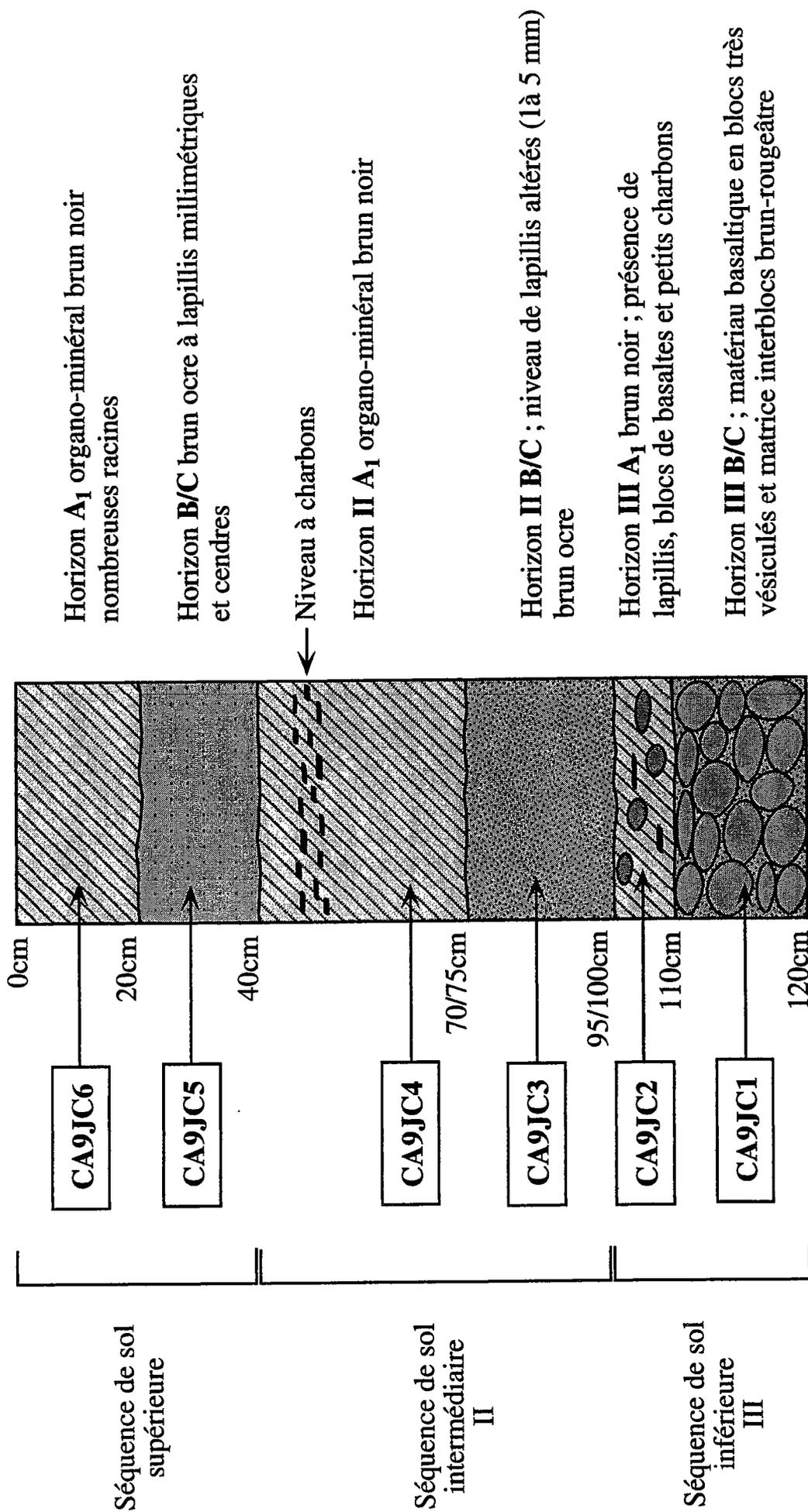


Fig.4.3.c

La transformation du matériel volcanique parental n'est que partielle comme en témoigne la présence de lapillis et parfois de cendres dans les horizons B/C. Les horizons A₁ ont des épaisseurs de 10 à 35 cm, comparables à celles observées dans le profil CA9H. En particulier, l'horizon A₁ actuel, sous prairie graminéenne, est épais de 20 cm. Ceci tend à confirmer l'incidence du couvert végétal sur le développement des couches humifères dans les sols étudiés. Ainsi, les horizons A₁ sont plus développés sous couvert herbacé (profils CA9JC et CA9H) que sous couvert arboré (profil CA9VC).

4.1.4. Synthèse

Les profils considérés ici présentent tous un caractère polyphasé lié à des apports pyroclastiques successifs et discontinus. Chaque profil peut être divisé en plusieurs séquences de sol, plus ou moins différenciées, comportant de deux à quatre horizons. Une séquence type se compose d'un horizon A₁, d'un horizon B_w ou B/C et éventuellement d'un horizon C. La roche mère est toujours altérée, de sorte qu'il s'avère impossible d'accéder aux matériaux pyroclastiques frais d'origine. La transformation physique du matériel volcanique initial n'est que partielle dans les profils CA9JC et CA9VC où l'on distingue encore des lapillis et des cendres. L'absence de lapillis préservés dans le profil CA9H témoigne d'une pédogenèse plus poussée que dans les deux profils précédents.

Par leur morphologie, leur structure et leur texture, ces sols s'apparentent aux andosols préalablement décrits au Mont Cameroun (Sieffermann et al., 1968 ; Sieffermann, 1973) et dans d'autres régions volcaniques de la zone intertropicale ; à titre d'exemple : dans l'archipel des Nouvelles-Hébrides (Quantin, 1992) et au Costa Rica (Buurman et al., 1997). D'une manière générale, les andosols se forment en contexte climatique très humide sur des roches volcaniques riches en verre ou très perméables. Ils se caractérisent essentiellement par l'abondance de constituants amorphes (verre, argiles amorphes, hydrates métalliques) au sein de leur minéralogie (Wada, 1980 ; Duchaufour, 1991).

4.2. Les constituants minéraux des sols

L'étude minéralogique des sols a été conjointement menée par P. Ildefonse du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie Physique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et par M. Gérard et J. Bertaux du Laboratoire des Formations Superficielles du centre I.R.D. de Bondy.

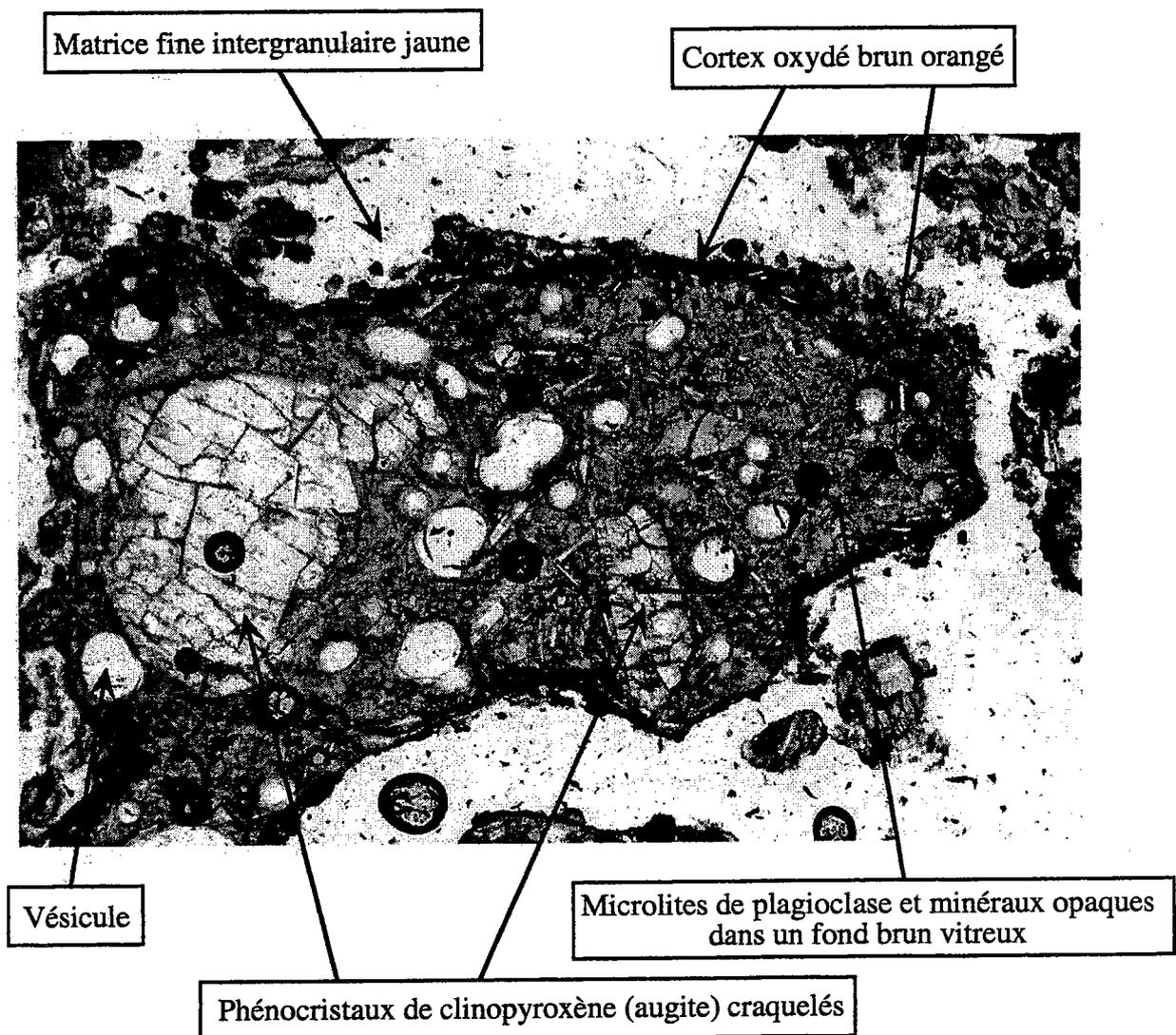


Fig.4.4 : Lapilli altéré montrant une oxydation intense en bordure. Le cœur de la structure, où l'on discerne encore la texture porphyritique primaire, apparaît relativement préservé. Les craquelures des phénocristaux de clinopyroxène sont dénuées de minéralisation secondaire. Grossissement x 20.

L'examen en lame mince des matériaux pyroclastiques altérés révèle une oxydation de la bordure des lapillis qui se marque par la présence d'un cortex périphérique brun orangé (fig. 4.4). Le cœur des lapillis, moins altéré, montre un assemblage minéralogique constitué de phénocristaux de clinopyroxène, de fines baguettes de plagioclase et de minéraux opaques (oxydes primaires) englobés dans une mésostase vitreuse. Les fragments pyroclastiques sont agrégés par une matrice intergranulaire fine de couleur jaunâtre. Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie infrarouge (IRTF) ont été pratiquées sur des fractions fines ($< 0,45 \mu\text{m}$), avec pour objectifs : (i) l'identification des constituants minéraux cristallins et amorphes et (ii) la mise en évidence de structures atomiques locales (liaisons entre atomes). Pour la préparation des fractions fines, deux seuils de coupure granulométrique ont été respectés : le premier seuil à $0,45 \mu\text{m}$ marque la transition entre la fraction particulaire ($> 0,45 \mu\text{m}$) et la fraction colloïdale ($< 0,45 \mu\text{m}$) ; le second seuil à $0,2 \mu\text{m}$ délimite la fraction colloïdale grossière de la fraction colloïdale fine, sur lesquelles ont respectivement porté les analyses IRTF et DRX. De plus, des extractions chimiques sélectives de l'aluminium, du fer et du silicium ont été réalisées afin de quantifier la proportion de minéraux amorphes dans les sols.

4.2.1. Les méthodes d'analyse

4.2.1.a. La diffraction des rayons X (DRX)

Moore et Reynolds (1989) et Caillère et al. (1989) exposent de façon détaillée le principe de la diffraction X appliquée à des échantillons en poudre orientée et désorientée (méthode de Debye et Scherrer). L'échantillon est soumis à un rayonnement X monochromatique généré par l'excitation des couches électroniques internes d'une anticathode de Co, Cu ou Fe (raie $K\alpha$). Le faisceau de longueur d'onde λ tombe sur la fraction à analyser avec un angle d'incidence variable θ . Il est alors diffracté selon un angle 2θ . Pour certaines valeurs de θ , les diagrammes d'enregistrement montrent des maxima d'intensité diffractée. A chacun de ces pics est associée une distance réticulaire d par application de la loi de Bragg : $2 d \sin \theta = k \lambda$. d se définit comme l'écart existant entre les plans atomiques d'un cristal. Ce paramètre prend des valeurs spécifiques qui permettent d'identifier les minéraux en présence.

Les spectres de diffraction X des phases minérales cristallines sont constitués d'un ensemble de raies fines dites réflexions de Bragg. Dans le cas de composés paracristallins ou amorphes, la diffusion augmente et des bandes de diffraction relativement larges, souvent de

simples bombements, apparaissent sur les spectres (e.g., Carlson et Schwertmann, 1981 ; de Jong et al., 1987).

4.2.1.b. La spectroscopie infrarouge (IRTF)

Cette méthode d'investigation physique est notamment décrite par Fripiat (1982). Exposés à un rayonnement infrarouge, les minéraux sont sujets à des variations d'énergie interne discontinue. Celles-ci sont en partie liées à des changements de position relative des atomes à l'intérieur des réseaux cristallins (variation de l'énergie de vibration des liaisons inter-atomiques). Ces variations énergétiques s'effectuent par paliers et à chaque saut d'énergie ΔE correspond l'absorption d'une radiation infrarouge de fréquence ν et de longueur d'onde λ telle que $\Delta E = h \nu$ et $\lambda = c / \nu$; h étant la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

Les groupements d'atomes vibrent selon des modes qui leur sont propres et montrent dans les spectres infrarouges des bandes d'absorption diagnostiques. La lecture de ces spectres révèle donc des structures atomiques locales qui peuvent s'avérer typiques des constituants minéraux. Dans l'infrarouge moyen ($250 \text{ cm}^{-1} < 1/\lambda < 3800 \text{ cm}^{-1}$), deux groupes de bandes d'absorption, localisés de 250 à 1200 cm^{-1} et de 3500 à 3800 cm^{-1} , sont principalement dus à la vibration des liaisons chimiques minérales ; les bandes d'absorption intermédiaires de 1200 à 3500 cm^{-1} sont attribuables à des groupements organiques (e.g., Olivié-Lauquet et al., 2000). D'après la position des bandes d'absorption Si-O, il est possible d'apprécier le degré de polymérisation des phases silicatées (Launer, 1952 ; Plesko et al., 1992). Les bandes Si-O se déplacent, en effet, de 890 cm^{-1} pour les nésosilicates (degré de polymérisation nul : tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ isolés) à 1100 cm^{-1} pour les polymorphes de silice (haut degré de polymérisation : tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés les uns aux autres dans les trois directions de l'espace).

4.2.1.c. Les extractions chimiques sélectives

En complément de l'information qualitative apportée par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge, les extractions chimiques sélectives du fer, de l'aluminium et du silicium permettent d'estimer les quantités de minéraux amorphes présents dans les sols. Le fer, l'aluminium et le silicium liés à la matière organique (notés Fep , Alp et Sip) sont extraits des échantillons par traitement au pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) $0,1 \text{ M}$. La part de ces éléments associée à la fois à la matière organique et aux composés amorphes (i.e., Feo , Alo et Sio) est obtenue après réaction avec une solution d'oxalate d'ammonium ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$) $0,15 \text{ M}$

à pH 2. Les proportions massiques d'hydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite) et d'argile amorphe (allophane) peuvent alors être calculées à l'aide des formules suivantes :

$$\% \text{ ferrihydrite} = 1,7 (Fe_o - Fe_p)$$

(Childs et al., 1991 ; Childs, 1992 ; Dahlgren et al., 1997)

$$\% \text{ allophane} = \frac{100 Si_o}{23,4 - 5,1 \frac{Al_o - Al_p}{Si_o}}$$

proposée par Parfitt et Wilson (1985) et modifiée par Mizota et Van Reeuwijk (1989)

4.2.2. Résultats

Les résultats présentés ici concernent les fractions fines ($< 0,45 \mu\text{m}$) du profil CA9H. Les données d'extractions chimiques sélectives, obtenues dans la séquence de sol supérieure de ce profil (échantillons CA9H4 et CA9H5), sont indiquées tableau 4.1. Le spectre de diffraction X de l'échantillon CA9H3 (horizon II A₁) est reporté figure 4.5. Les spectres infrarouges de l'ensemble des horizons du profil sont représentés figure 4.6. Pour comparaison, des lapillis frais issus de l'éruption de 1982 du Mont Cameroun ont également été analysés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge.

4.2.2.a. Mise en évidence de minéraux secondaires amorphes

Le spectre de diffraction X des lapillis de 1982 (matériel de référence non altéré) montre une série de pics aigus d'intensité variable correspondant aux minéraux magmatiques primaires. Les réflexions les plus intenses sont axées sur $32^\circ 2\theta$, $34,5^\circ 2\theta$ et $41^\circ 2\theta$ (fig.4.5). Elles caractérisent respectivement le plagioclase, le clinopyroxène et la maghémite (pôle γ - Fe_2O_3 de la solution solide $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Ces pics se détachent d'un dôme large et symétrique, situé entre $20^\circ 2\theta$ et $44^\circ 2\theta$, assignable à la phase vitreuse.

Dans le spectre de l'échantillon de sol CA9H3, l'intensité des pics liés aux minéraux primaires diminue fortement. En outre, des petits bombements symptomatiques de la présence de constituants amorphes modifient le tracé des courbes de diffusion (fig.4.5). Le bombement centré sur $42^\circ 2\theta$ est attribuable à de la ferrihydrite (Carlson et Schwertmann, 1981). Les bandes de diffusion larges situées à $30^\circ 2\theta$ et $46^\circ 2\theta$ sont caractéristiques des alumino-silicates amorphes de type allophane (Wada, 1977). Nous notons l'absence de minéraux secondaires

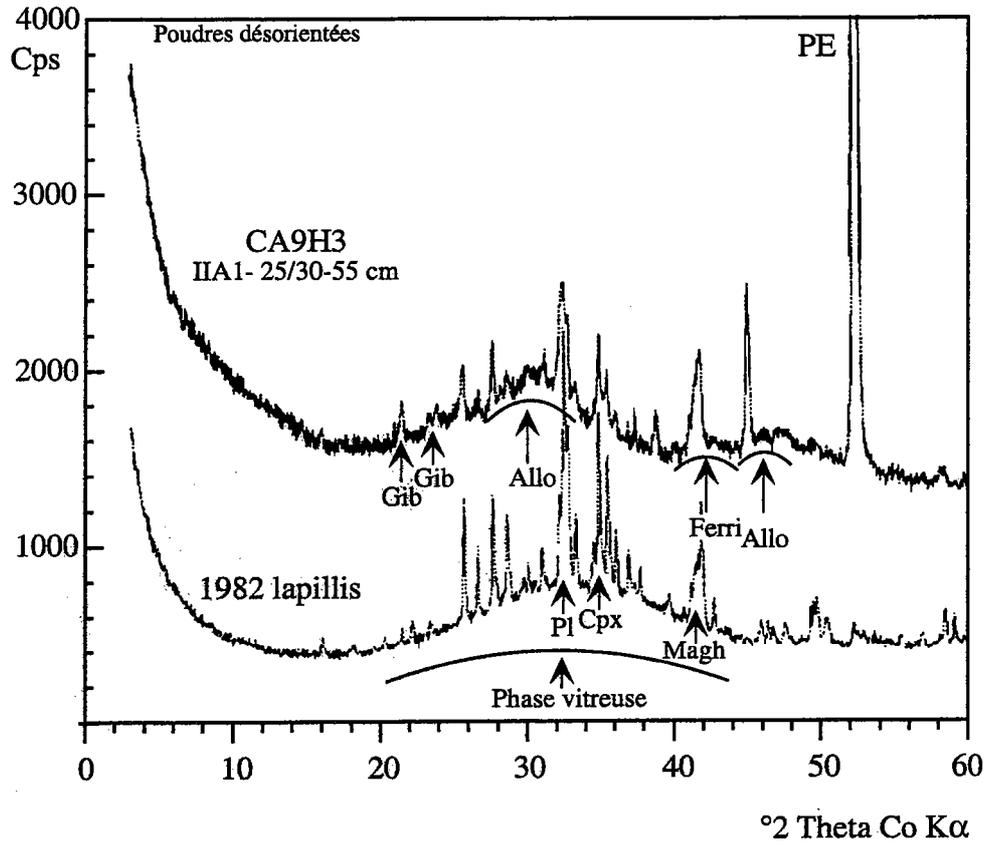


Fig.4.5 : Spectre de diffraction X obtenu sur la fraction fine ($< 0,2 \mu\text{m}$) de l'horizon II A1 du profil CA9H comparé à des lapillis frais (éruption de 1982). Allo : allophane, Ferri : ferrihydrite, Gib : gibbsite, Cpx : clinopyroxène, Pl : plagioclase, Magh : maghémite, PE : porte échantillon. Les lignes courbes indiquent des bombements liés aux composés amorphes. Adaptée d'après Gérard et al. (1999).

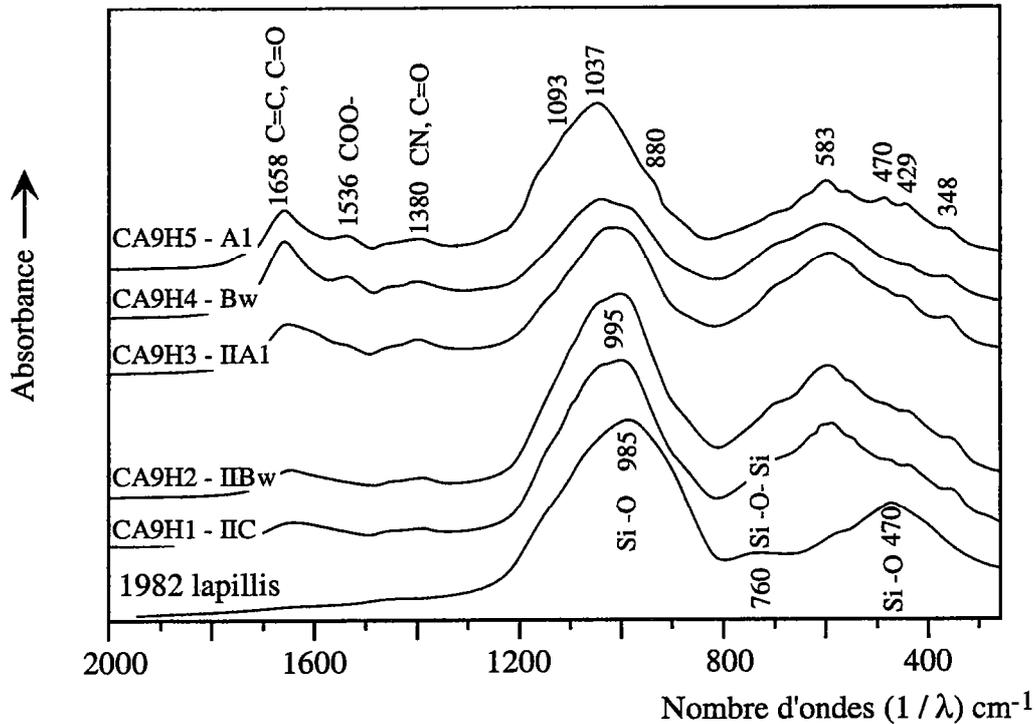


Fig.4.6 : Spectres infrarouges des fractions fines ($0,2 - 0,45 \mu\text{m}$) des horizons du profil CA9H comparés à des lapillis frais (éruption 1982). Adaptée d'après Gérard et al. (1999).

bien cristallisés à l'exception d'une quantité mineure de gibbsite (pics de faible intensité axés sur $21^{\circ}20$ et $24^{\circ}20$).

En spectroscopie infrarouge, les lapillis de 1982 montrent deux principaux domaines d'absorption localisés autour de 985 cm^{-1} et 470 cm^{-1} ainsi qu'un petit bombement vers 760 cm^{-1} (fig.4.6). Ces bandes d'absorption sont communes à tous les silicates possédant des atomes de silicium en position tétracoordonnée (Graetsch et al., 1994). Les bandes proches de 800 cm^{-1} et 470 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration des liaisons Si-O-Si (« stretching vibration mode ») et Si-O (« bending vibration mode »). La bande centrée sur 985 cm^{-1} est également liée à la vibration de la liaison Si-O (« stretching vibration mode »). Sa largeur témoigne de la contribution de plusieurs phases minérales. De fait, elle est vraisemblablement représentative de la superposition des bandes d'absorption du feldspath ($1/\lambda = 990 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ (Plesko et al., 1992)), du pyroxène ($1/\lambda = 970 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ (Plesko et al., 1992)) et de la phase vitreuse ($1/\lambda \approx 1100\text{ cm}^{-1}$ si le verre est essentiellement constitué de silice amorphe pure (Graetsch et al., 1994) ou $1/\lambda < 1100\text{ cm}^{-1}$ si le verre est alumineux).

Les spectres des fractions fines ($0,2 - 0,45\mu\text{m}$) des horizons du profil CA9H diffèrent très nettement du spectre des lapillis frais de 1982 (fig.4.6). Ils montrent dans une gamme allant de 1300 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} , des bandes d'absorption associées à la matière organique présente dans les échantillons. L'intensité de ces bandes augmente graduellement depuis la base vers le sommet du profil. Par ailleurs, d'autres bandes d'absorption, situées dans la gamme $300-1200\text{ cm}^{-1}$, sont similaires à celles observées pour les allophanes (cf. Farmer et al., 1979 ; Parfitt et Henmi, 1980 ; Gustafsson et al., 1999). Une comparaison avec les données de Parfitt et Henmi (1980) est proposée fig.4.7. Les pics reconnus dans les horizons du profil CA9H sont d'assez faible acuité. Ils se positionnent sur les valeurs diagnostiques suivantes :

- 348 cm^{-1} : bande visible dans tous les spectres du profil CA9H (fig.4.6), caractéristique d'allophanes avec une structure locale ordonnée de type imogolite (i.e., $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ (Cradwick et al., 1972).
- $429, 583\text{ cm}^{-1}$: bandes présentes dans l'ensemble des spectres (fig.4.6), semblables à celles reconnues dans les allophanes alumineuses (fig.4.7).
- 880 cm^{-1} : bande observée en présence d'eau adsorbée (Parfitt et Henmi, 1980), visible uniquement dans le spectre de l'échantillon CA9H5 (fig.4.6 et fig.4.7).
- $995, 1037, 1093\text{ cm}^{-1}$: valeurs d'absorption correspondant à des bandes Si-O. La bande à 995 cm^{-1} peut être attribuée à des argiles amorphes avec un degré de polymérisation

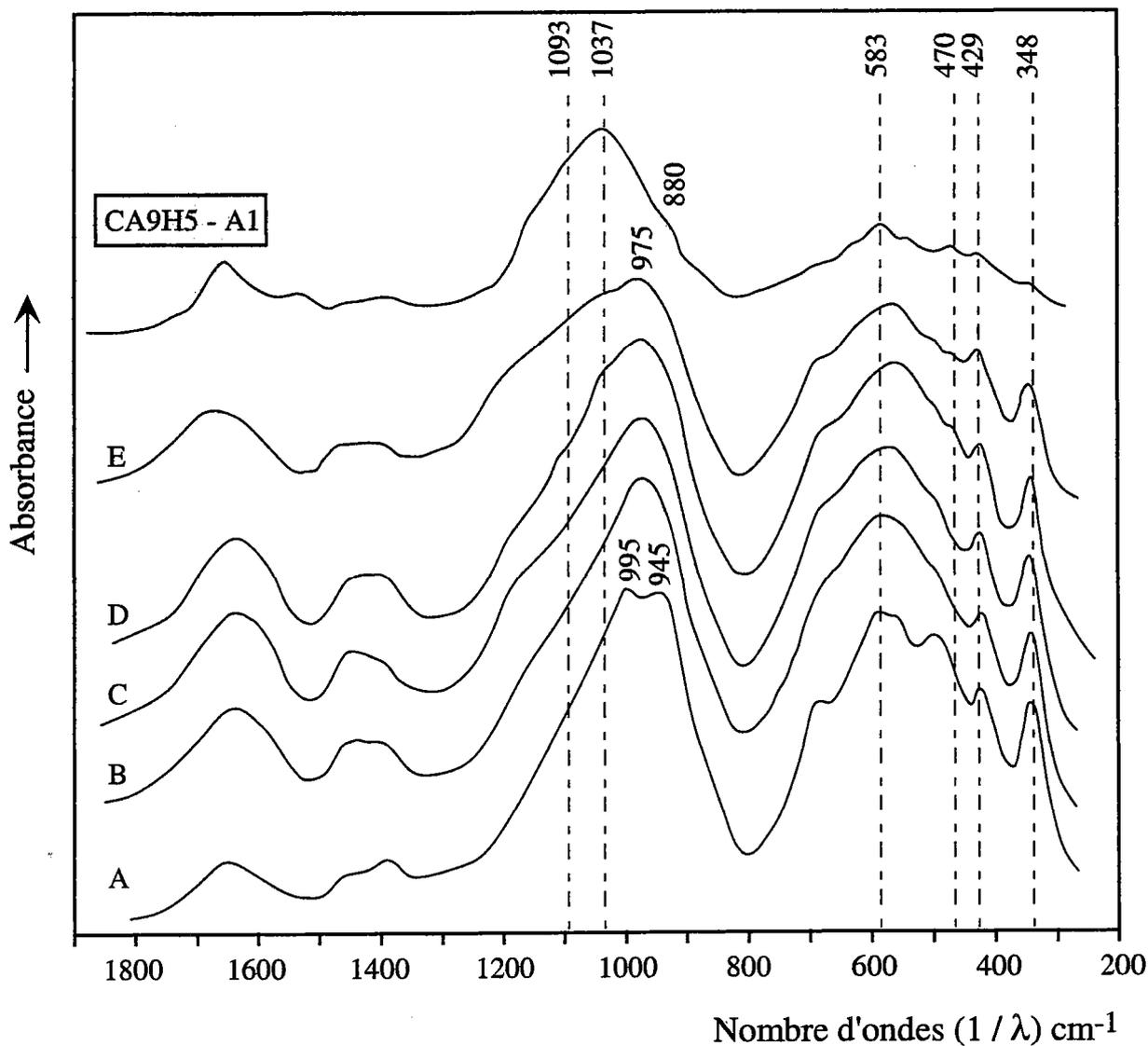


Fig.4.7 : Spectre infrarouge de la fraction fine (0,2 - 0,45 μm) de l'échantillon CA9H5 comparé aux spectres obtenus par Parfitt et Henmi (1980) sur des composés alumino-silicatés amorphes issus de sols volcaniques néo-zélandais. A = imogolite; B, C, D, E = allophanes avec une structure locale de type imogolite (appelés aussi "proto-imogolites"). L'échantillon D contient de petites quantités de chlorite et d'halloysite (bandes d'absorption à 470, 1037 et 1093 cm^{-1}).

relativement faible des tétraèdres de silicium (allophanes alumineuses). Dans la partie supérieure du profil, les bandes Si-O se déplacent vers des valeurs d'absorption plus élevées suggérant une évolution de la composition chimique des allophanes depuis un pôle alumineux vers un pôle siliceux (fig.4.6). Les bandes à 1037 cm^{-1} et 1093 cm^{-1} sont surtout apparentes dans le spectre de l'échantillon CA9H5 (fig.4.6 et fig.4.7) où, par ailleurs, nous remarquons l'émergence d'un petit pic bien distinct à 470 cm^{-1} . Ceci semble indiquer la présence d'une faible quantité d'halloysite (White, 1971).

En résumé, les analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge mettent en évidence un complexe d'altération dominé par des constituants amorphes. Il s'agit, d'une part, de silicates alumineux hydratés (allophanes) et, d'autre part, d'hydroxydes de fer amorphes (ferrihydrite). Les sols contiennent en outre des traces de gibbsite et d'halloysite ainsi qu'une quantité importante de minéraux hérités (plagioclase, clinopyroxène et maghémite).

Les composés allophaniques et la ferrihydrite se rencontrent dans de nombreux sols dérivant de roches volcaniques [aux Açores (Malucelli et al., 1999), en Amérique du Sud (Nieuwenhuys et al., 2000), en Nouvelle-Zélande (Parfitt et Henmi, 1980), à Hawaï (Wada et al., 1972), dans l'archipel des Samoa (Naidu et al., 1997)]. Ces produits amorphes, caractéristiques des altérations débutantes, sont généralement considérés comme les précurseurs, thermodynamiquement métastables, des phases secondaires cristallines (Tazaki et al., 1989 ; Kawano et Tomita, 1992 ; Kawano et al., 1993). Dans deux séries de sols jeunes du Mont Cameroun, Sieffermann et al. (1968) témoignent d'une évolution des allophanes vers de la gibbsite lorsque le milieu est fortement désaturé en cations et en silice ou vers un assemblage halloysite – métahalloysite si la désaturation est moins accentuée.

4.2.2.b. *Quantification des minéraux amorphes*

Les données d'extractions chimiques sélectives (tableau 4.1) permettent d'estimer les quantités d'allophanes et de ferrihydrite contenues dans les sols. Les calculs sont effectués en utilisant les équations présentées au chapitre 4.2.1.c et les résultats obtenus dans la séquence de sol supérieure du profil CA9H sont reportés dans le tableau 4.2.

| | Fraction extraite à l'oxalate d'ammonium (liée au minéraux amorphes et à la matière organique) | | | Fraction extraite au pyrophosphate de sodium (liée à la matière organique) | | |
|------------------------------------|--|---------|---------|---|---------|---------|
| | Sio (%) | Alo (%) | Feo (%) | Sip (%) | Alp (%) | Fep (%) |
| CA9H5 (Horizon A ₁) | 1,11 | 5,37 | 1,46 | 0,17 | 1,82 | 0,67 |
| CA9H4 (Horizon B _w) | 1,28 | 6,08 | 1,27 | 0,18 | 1,99 | 0,84 |

Tableau 4.1 : Dosages du silicium, de l'aluminium et du fer extraits à l'oxalate d'ammonium et au pyrophosphate de sodium. Les résultats sont donnés en proportion massique de l'échantillon sol total.

Avec un rapport Alp/Alo de 0,3, les échantillons se classent dans la catégorie des andosols allophaniques (Nanzyo et al., 1993). Ces sols se caractérisent par une grande abondance de composés allophaniques : 0,180 g/g dans l'horizon B_w (échantillon CA9H4), 0,157 g/g dans l'horizon A₁ (échantillon CA9H5). Les teneurs en ferrihydrite sont moindres : 0,0073 g/g dans l'horizon B_w, 0,0134 g/g dans l'horizon A₁. Dans les andosols allophaniques, l'aluminium et le fer libérés par l'altération entrent principalement dans la constitution des minéraux secondaires amorphes. Seules des quantités réduites de fer et d'aluminium sont complexées par la matière organique comme l'atteste la fraction chimique extraite au pyrophosphate de sodium (tableau 4.1).

En conséquence, la mobilité du fer et de l'aluminium dans les sols étudiés est essentiellement régie par la formation de ferrihydrite et d'argiles amorphes de type allophane. En outre, les minéraux amorphes possèdent une forte réactivité chimique qui découle de leur état cristallin désorganisé et de leur petite taille (grande surface spécifique). Ce sont notamment d'importants agents adsorbants de cations et d'anions dans les sols. Du fait de leur abondance dans les andosols étudiés, leur affinité particulière pour certaines espèces chimiques, en particulier les métaux traces (Van Der Weijden et al., 1976 ; Abd-Elfattah et Wada, 1981) et les phosphates (Theng et al., 1982), peut exercer un contrôle majeur sur les mobilités élémentaires au cours de l'altération.

| | Proportion massique d'allophane (%) | Proportion massique de ferrihydrite (%) |
|---------------------------------|--|--|
| CA9H5 (Horizon A ₁) | 15,7 | 1,34 |
| CA9H4 (Horizon B _w) | 18,0 | 0,73 |

Tableau 4.2 : Proportions massiques d'allophane et de ferrihydrite dans la séquence de sol supérieure du profil CA9H.

4.3. La matière organique des sols

Dans les sols étudiés, la matière organique se présente sous trois aspects :

- En premier lieu, sous une forme fraîche ou incomplètement décomposée. Les dépôts de lapillis constituent un matériau meuble, facilement pénétrable par les êtres vivants et en particulier par les racines des végétaux. De nombreux macro-débris organiques, essentiellement de fines radicelles, sont mélangés aux particules du sol dans les horizons A_1 de surface.
- En second lieu, sous la forme de substances humiques. Celles-ci sont issues de la dégradation de la matière organique morte. Elles donnent aux horizons A_1 leur couleur caractéristique brune à noire.
- Enfin, sous la forme de charbons (résidus de combustion des végétaux).

4.3.1. Teneurs en carbone et en azote

Les concentrations totales en carbone et en azote des échantillons ont été analysées par M. Gérard du Laboratoire des Formations Superficielles de l'I.R.D. de Bondy. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.3 et les figures 4.8.a, b et c.

Le carbone et l'azote sont, avec l'oxygène et l'hydrogène, les constituants majeurs de la matière organique des sols. La mesure de leurs teneurs respectives permet donc d'apprécier la quantité de matière organique présente dans les horizons. Dans les sols non cultivés à végétation permanente, la proportion massique de matière organique vaut approximativement deux fois la concentration en carbone (Duchaufour, 1991).

Les proportions de C et N dans les horizons varient respectivement de 0,65% à 14,62% et de 0,047% à 0,912% (tableau 4.3). Les teneurs en C sont légèrement supérieures à celles comprises entre 0,03% et 12,5% mentionnées par Wanatabe et al. (1998) dans des sols et des paléosols formés à partir de dépôts pyroclastiques au Japon.

L'examen des variations de teneurs en C et en N à l'intérieur des différents profils suscite les remarques suivantes :

- Le profil CA9JC : La distribution verticale du carbone et de l'azote est clairement influencée par le caractère polyphasé du profil. Ainsi, les teneurs en C et N présentent des pics successifs coïncidant avec les horizons A_1 actuel et enfouis (fig.4.8.a et tableau

4.3). Les autres horizons du profil, de type B/C, sont comparativement plus pauvres en matière organique.

- Le profil CA9VC : Des pics de concentrations en C et N sont mis en évidence dans le profil CA9VC (fig.4.8.b) sans que toutefois il y ait une réelle concordance avec les horizons A₁ (ou, à défaut, avec les horizons les plus superficiels dans une séquence de sol donnée).
- Le profil CA9H : Ce profil, plus mature que les précédents, montre un gradient continu des teneurs en C et N depuis la base vers le sommet (fig.4.8.c) ; le caractère polyphasé n'est plus apparent.

| Echantillons | C (%) | N (%) | C/N |
|--------------|-------|-------|-----|
| CA9H5 | 14,62 | 0,912 | 16 |
| CA9H4 | 12,41 | 0,847 | 15 |
| CA9H3 | 10,11 | 0,800 | 13 |
| CA9H2 | 7,17 | 0,580 | 12 |
| CA9H1 | 1,89 | 0,148 | 13 |
| CA9VC7 | 3,06 | 0,563 | 5 |
| CA9VC6 | 2,78 | 0,309 | 9 |
| CA9VC5 | 9,40 | 0,886 | 11 |
| CA9VC4 | 3,26 | 0,271 | 12 |
| CA9VC3 | 7,52 | 0,811 | 9 |
| CA9VC2 | 0,65 | 0,047 | 14 |
| CA9VC1 | 4,50 | 0,306 | 15 |
| CA9JC6 | 10,40 | 0,660 | 16 |
| CA9JC5 | 1,73 | 0,128 | 14 |
| CA9JC4 | 5,71 | 0,389 | 15 |
| CA9JC3 | 2,07 | 0,204 | 10 |
| CA9JC2 | 5,69 | 0,608 | 9 |
| CA9JC1 | 1,90 | 0,175 | 11 |

Tableau 4.3 : Teneurs en carbone et en azote des échantillons. Le rapport C/N correspondant est indiqué. Les horizons organo-minéraux A₁ sont figurés en grisé.

PROFIL CA9JC

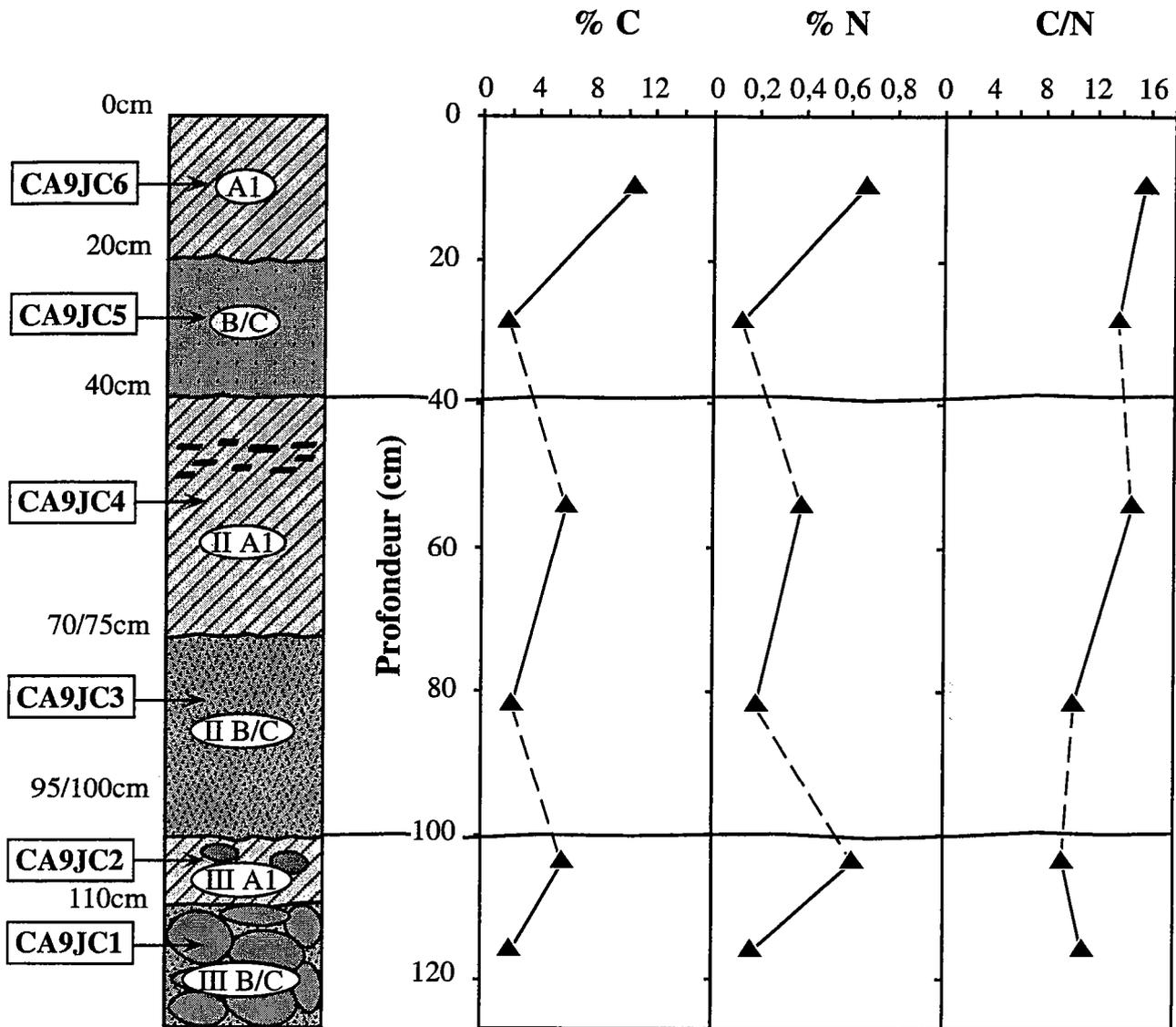


Fig.4.8.a : Variation des teneurs en carbone et en azote total et du rapport C/N avec la profondeur dans le profil CA9JC.

PROFIL CA9VC

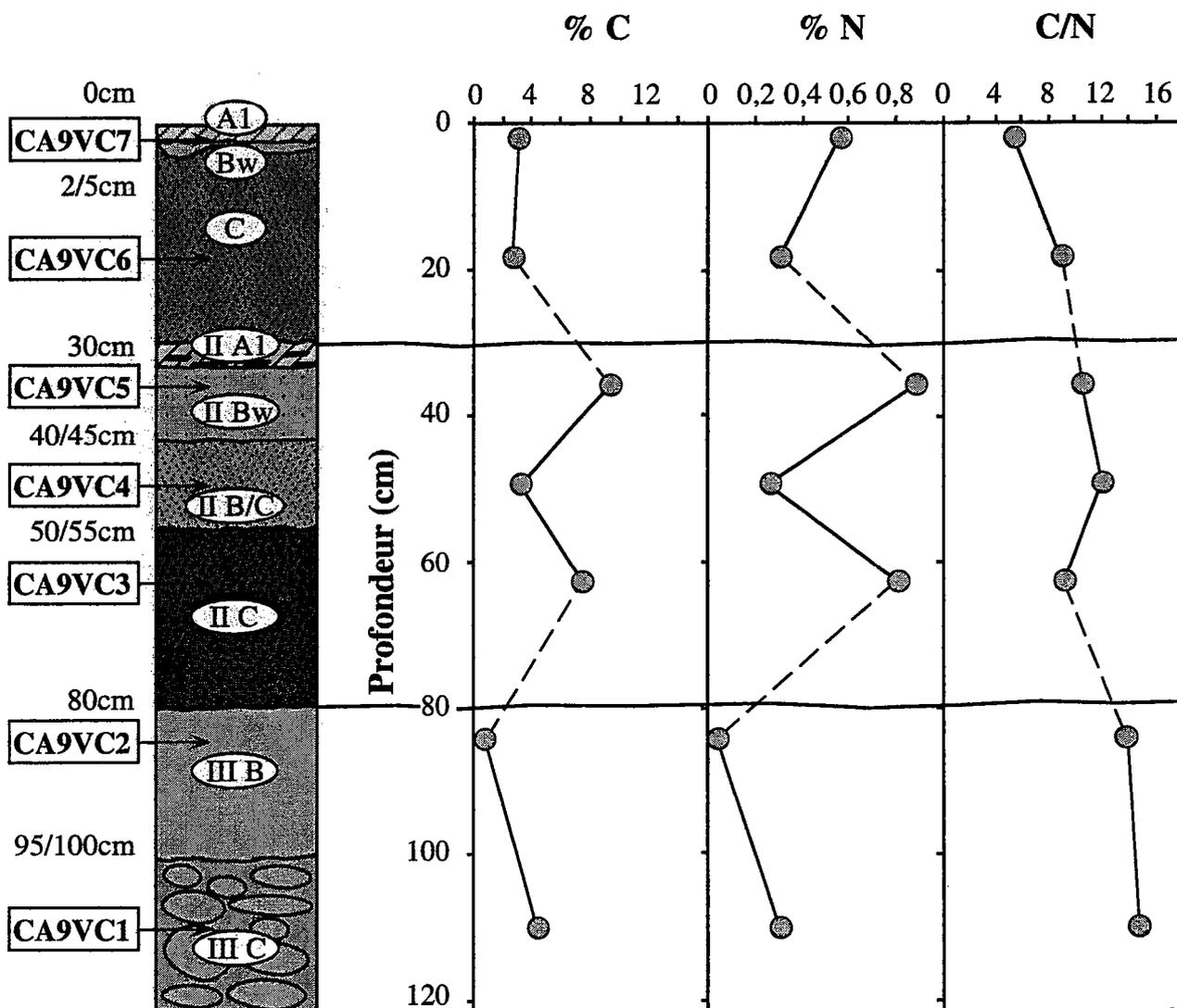


Fig.4.8.b : Variation des teneurs en carbone et en azote total et du rapport C/N avec la profondeur dans le profil CA9VC.

PROFIL CA9H

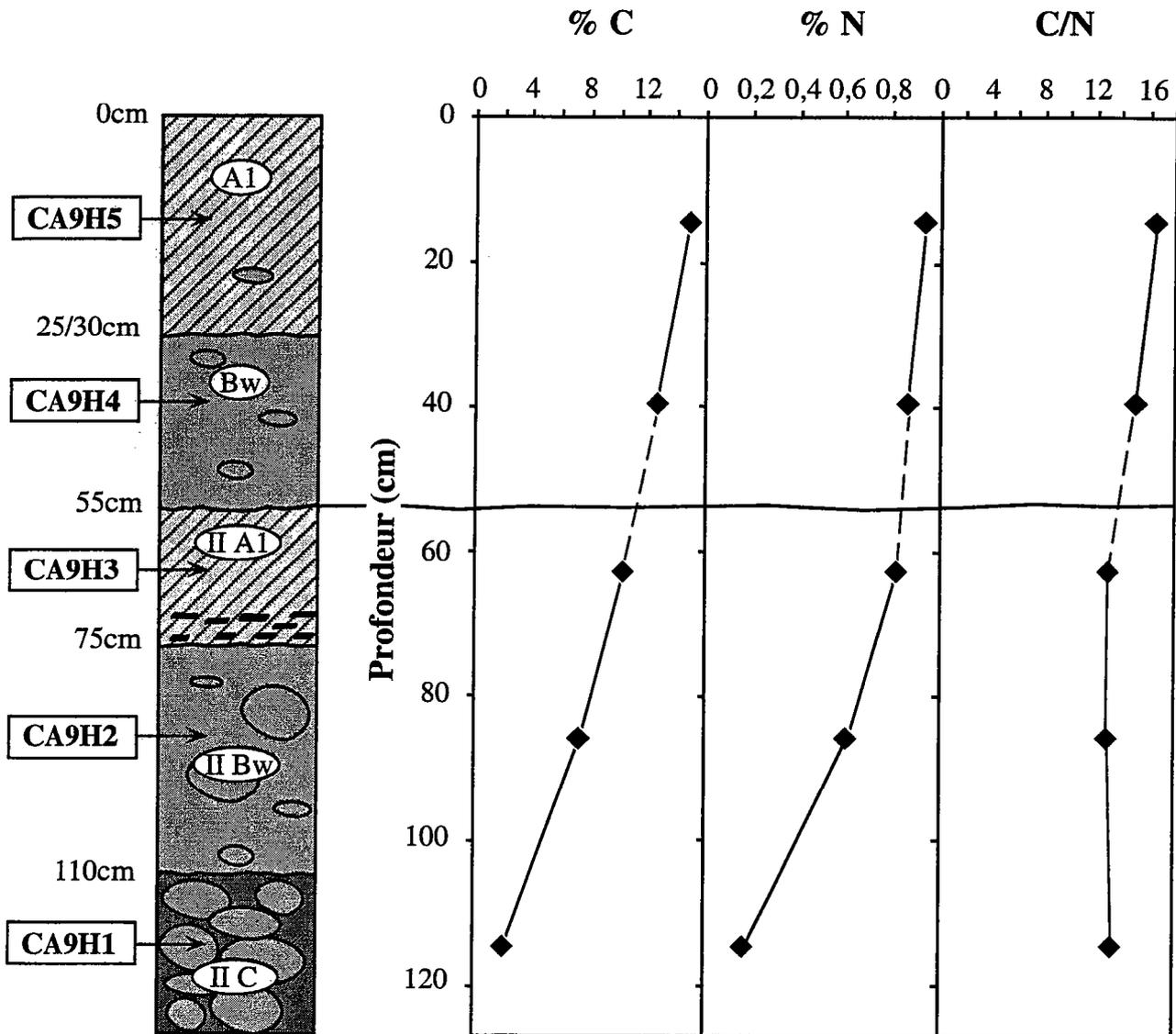


Fig.4.8.c : Variation des teneurs en carbone et en azote total et du rapport C/N avec la profondeur dans le profil CA9H.

Les concentrations les plus élevées en C et en N sont observées dans les horizons A_1 situés à la surface des profils CA9JC et CA9H (fig.4.8.a et c). Elles sont le reflet de plusieurs facteurs concourants : une forte productivité biologique primaire, une matière organique facilement dégradable et une activité intense des micro-organismes décomposeurs. Le carbone et l'azote s'accumulent alors dans les sols par le biais des substances humiques. Le stockage de ces deux éléments est aussi, pour partie, tributaire de l'abondance des phases aluminosilicatés amorphes (allophanes) dans les horizons. En effet, la stabilisation de la matière organique dans les andosols est principalement assurée par la formation de complexes argilo-humiques associant les allophanes et les molécules organiques de l'humus (Mizota et Van Reeuwijk, 1989). Les rapports C/N dans les horizons A_1 des profils CA9H et CA9JC varient entre 9 et 16. Ils sont proches des rapports C/N compris entre 10 et 15 caractérisant les humus actifs ou mull (Chamayou et Legros, 1989).

L'horizon A_1 situé à la surface du profil CA9VC est relativement pauvre en matière organique et présente un rapport C/N égal à 5 (tableau 4.3). Un tel rapport, nettement inférieur à ceux des humus de type mull, est généralement interprété comme un stockage d'azote dans le sol (Batjes et Dijkshoorn, 1999). Ce stockage peut intervenir au cours de la phase de décomposition initiale de la matière organique durant laquelle le carbone est intensément minéralisé en CO_2 alors que l'azote se réorganise sans quitter le milieu (Duchaufour, 1991). Cette phase de décomposition initiale est d'autant plus longue que la litière est difficilement décomposable. Sa durée, couplée à l'apport continu de débris végétaux peu biodégradables en surface, peut contribuer au maintien d'un rapport C/N faible dans les niveaux humifères. L'horizon organo-minéral A_1 situé au sommet du profil CA9VC se caractérise donc par : (i) une faible épaisseur (fig.4.3.b), (ii) une faible teneur en matière organique et (iii) des constituants organiques à un stade de décomposition peu avancé. Ces caractéristiques sont vraisemblablement dictées par la nature du couvert végétal. La végétation arborée recouvrant le profil CA9VC fournit une matière organique probablement plus riche en lignine et moins fermentescible que les graminées recouvrant les profils CA9JC et CA9H. Dès lors, le métabolisme des micro-organismes du sol est ralenti et l'humification limitée.

4.3.2. Nature des substances humiques

Sous l'action des micro-organismes du sol, la matière organique de la litière se décompose, dans sa majeure partie, en CO_2 , NH_3 , H_2O , PO_4^{3-} , K^+ , Ca^+ , etc... Cette transformation de la matière organique en ses composantes correspond au processus de minéralisation primaire.

Par ailleurs, se forment à partir de la matière organique ou par réorganisation de ses différents produits de décomposition, de nouvelles substances organiques propres au sol : les substances humiques (processus d'humification). Elles-mêmes sont susceptibles d'être, a posteriori, dégradées et minéralisées (processus de minéralisation secondaire).

Parmi les substances humiques, il convient de distinguer par ordre de solubilité décroissante et pour un degré de polymérisation croissant : les acides fulviques, les acides humiques et les humines. Ces molécules se composent de plusieurs noyaux aromatiques, notés Ar (cycles benzéniques), reliés par des ponts -O- et -N-. Elles sont porteuses de charges négatives en surface qui résultent de la déprotonation de groupes fonctionnels carboxyle -COOH ou phénol Ar-OH (Perdue et al., 1984 ; Perdue, 1985 ; Stevenson, 1985). Leur acidité est neutralisée par réaction avec des bases $M(OH)_n$, où M représente un élément métallique à l'état d'oxydation +n. Au cours de ces réactions acide-base, les substances humiques peuvent : (i) stocker des quantités équivalentes d'ions métalliques par complexation et/ou chélation (ii) les échanger avec d'autres cations (par exemple des ions ammonium NH_4^+) ou (iii) réguler l'activité d'ions métalliques libres (Dzombak et al., 1986 ; Dobbs et al., 1989 ; Tipping et Hurley, 1992 ; Bartschat et al., 1992). Par ailleurs, la surface des substances humiques possède des propriétés adsorbantes vis-à-vis des éléments réactifs et des composés hydrophobes (corps gras). De plus, les particules de l'humus peuvent elles-mêmes s'adsorber sur des surfaces inorganiques entraînant la formation de complexes organo-minéraux (Sigg et al., 1992).

Dans les cycles biogéochimiques et notamment les cycles du carbone et de l'azote, les molécules organiques sont des réducteurs (donneurs d'électrons) importants. Leur oxydation en CO_2 via les divers processus d'oxydo-réduction (e.g., la respiration, la dénitrification ou encore la fermentation alcoolique) conduit à la formation d'acide carbonique H_2CO_3 , lequel se dissocie partiellement en ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et en protons H^+ (Berner et Berner, 1987 ; Sigg et al., 1992).

Parce qu'elles acidifient le milieu, les substances humiques sont des agents majeurs de l'altération des roches. Elles libèrent des protons H^+ qui se substituent aux cations à la surface des minéraux primaires déstructurant ainsi leur réseau cristallin. En outre, elles facilitent par complexation ou chélation la mobilisation d'éléments chimiques peu solubles comme le fer ou l'aluminium.

Sieffermann (1973) a analysé la composition de la matière organique dans un andosol du Mont Cameroun développé sur des roches pyroclastiques (tableau 4.4). Comme dans l'ensemble des sols équatoriaux, les acides fulviques occupent une part prépondérante, bien supérieure à celle des acides humiques et équivalente à celle des humines. Or, les groupes carboxyle et phénol sont deux à trois fois plus nombreux dans les acides fulviques que dans les acides humiques et les humines (Schnitzer et Khan, 1979). Par conséquent, cette abondance d'acides fulviques détermine une forte capacité d'échange cationique et peut influencer de façon importante sur les bilans chimiques en éléments majeurs et traces dans les sols. La mobilité des éléments métalliques appariés à la matière organique sera ainsi fonction de la stabilité et de la solubilité des complexes organo-métalliques formés.

| Composants organiques | TKO 31 | TKO 32 |
|--|--------|--------|
| Acides fulviques | 41,0 | 33,0 |
| Acides humiques | 11,7 | 14,2 |
| Humines | 42,5 | 32,0 |
| Autres (acides hématomélaniques) | 2,0 | 2,0 |
| Matière organique végétale peu transformée | 2,5 | 18,5 |

Tableau 4.4 : Composition de la matière organique dans un andosol du Mont Cameroun, en % de la matière organique totale (Sieffermann, 1973).

4.3.3. Les charbons : datations ^{14}C et signification des âges obtenus

Des datations ^{14}C ont été entreprises sur les fragments de charbons présents dans les horizons II A₁ des trois profils de sol. Ce travail a été réalisé sous la direction de M. Gérard dans l'équipe « Formations Superficielles » de l'I.R.D. de Bondy.

La méthode de datation ^{14}C repose sur la désintégration progressive du ^{14}C dans les tissus des plantes et des animaux morts. Initialement, le ^{14}C , au sein des organismes vivants, est maintenu à un niveau de concentration constant en équilibre avec le rapport $^{14}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ de l'atmosphère. A la mort du végétal ou de l'animal, les échanges avec le milieu extérieur cessent et l'activité du ^{14}C décroît exponentiellement en fonction du temps avec une demi-vie de 5730 ans (fig.4.9).

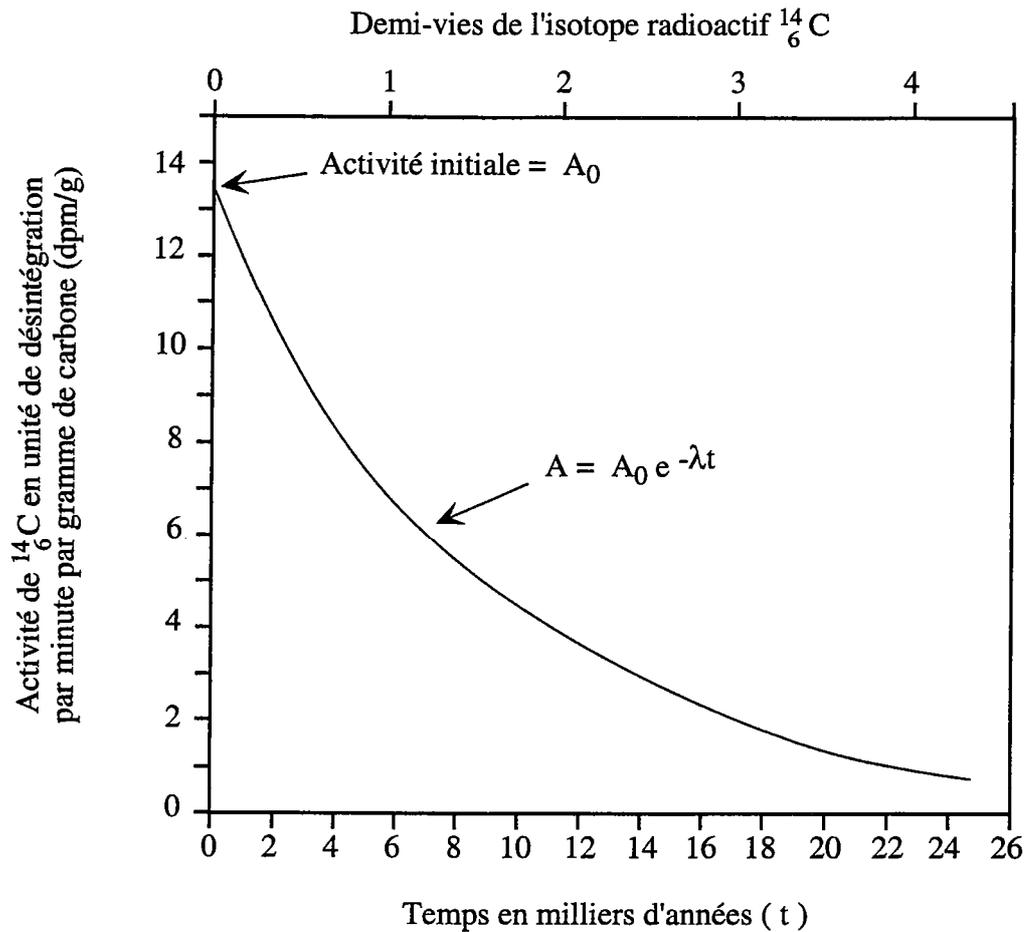


Fig.4.9 : Courbe de désintégration radioactive du ^{14}C . L'activité initiale A_0 est en équilibre avec l'atmosphère (valeur actuelle : $A_0 = 13,56 \pm 0,07$ dpm/g). La constante de désintégration λ vaut $1,209 \cdot 10^{-4} \text{ an}^{-1}$. Adaptée d'après Faure (1986).

| | Datation ^{14}C (B.P.) |
|---|---------------------------------|
| Profil CA9JC Horizon II A1 entre 40 et 75 cm de profondeur | 810 ± 60 ans |
| Profil CA9VC Horizon II A1 entre 30 et 35 cm de profondeur | 1395 ± 100 ans |
| Profil CA9H Horizon II A1 entre 55 et 75 cm de profondeur | 4530 ± 80 ans |

Tableau 4.5 : Ages obtenus par la méthode de datation ^{14}C sur les charbons des horizons II A1 des trois profils de sol.

Les âges obtenus sont indiqués dans le tableau 4.5. Ils sont exprimés en années B.P. (Before Present). Des corrections ont été appliquées afin de prendre en compte les variations séculaires de teneur en ^{14}C dans l'atmosphère (cf. Suess, 1965 ; Stuiver et al., 1998). Les datations ^{14}C sur les charbons permettent d'évaluer le laps de temps écoulé entre l'instant présent et l'événement ayant provoqué la combustion des végétaux (à condition que cette combustion ne soit pas post-mortem). Dans un cas idéal, l'événement correspondrait au dépôt des lapillis de la séquence de sol supérieure, recouvrant les horizons II A₁ à charbons. Cependant, les charbons au sein de ces horizons ne sont pas véritablement positionnés en sommet de couche mais occupent plutôt une position intermédiaire ou basale (fig.4.3.a, b et c). Dès lors, il est possible que la calcination des plantes se soit produite avant le dépôt des lapillis sommitaux, à la faveur d'un feu de brousse. Par conséquent, il convient de rester prudent sur l'interprétation des résultats obtenus. Ceux-ci permettent toutefois d'établir que les séquences de sol supérieures des profils CA9H, CA9VC et CA9JC ont des âges respectivement \leq à 4530 ± 80 ans, 1395 ± 100 ans et 810 ± 60 ans. L'âge plus ancien des charbons du profil CA9H corrobore l'aspect plus évolué de ce profil en terme de transformation du matériel volcanique parental. En outre, il peut sembler logique d'obtenir un âge plus récent dans le profil CA9JC que dans le profil CA9VC étant donnée la différence de degré d'évolution de la végétation sur ces sols évoluant dans un même contexte environnemental (couvert végétal seulement herbacé sur CA9JC, déjà arboré sur CA9VC).

Les chapitres qui suivent sont consacrés à l'interprétation des analyses géochimiques effectuées sur les matériaux sols. Les données en éléments majeurs et en éléments traces ainsi que les rapports isotopiques du Sr, du Nd et du Pb sont présentés en Annexe A dans les tableaux A.1, A.2 et A.3.

CHAPITRE 5

INTENSITE DE L'ALTERATION DANS LES SOLS

Dans ce chapitre, nous commençons à examiner et interpréter les données géochimiques acquises sur les sols. Nous nous attacherons tout d'abord à estimer le degré d'altération des matériaux sols. La démarche consistera à comparer les abondances relatives en éléments majeurs dans les sols à celles prévalant dans des laves fraîches de référence. Nous discuterons ensuite de deux facteurs essentiels influant sur l'intensité de l'altération : la durée d'exposition des matériaux sols en surface et les conditions de drainage.



Chapitre 5 - Intensité de l'altération dans les sols

5.1. Définition de l'index chimique d'altération ou C.I.A.

L'index chimique d'altération ou C.I.A. (Chemical Index of Alteration) permet de quantifier le degré d'altération des échantillons. Ce paramètre, introduit par Nesbitt et Young (1982) s'exprime par le rapport molaire :

$$C.I.A. = \frac{Al_2 O_3}{(Al_2 O_3 + CaO^* + Na_2 O + K_2 O)} \times 100$$

avec CaO* : teneur en calcium de la fraction silicatée de la roche

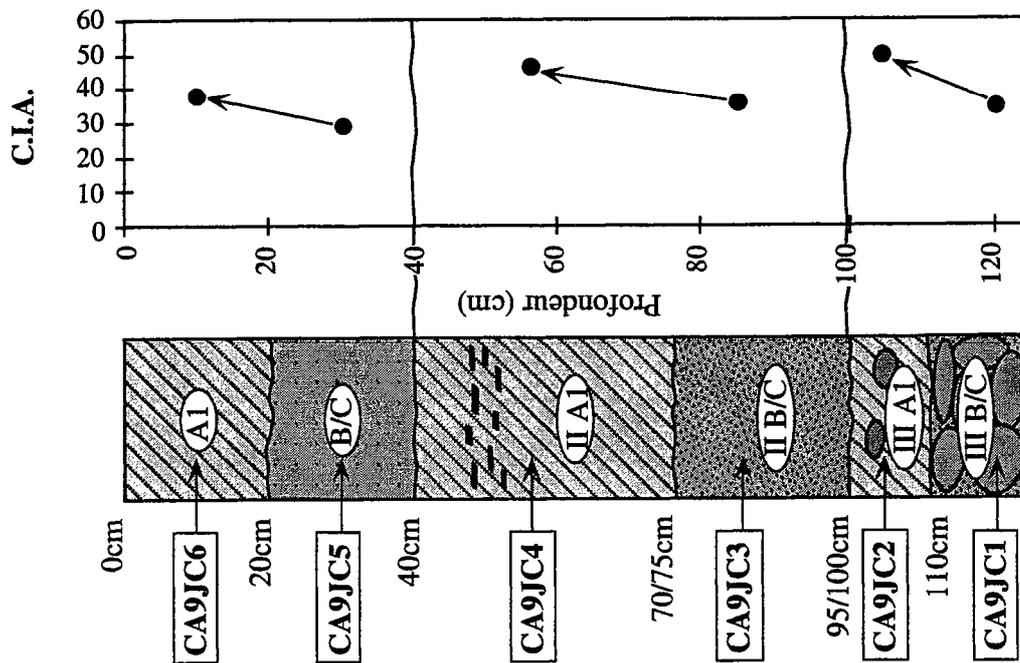
L'utilisation du C.I.A. comme indicateur du degré d'altération repose sur la mobilité différentielle des éléments au cours de l'altération. Ainsi, il est clairement établi que les alcalins et les alcalino-terreux, issus de l'hydrolyse des silicates, sont intensément lessivés des profils d'altération (e.g., Chesworth et al., 1981 ; Nesbitt et Wilson, 1992). Il en résulte un appauvrissement de la roche altérée en cations monovalents et divalents tels Na⁺, K⁺ et Ca²⁺. D'autres éléments, comme l'aluminium mais aussi le fer ou le titane, sont moins solubles et par conséquent moins mobiles. Ils ne sortent pas ou peu des systèmes d'altération où ils précipitent pour former des minéraux secondaires (argiles, oxydes et hydroxydes). Dès lors, la faible mobilité de l'aluminium comparée à la mobilité importante des alcalins et des alcalino-terreux entraîne une augmentation du C.I.A. pour des degrés d'altération croissants (Nesbitt et Young, 1982). A l'inverse, des rapports d'éléments peu mobiles tels Al/Fe ne sont en général que peu modifiés par l'altération (Chesworth et al., 1981). Les valeurs du C.I.A et du rapport Al/Fe dans les échantillons de sol sont reportés dans le tableau 5.1.

5.2. Variation du C.I.A. dans les profils de sol étudiés

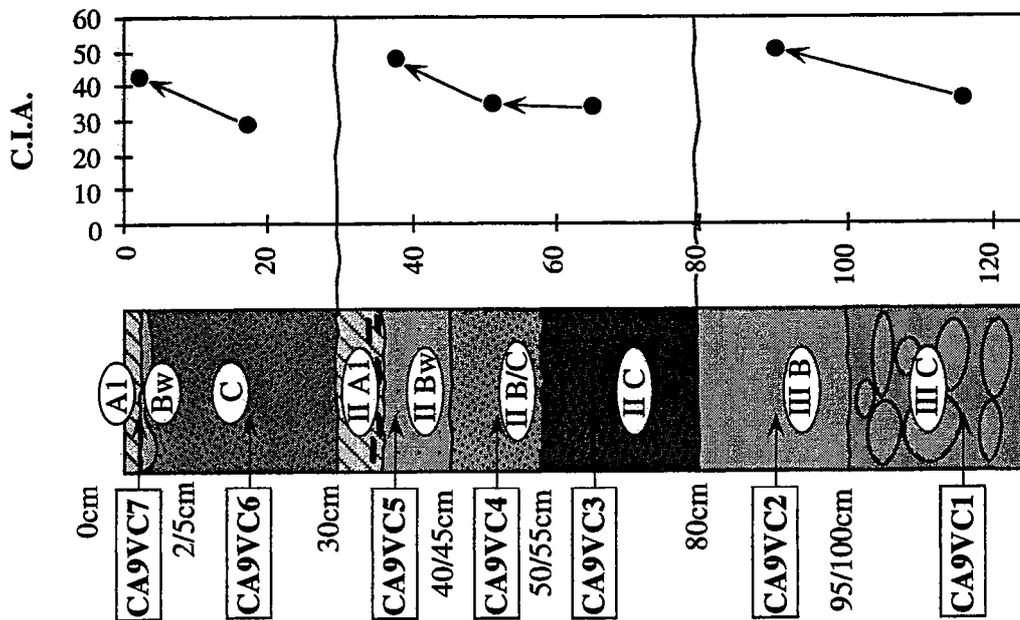
5.2.1. Cas des profils CA9JC et CA9VC

Le C.I.A. des échantillons des profils CA9JC et CA9VC présente, selon une dimension verticale, des variations qui témoignent du caractère polyphasé de ces deux profils (fig.5.1). Chaque augmentation du C.I.A. correspond à la formation d'un sol aux dépens des matériaux pyroclastiques avec mise en place d'un gradient d'altération entre les horizons internes de

PROFIL CA9JC



PROFIL CA9VC



PROFIL CA9H

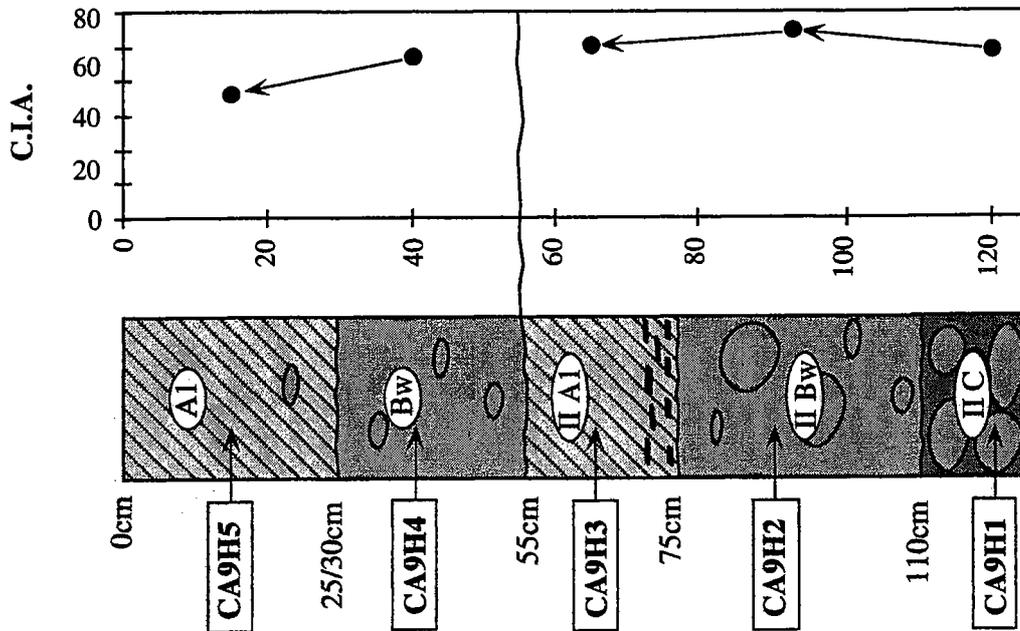


Fig.5.1 : Variations verticales de l'index chimique d'altération (C.I.A.) à l'intérieur des profils CA9JC, CA9VC et CA9H. Les flèches relient les échantillons appartenant à une même séquence de sol.

type C ou B/C et les horizons plus superficiels de type B_w ou A₁. Ces séquences de pédogenèse alternent avec des événements éruptifs qui apportent des laves basaltiques fraîches en surface. La transition entre les séquences de sol se marque alors par une diminution du C.I.A. (fig.5.1). Par ailleurs, la perte au feu des échantillons qui croît avec la proportion de phases minérales hydratées et de matière organique varie de façon concordante avec le C.I.A. dans les séquences de sol (fig.5.2).

| | | Echantillons | C.I.A. | Al/Fe (rapport massique) |
|-----------------|----------------------------------|--------------|--------|-----------------------------|
| PROFIL CA9JC | Séquence de sol supérieure | CA9JC6 | 37,3 | 0,78 |
| | | CA9JC5 | 28,6 | 0,67 |
| | Séquence de sol intermédiaire | CA9JC4 | 45,7 | 0,87 |
| | | CA9JC3 | 35,1 | 0,76 |
| | Séquence de sol inférieure | CA9JC2 | 49,0 | 0,87 |
| | | CA9JC1 | 34,5 | 0,83 |
| PROFIL CA9VC | Séquence de sol supérieure | CA9VC7 | 42,3 | 0,83 |
| | | CA9VC6 | 28,6 | 0,70 |
| | Séquence de sol intermédiaire | CA9VC5 | 47,9 | 0,87 |
| | | CA9VC4 | 34,7 | 0,73 |
| | | CA9VC3 | 33,5 | 0,75 |
| | Séquence de sol inférieure | CA9VC2 | 50,7 | 0,83 |
| CA9VC1 | | 35,6 | 0,84 | |
| PROFIL CA9H | Séquence de sol supérieure | CA9H5 | 47,7 | 0,87 |
| | | CA9H4 | 62,9 | 0,96 |
| | Séquence de sol inférieure | CA9H3 | 66,2 | 0,96 |
| | | CA9H2 | 72,5 | 0,99 |
| | | CA9H1 | 64,2 | 1,10 |

Tableau 5.1 : Valeurs de l'index chimique d'altération (C.I.A.) et du rapport Al/Fe dans les échantillons. Le calcul est détaillé en Annexe B.1.

5.2.2. Cas du profil CA9H

Les variations du C.I.A. dans le profil CA9H ne suivent pas la même logique que dans les deux profils précédents. Dans la séquence de sol sommitale et dans la partie supérieure de la

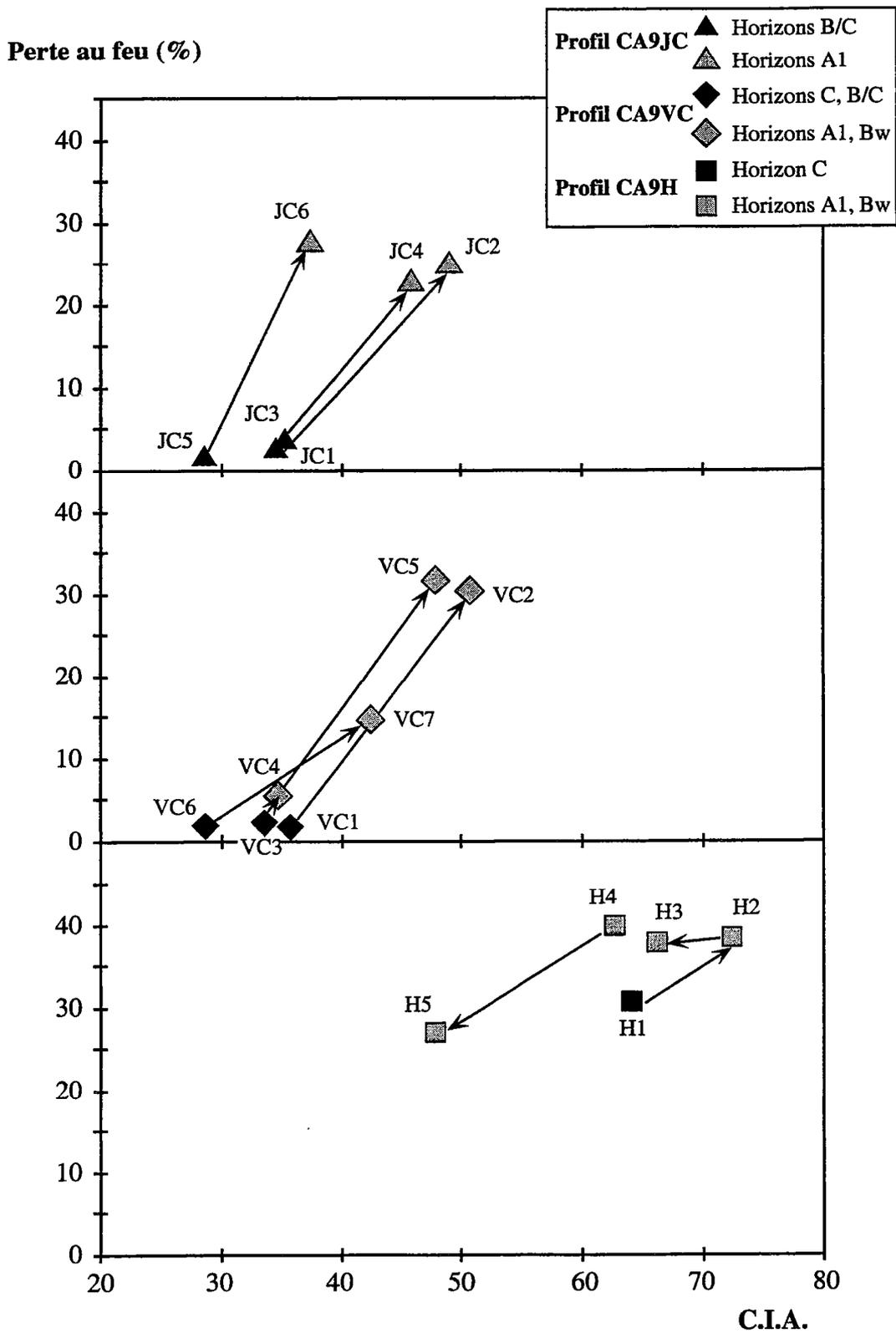


Fig.5.2 : Variations conjuguées de l'index chimique d'altération (C.I.A.) et de la perte au feu, exprimée en %, dans les séquences de sol des profils CA9JC, CA9VC et CA9H. Les flèches relient les échantillons appartenant à une même séquence de sol.

séquence de sol basale, les gradients d'altération sont inversés (fig.5.1) ; les horizons A₁ et II A₁ (échantillons CA9H5 et CA9H3) présente un C.I.A. et une perte au feu plus faibles que les horizons de type B_w (échantillons CA9H4 et CA9H2) qu'ils surmontent (fig.5.2).

Un apport de laves basaltiques peu altérées dans les horizons A₁ du profil CA9H, au moment où ceux-ci se trouvent en surface, serait à même d'expliquer la diminution conjointe du C.I.A. et de la perte au feu dans les échantillons CA9H3 et CA9H5. Cet apport pourrait se faire soit sous forme de poussières volcaniques générées par l'activité continue du Mont Cameroun, soit par le biais de phénomènes de solifluxion. En effet, comme nous l'avons mentionné au chapitre 4.1.1, la zone de savane où a été échantillonné le profil CA9H se situe sur un versant fortement escarpé du Mont Cameroun (fig.4.1). Dans un tel contexte, nous pouvons envisager l'existence de glissements de terrain qui entraîneraient des matériaux d'amont en aval. L'hypothèse d'un ajout de laves fraîches dans les horizons A₁ du profil CA9H devra être confirmée par les autres données géochimiques, notamment isotopiques.

5.3. Caractérisation de la roche mère non altérée

Evaluer le degré d'altération des échantillons à l'aide de leur C.I.A. n'a de sens que si l'on connaît la valeur initiale de ce paramètre dans la roche non altérée. Dans le tableau 5.2 sont reportées les valeurs du C.I.A. dans divers types de laves fraîches du Mont Cameroun. Ces roches sont autant de substrats possibles à partir desquels les sols étudiés ont pu se développer. Leur C.I.A. varie et il est d'autant plus élevé que la lave est différenciée au point de vue magmatique (tableau 5.2).

| | Nature de la lave (roche fraîche) | C.I.A. | Al/Fe (massique) |
|---|--------------------------------------|------------------|---------------------|
| ↓ Différenciation croissante ↓ | Picrite (n = 9) | 28 < C.I.A. < 34 | 0,59 < Al/Fe < 0,79 |
| | Basalte alcalin (n = 21) | 31 < C.I.A. < 40 | 0,72 < Al/Fe < 1,00 |
| | Hawaïite (n = 13) | 36 < C.I.A. < 41 | 0,97 < Al/Fe < 1,23 |
| | Mugearite (n = 3) | 37 < C.I.A. < 43 | 1,33 < Al/Fe < 1,45 |

Tableau 5.2 : Valeurs du C.I.A. et du rapport Al/Fe dans des laves non altérées du Mont Cameroun. Données de Déruelle et al. (1987) et Bulourde et al. (soumis). Le calcul est détaillé en Annexe B.2.

Nous voyons bien, à titre d'exemple, qu'un C.I.A. de 41 dans un échantillon n'a aucune signification en soi. Il peut aussi bien correspondre à une mugearite saine qu'à une picrite altérée. Par conséquent, il est indispensable pour chaque séquence de sol de connaître la nature de la roche parentale afin de juger du degré d'altération des matériaux.

Le rapport Al/Fe des échantillons doit nous permettre d'accéder à cette information. En effet, il possède l'avantage :

- ✦ d'être variable d'un type de lave fraîche à l'autre (tableau 5.2)
- ✦ de demeurer quasiment constant au cours des processus d'altération (Chesworth et al., 1981).

La rétention du fer et de l'aluminium dans les sols étudiés est favorisée par leur incorporation dans les composés amorphes (allophane et ferrihydrite). En outre, les phénomènes d'adsorption et de complexation avec des macro-molécules organiques insolubles (humines, acides humiques) contribuent aussi à leur maintien in situ. Du fait de cette mobilité réduite, les abondances relatives en fer et en aluminium apparaissent assez bien préservées entre échantillons appartenant à une même séquence de sol (fig.5.3). La tendance générale montre toutefois une légère hausse du rapport Al/Fe pour des degrés d'altération croissants. Ceci pourrait être dû à une faible mobilité du fer ou bien à un apport dans les sols de matériaux allochtones (poussières continentales) possédant des rapports Al/Fe plus élevés que la lave d'origine.

Les horizons de type C et B/C des profils CA9JC et CA9VC montrent des rapports Al/Fe et des C.I.A. comparables à des valeurs de roches saines (fig.5.3). Il semblerait donc que les teneurs relatives en éléments majeurs dans ces horizons n'aient pas beaucoup été modifiées par l'altération. Néanmoins, il reste à définir la position des roches mères des séquences de sol à l'intérieur du diagramme Al/Fe vs. C.I.A.. Pour se faire, nous partons du principe que (i) les roches mères possèdent des teneurs en éléments mobiles (Na, K, Ca, Mg) supérieures à celles mesurées dans l'horizon interne de chaque séquence et que (ii) les roches saines analysées par Déruelle et al. (1987) et Bulourde et al. (soumis) constituent un ensemble de roches mères potentielles. Pour chacune des séquences de sol, un tri est ainsi réalisé parmi les roches saines ; Celles-ci devant remplir les conditions suivantes :

- ✦ D'abord, posséder des concentrations en Na et K plus élevées que l'horizon interne.
- ✦ Ensuite, parmi les roches vérifiant cette première condition, sont sélectionnées celles présentant une teneur en Ca plus grande que l'horizon interne.
- ✦ Enfin, ne sont retenues que les roches ayant une teneur en Mg supérieure à celle mesurée dans l'horizon interne.

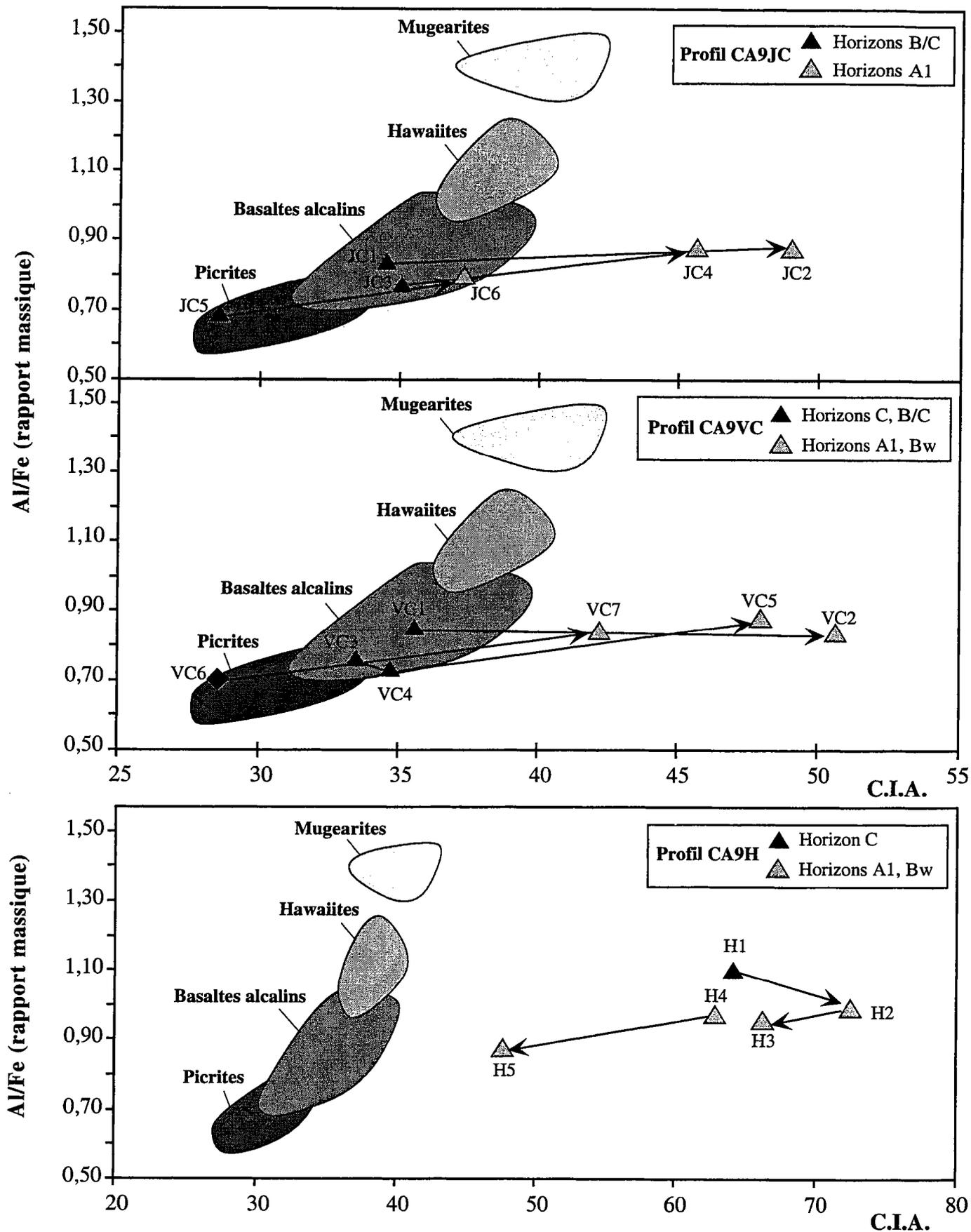


Fig.5.3 : Diagrammes montrant l'évolution du rapport Al/Fe en fonction de l'index chimique d'altération (C.I.A.) dans les sols. Sont reportées pour comparaison des roches fraîches du Mont Cameroun (données de Déruelle et al. (1987) et Bulourde et al. (soumis)). Les flèches relient les échantillons appartenant à une même séquence de sol.

Ce raisonnement, appliqué aux séquences de sol des profils CA9VC et CA9JC, donne les résultats suivants :

- Séquence de sol CA9JC1-CA9JC2 : La plupart des roches saines possède des concentrations en Na et K plus élevées que l'horizon interne CA9JC1 (fig.5.4.a). Toutefois, une seule de ces roches est plus riche en Ca que CA9JC1. Bien que sa teneur en Mg soit légèrement inférieure à celle mesurée dans CA9JC1, nous considérons qu'il s'agit de la roche saine présentant le plus d'affinité avec la roche mère de la séquence de sol CA9JC1-CA9JC2. En conséquence, nous situons la roche mère à proximité de cette roche saine (fig.5.4.a).
- Séquence de sol CA9JC3-CA9JC4 : Seules deux roches saines, de nature picritique, montrent des concentrations en Na, K, Ca et Mg plus élevées que l'horizon interne CA9JC3 (fig.5.4.a). La séquence de sol CA9JC3-CA9JC4 serait donc issu d'un matériel parental picritique. Le positionnement de la roche mère dans le domaine des picrites est conforté par le fait que l'horizon interne CA9JC3 se situe lui-même dans une gamme de composition picritique en Mg et Ni (fig.5.5).
- Séquence de sol CA9JC5-CA9JC6 : Il n'existe aucune roche saine qui soit à la fois plus riche en Na et K que CA9JC5 et dont les concentrations en Ca et Mg excèdent celles mesurées dans CA9JC5. La roche mère de la séquence de sol CA9JC5-CA9JC6 n'a donc vraisemblablement pas d'équivalent parmi les roches saines analysées. Afin de déterminer quelles roches saines s'en rapprochent le plus, nous choisissons de prendre en considération, parmi les laves fraîches plus riches en Na et K que CA9JC5, celles possédant des teneurs en CaO > 12% et en MgO > 10%. Le choix de ces seuils de concentrations permet de rester assez proches des valeurs mesurées dans CA9JC5 (i.e., CaO = 13,3% et MgO = 11,7%). Deux roches saines picritiques apparaissent alors comme solutions possibles dans le diagramme C.I.A. vs. Al/Fe (fig.5.4.a). Cependant, le C.I.A. de ces roches étant plus élevé que celui de CA9JC5, elles ne sont pas assimilables à la roche mère de la séquence de sol CA9JC5-CA9JC6. En effet, le C.I.A. de cette dernière est nécessairement inférieur à celui de CA9JC5. En définitive, nous prenons le parti de situer la roche mère au même niveau que l'horizon interne CA9JC5 (fig.5.4.a). Cette approximation semble raisonnable compte tenu de la faible perte au feu (1,63%) mesurée dans cet horizon.
- Séquence de sol CA9VC1-CA9VC2 : Les roches saines qui montrent des concentrations en Na, K, Ca et Mg plus élevées que l'horizon interne CA9VC1 appartiennent toutes à

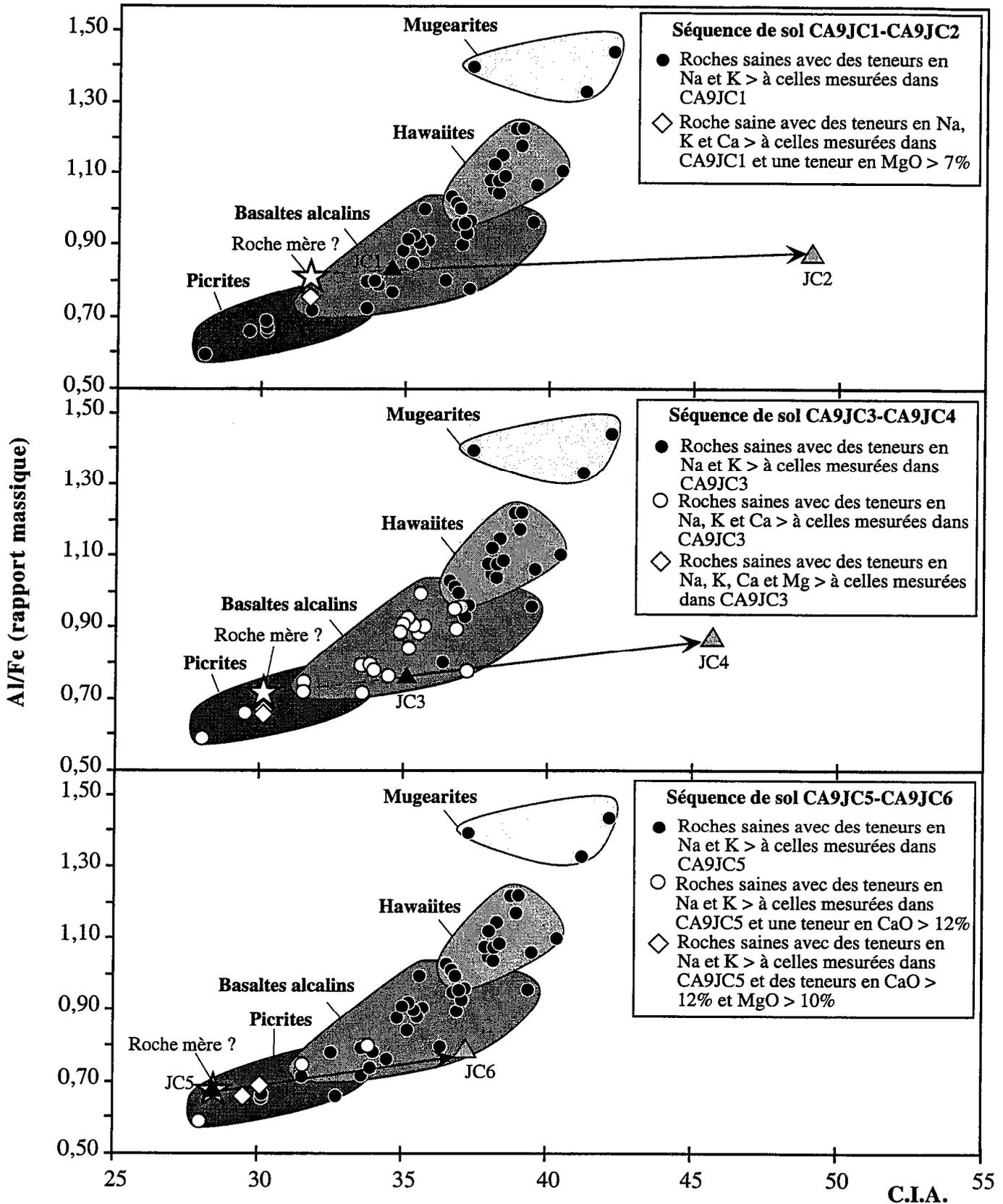


Fig.5.4.a : Diagrammes Al/Fe en fonction de l'index chimique d'altération (C.I.A.) dans les séquences de sol du profil CA9JC. Les roches mères des séquences de sol sont positionnées au voisinage de roches saines vérifiant les conditions suivantes : en premier lieu, des teneurs en Na et K plus élevées que dans l'horizon interne de chaque séquence, puis une teneur en Ca plus forte et enfin une teneur en Mg plus élevée que dans ce même horizon. Lorsqu'il n'existe pas de roches saines remplissant toutes ces conditions, notamment du fait de concentrations particulièrement importantes en Ca et Mg dans les horizons internes, les seuils de teneurs en Mg et Ca pour les roches saines sont abaissés à des niveaux proches de ceux mesurés dans l'horizon interne.

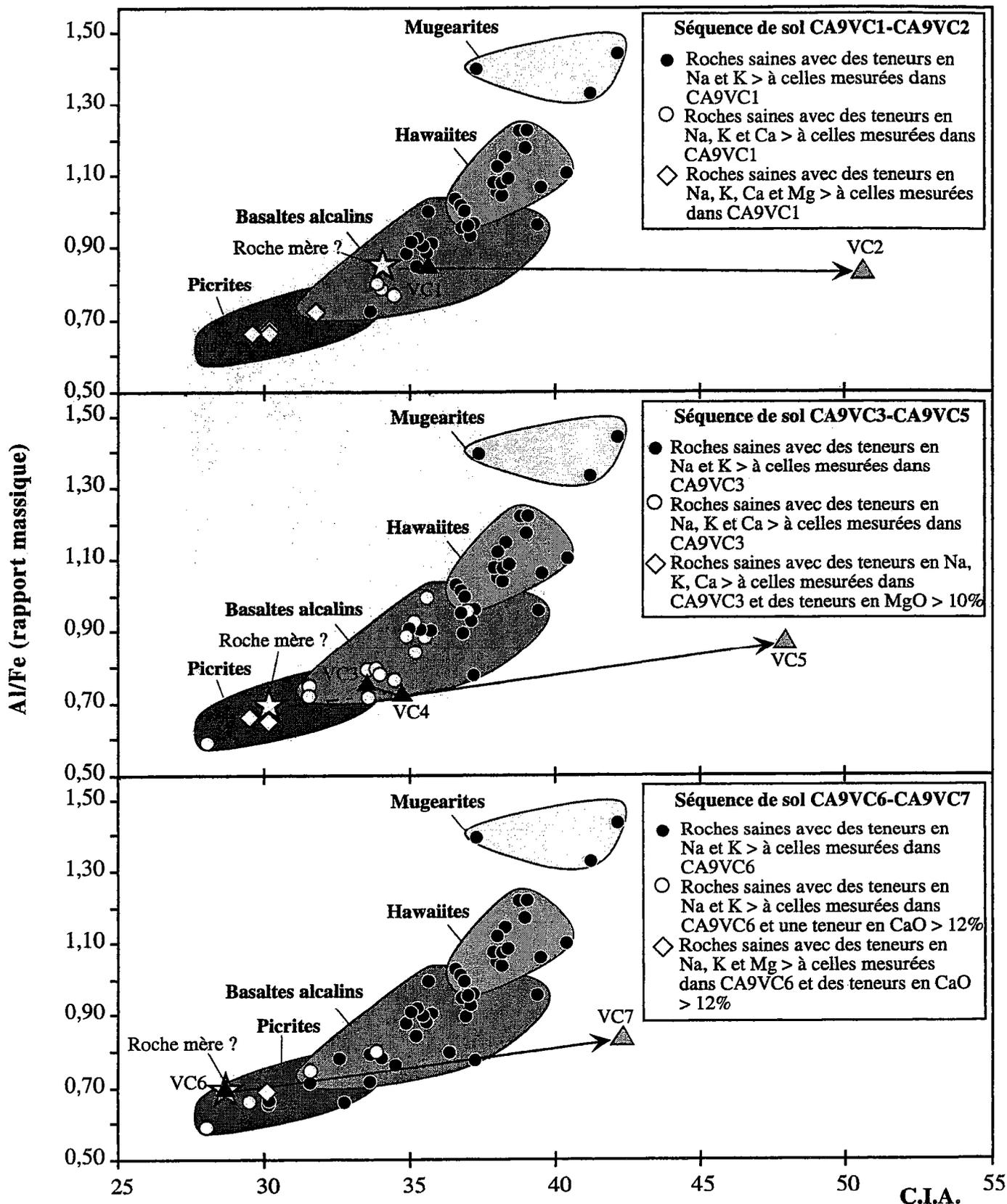


Fig.5.4.b : Diagrammes Al/Fe en fonction de l'index chimique d'altération (C.I.A.) dans les séquences de sol du profil CA9VC. Les roches mères des séquences de sol (à l'exception de la séquence CA9VC1-CA9VC2, voir texte pour plus de détails) sont positionnées au voisinage de roches saines vérifiant les conditions suivantes : en premier lieu, des teneurs en Na et K plus élevées que dans l'horizon interne de chaque séquence, puis une teneur en Ca plus forte et enfin une teneur en Mg plus élevée que dans ce même horizon. Lorsqu'il n'existe pas de roches saines remplissant toutes ces conditions, notamment du fait de concentrations particulièrement importantes en Ca et Mg dans les horizons internes, les seuils de teneurs en Mg et Ca pour les roches saines sont abaissés à des niveaux proches de ceux mesurés dans l'horizon interne.

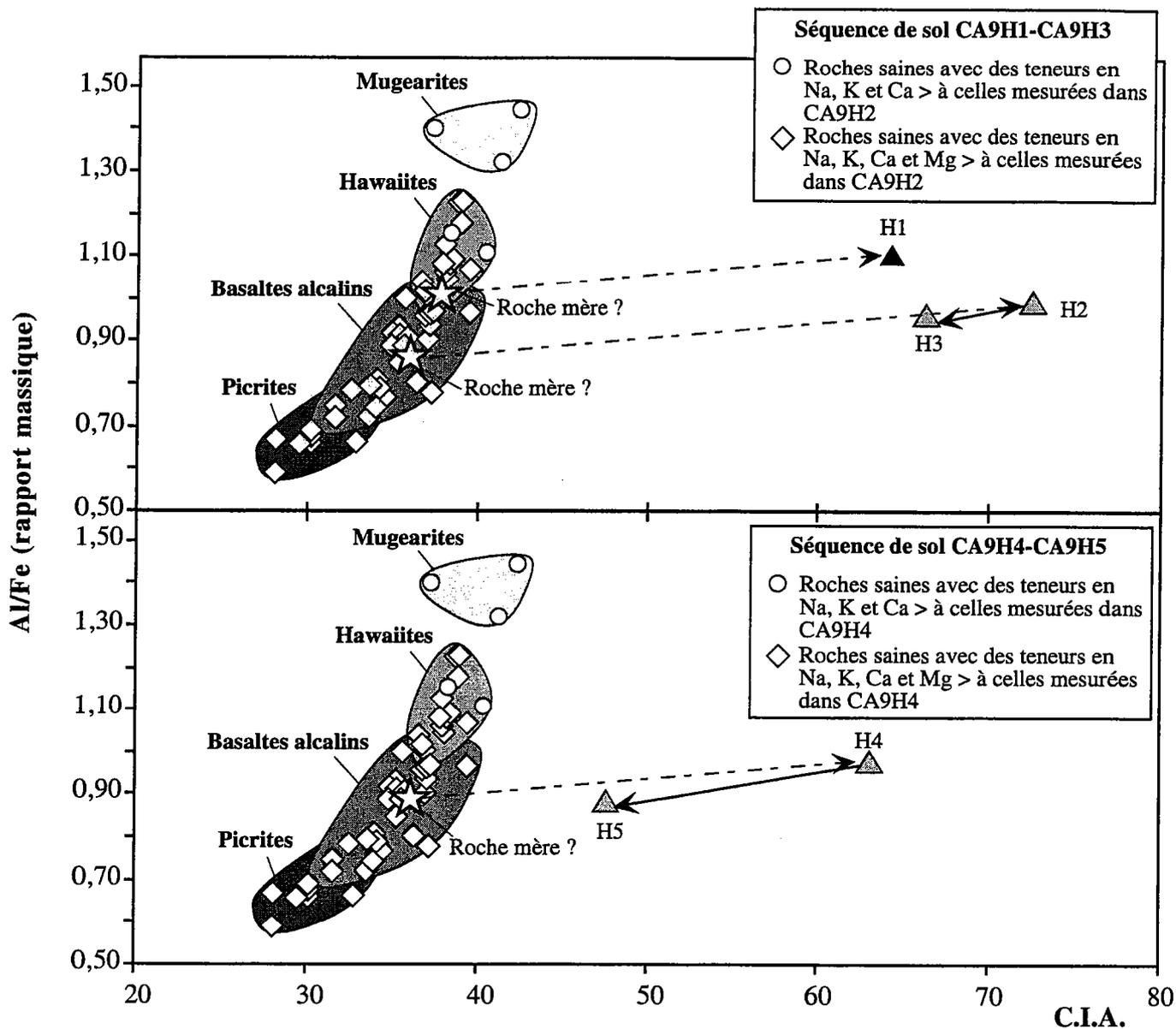


Fig.5.4.c : Diagrammes Al/Fe en fonction de l'index chimique d'altération (C.I.A.) dans les séquences de sol du profil CA9H. Les roches mères des séquences de sol sont positionnées en réalisant une moyenne des tendances évolutives observées dans les profils CA9JC et CA9VC (flèches en pointillés). Dans la séquence de sol CA9H1-CA9H3, CA9H1 pourrait s'être formé à partir de son propre matériel parental constitué d'un mélange entre la roche mère du couple CA9H2-CA9H3 et une lave plus différenciée de type hawaiiite ou mugearite (voir texte).

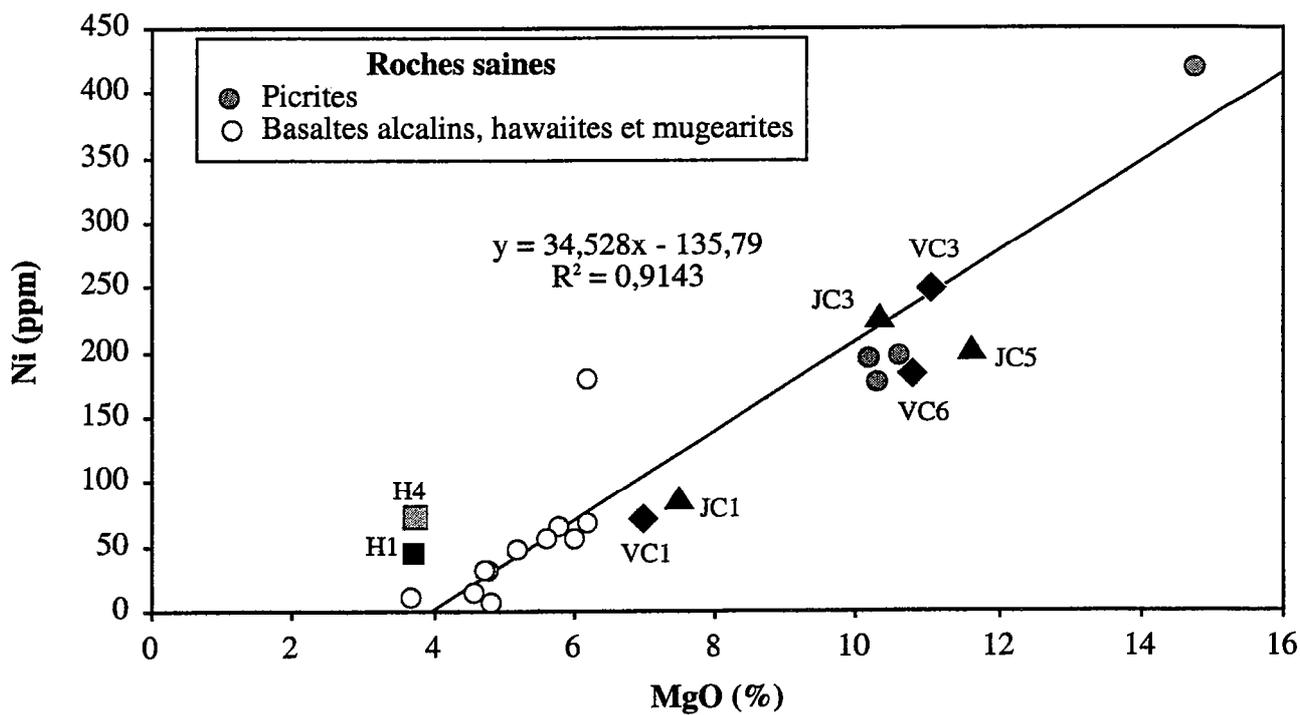


Fig.5.5 : Diagramme Ni vs. MgO illustrant le fait que les horizons internes CA9JC3, CA9JC5, CA9VC3 et CA9VC6 se situent dans une gamme de composition picritique. La droite de régression est définie par les roches saines du Mont Cameroun.

la catégorie des picrites (fig.5.4.b). Or, dans un diagramme MgO vs. Ni, l'horizon interne CA9VC1 se situe largement hors du champ des roches picritiques (fig.5.5). Nous considérons donc que la roche mère de cette séquence de sol est de nature plus différenciée qu'une picrite et nous la plaçons au voisinage immédiat de trois basaltes alcalins sains possédant des concentrations en Na, K et Ca supérieures à CA9VC1 (fig.5.4.b).

- Séquence de sol CA9VC3-CA9VC5 : Il se pose ici un cas de figure assez similaire à celui rencontré pour la séquence CA9JC3-CA9JC4. La nature picritique de la roche mère est avérée dans la mesure où l'horizon interne CA9VC3 se range parmi les picrites dans le diagramme MgO vs. Ni (fig.5.5).
- Séquence de sol CA9VC6-CA9VC7 : Le cas de cette séquence de sol est presque analogue à celui de la séquence CA9J5-CA9JC6. A défaut de roche saine qui puisse être considérée comme le matériel parental de cette séquence, la roche mère est placée au même niveau que l'horizon interne CA9VC6 (fig.5.4.b).

En conclusion, nous mettons en évidence dans les profils CA9JC et CA9VC la nature probable de la roche parentale pour chacune des séquences de sol. Il s'agit de laves allant d'une composition de picrites à une composition de basaltes alcalins peu différenciés.

Les horizons du profil CA9H présentent des C.I.A. qui diffèrent largement des valeurs de roches saines (fig.5.3). La diminution du C.I.A. entre les échantillons CA9H2 et CA9H3 et entre les échantillons CA9H4 et CA9H5 s'accompagne d'une baisse du rapport Al/Fe. Ces variations sont compatibles avec une adjonction, dans les sols, de laves peu altérées de type basaltes alcalins possédant des rapports Al/Fe plus faible que les échantillons CA9H2 et CA9H4 (cf. chapitre 5.2.2). Singulièrement, le rapport Al/Fe diminue entre les échantillons CA9H1 et CA9H2 alors que le C.I.A. augmente (fig.5.3). Ceci est en contradiction avec ce qui est systématiquement observé dans les profils CA9JC et CA9VC, à savoir : une augmentation à la fois du C.I.A. et du rapport Al/Fe. Nous émettons l'hypothèse que le rapport Al/Fe de l'échantillon CA9H1 témoigne d'un mélange entre le matériel parental de la séquence de sol basale du profil CA9H et un terme plus différencié (hawaiiite ou mugearite) provenant des formations volcaniques enfouies sous le profil de sol. L'échantillon CA9H1, constitué de fins cailloutis, inclurait donc des éléments sans lien cogénétique avec la roche mère de CA9H2 et CA9H3. En d'autres termes, il aurait évolué à partir de sa propre roche mère.

L'appauvrissement en éléments mobiles dans les horizons du profil CA9H est tel que nous ne pouvons appliquer un raisonnement similaire à celui utilisé dans les profils CA9JC et

CA9VC pour retrouver les roches mères. En effet, dans le cas du profil CA9H, la quasi-totalité des roches saines possède des teneurs en Na, K, Ca et Mg supérieures aux horizons internes et constitue donc autant de roches mères potentielles (fig.5.4.c). Toutefois, en s'inspirant de la tendance générale observée pour le rapport Al/Fe dans les profils CA9JC et CA9VC, il est possible de retrouver la nature des roches d'origine dans les deux séquences de sol du profil CA9H. La résolution graphique nous indique qu'il pourrait s'agir de laves plus différenciées que dans les profils CA9JC et CA9VC (fig.5.4.c).

5.4. Degré d'altération des matériaux sols

Pour comparer le degré d'altération d'une séquence de sol à une autre, nous utiliserons la différence de C.I.A. (Δ C.I.A.) entre la roche altérée et la roche mère de chaque séquence de sol (cf. tableau 5.3).

- Profil CA9JC : Les séquences de sol dans ce profil montrent différents degrés d'altération. L'altération la plus forte est observée dans la séquence de sol située à la base du profil : Δ C.I.A. = 17,4. L'altération diminue dans la séquence de sol intermédiaire (Δ C.I.A. = 15,6) et la séquence de sol supérieure (Δ C.I.A. = 8,7).
- Profil CA9VC : Les séquences de sols dans ce profil présentent des degrés d'altération comparables : Δ C.I.A. = 16,7 dans la séquence de sol inférieure, Δ C.I.A. = 17,8 dans la séquence de sol intermédiaire et Δ C.I.A. = 13,7 dans la séquence de sol supérieure (tableau 5.3). Ces degrés d'altération sont assez voisins de ceux observés dans le profil CA9JC.
- Profil CA9H : Avec des Δ C.I.A. atteignant 36,5 dans la séquence de sol inférieure et 26,9 dans la séquence de sol supérieure (tableau 5.3), l'altération dans ce profil est beaucoup plus prononcée que dans les deux précédents. Nous remarquerons que ces degrés d'altération chimique plus élevés dans le profil CA9H vont de pair avec une transformation physique plus poussée des matériaux pyroclastiques (cf. chapitre 4.1.4).

5.5. Facteurs influant sur l'intensité de l'altération

5.5.1. Facteur temps : Durée d'exposition des matériaux sols en surface

Les C.I.A. des horizons C et B/C des profils CA9VC et CA9JC restent du même ordre de grandeur que des C.I.A. de roches saines (fig. 5.3). De plus, la perte au feu dans ces horizons

| | | C.I.A. supposé de la roche mère | Δ C.I.A. = C.I.A. (éch.) – C.I.A. (roche mère) | |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|--|------|
| PROFIL CA9JC | Séquence de sol supérieure | 28,6 | CA9JC6 | 8,7 |
| | | | CA9JC5 | 0 |
| | Séquence de sol intermédiaire | 30,1 | CA9JC4 | 15,6 |
| | | | CA9JC3 | 5,0 |
| | Séquence de sol inférieure | 31,6 | CA9JC2 | 17,4 |
| | | | CA9JC1 | 2,9 |
| PROFIL CA9VC | Séquence de sol supérieure | 28,6 | CA9VC7 | 13,7 |
| | | | CA9VC6 | 0 |
| | Séquence de sol intermédiaire | 30,1 | CA9VC5 | 17,8 |
| | | | CA9VC4 | 4,6 |
| | | | CA9VC3 | 3,4 |
| | Séquence de sol inférieure | 34,0 | CA9VC2 | 16,7 |
| CA9VC1 | | | 1,6 | |
| PROFIL CA9H | Séquence de sol supérieure | 36,0 | CA9H5 | 11,7 |
| | | | CA9H4 | 26,9 |
| | Séquence de sol inférieure | Partie sommitale 36,0 | CA9H3 | 30,2 |
| | | | CA9H2 | 36,5 |
| | | Partie basale 37,5 | CA9H1 | 26,7 |

Tableau 5.3 : Valeurs supposées de l'index chimique d'altération (C.I.A.) des roches mères de chaque séquence de sol des trois profils étudiés. Différences de C.I.A. (Δ C.I.A.) entre les roches mères et les échantillons.

est toujours inférieure à 4%. Par conséquent, l'incidence de l'altération est relativement limitée dans les horizons internes des séquences de sol des profils CA9VC et CA9JC. Prenons l'exemple de la séquence de sol située actuellement au sommet du profil CA9JC (échantillons CA9JC5 et CA9JC6) : comme en témoigne la figure 5.2, l'incidence de l'altération est surtout perceptible dans l'horizon A₁ (C.I.A. = 37 ; perte au feu = 27,7%) et est nettement moins marquée dans l'horizon B/C (C.I.A. = 29, valeur similaire à des laves fraîches picritiques ; perte au feu = 1,6%). Par conséquent, l'effet attendu sur le degré d'altération des matériaux sols situés plus en profondeur dans le profil (i.e., sous l'horizon B/C) peut être considéré comme négligeable. Dès lors, à un instant donné, les processus d'altération affectent surtout la séquence de sol se trouvant en surface en affectant peu les paléosols sous-jacents.

Ce rôle protecteur des couches pyroclastiques supérieures est parfaitement compréhensible : L'eau percolant dans le profil doit d'abord traverser ces niveaux avant d'atteindre les horizons enfouis. Par interaction avec la roche, sa concentration en cations ainsi que son pH augmente. A mesure qu'elle pénètre dans le profil, elle perd donc progressivement son « agressivité » chimique vis-à-vis des matériaux sols. En conséquence, sur la base de ce que nous observons dans les profils CA9VC et CA9JC :

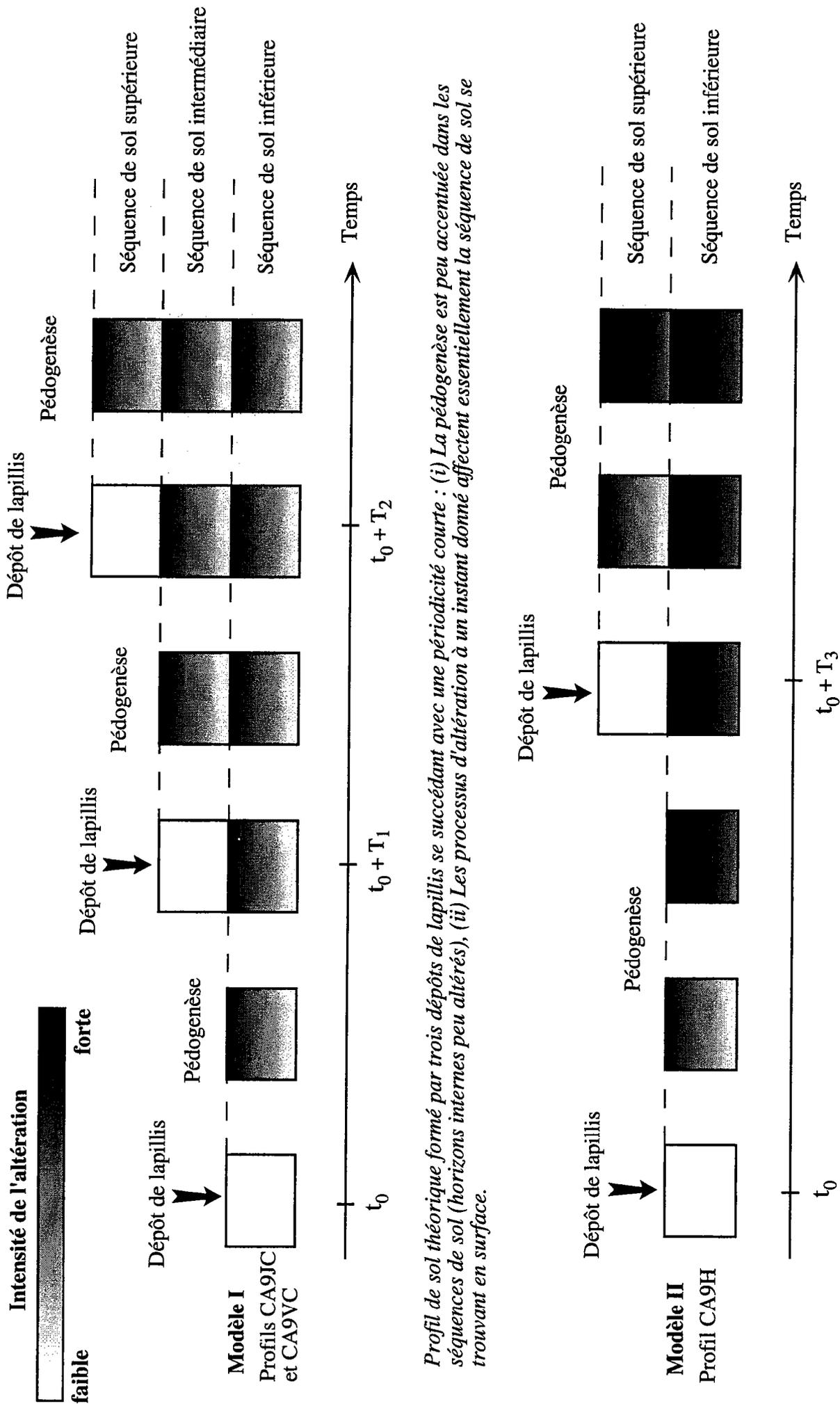
① **La dégradation des matériaux sols s'opère principalement lorsqu'ils sont en surface et cesse une fois qu'ils sont recouverts par les dépôts volcaniques de l'éruption suivante.**

Donc :

② **Le degré d'altération des matériaux sols n'est pas proportionnel à leur âge. Il est fonction de la durée pendant laquelle ces matériaux ont été exposés à la surface.**

L'eau qui s'infiltre dans les profils se chargera d'autant plus rapidement en cations que les matériaux sols qu'elle traversera en premier sont jeunes et, par conséquent, riches en minéraux facilement altérables. Les couches de lapillis au sommet des profils exercent alors pleinement leur rôle protecteur vis-à-vis des dépôts sous-jacents. Cependant, à mesure que ces couches s'altèrent, elles s'appauvrissent en cations et perdent ainsi progressivement leur capacité protectrice. Dès lors, il semble qu'une condition nécessaire à l'obtention des résultats ① et ② soit un apport fréquent de matériaux juvéniles en surface et donc une périodicité relativement courte des événements éruptifs. Un modèle d'apports pyroclastiques cycliques s'appliquant aux profils CA9JC et CA9VC est proposé figure 5.6.

Cependant, à la différence des profils CA9JC et CA9VC, les horizons internes des séquences de sols du profil CA9H (échantillons CA9H1 et CA9H4) sont significativement



Profil de sol théorique formé par trois dépôts de lapillis se succédant avec une périodicité courte : (i) La pédogenèse est peu accentuée dans les séquences de sol (horizons internes peu altérés), (ii) Les processus d'altération à un instant donné affectent essentiellement la séquence de sol se trouvant en surface.

Profil de sol théorique formé par deux dépôts de lapillis se succédant avec une périodicité longue : (i) La pédogenèse est très accentuée dans les séquences de sol (horizons internes fortement altérés), (ii) La séquence de sol supérieure exerce un rôle protecteur vis-à-vis des dépôts sous-jacents tant que les lapillis qui la composent sont peu altérés. Ultérieurement, les processus d'altération peuvent se propager en profondeur dans le profil en réactivant le lessivage des paléosols.

Fig.5.6

altérés et présentent des C.I.A. différents des valeurs de roches saines (fig.5.3). Cette altération chimique plus poussée dans le profil CA9H peut notamment résulter d'un temps d'exposition plus long des séquences de sol à la surface. Les datations ^{14}C de niveaux de charbons (cf. chapitre 4.3.3) réalisées dans les horizons vont en ce sens. Elles montrent, en effet, que les matériaux qui constituent la séquence de sol supérieure du profil CA9H sont présents à la surface depuis environ 4530 ans, contre 1395 ans et 810 ans pour les séquences de sol supérieures des profils CA9VC et CA9JC. Nous pouvons donc envisager pour le profil CA9H un modèle d'apports pyroclastiques se succédant avec une périodicité plus longue que dans les profils CA9JC et CA9VC (fig.5.6). Dans un tel cas de figure, rien ne garantit que l'altération à un instant donné se limite à la seule séquence de sol au sommet du profil. Davantage altérée, celle-ci peut perdre son rôle protecteur vis-à-vis des dépôts qu'elle surmonte. Les processus d'altération se propagent alors en profondeur dans le profil. Dès lors, les résultats ① et ② ne sont plus vérifiés pour ce type de profil.

5.5.2. Facteur climatique : Conditions de drainage

Indépendamment de la durée d'exposition en surface, le degré d'altération des matériaux sol est aussi fonction de l'intensité du drainage par les eaux météoriques et donc de la pluviosité. Les modèles présentés dans la figure 5.6 ne prennent en compte que le facteur temps. Ils supposent, en première approximation, que les sols ont évolué sous des conditions climatiques constantes au cours des derniers millénaires. Or, les travaux de Maley et Brenac (1998) et de Nguetsop et al. (1998) font état de changements climatiques majeurs au Cameroun occidental durant le Pléistocène supérieur et l'Holocène. Depuis 13000 ans B.P., des périodes d'aridité et des périodes de forte pluviosité se sont succédées :

- de 13000 ans B.P. à 12000 ans B.P. : Climat chaud et très humide.
- de 11500 ans B.P. à 10400 ans B.P. : Forte diminution des précipitations, saisonnalité plus prononcée. Climat chaud et peu humide.
- de 10400 ans B.P. à 3000 ans B.P. : Accroissement des précipitations. Climat chaud et très humide.
- de 2800 ans B.P. à 2000 ans B.P. : Diminution des précipitations, saisonnalité marquée. Climat chaud, relativement sec.
- de 2000 ans B.P. à l'actuel : Augmentation de la pluviosité. Climat chaud, relativement humide.

L'histoire climatique récente du Cameroun apparaît ainsi jalonnée de dates charnières par rapport auxquelles il conviendrait de situer les séquences de sol des profils étudiés. Les datations ^{14}C (cf. chapitre 4.3.3) nous indiquent que les séquences de sol supérieures des profils CA9JC et CA9VC ont des âges respectivement < 810 ans B.P. et < 1395 ans B.P.. Ces séquences de sol ont donc évolué dans des conditions climatiques relativement stables et similaires à celles qui règnent actuellement. A l'inverse, la séquence de sol supérieure du profil CA9H avec un âge < 4530 ans B.P. a probablement évolué dans plusieurs contextes climatiques successifs. Par ailleurs, nous savons que la séquence de sol inférieure du profil CA9H a un âge > 4530 ans B.P.. Elle se trouvait donc en surface au moment de l'épisode de forte pluviosité à l'Holocène moyen. Ceci pourrait contribuer à expliquer les C.I.A. particulièrement élevés dans les échantillons CA9H1, CA9H2 et CA9H3 appartenant à cette séquence de sol (fig.5.3). Les paléosols des profils CA9JC et CA9VC ont des âges respectifs < 810 ans B.P. et < 1395 ans B.P.. En l'absence de calage dans le temps plus précis, il n'est pas possible de les situer par rapports aux divers épisodes climatiques.

En conclusion, les profils étudiés ont évolué dans des conditions climatiques variables au cours du temps qui peuvent en partie expliquer les différences de degré d'altération entre les séquences de sol. **Le degré d'altération des matériaux sols est à la fois fonction de leur durée d'exposition en surface et des conditions de drainage qui prévalaient lorsqu'ils étaient en surface (conditions paléoclimatiques).**



CHAPITRE 6

MISE EN EVIDENCE D'APPORTS ALLOCHTONES DANS LES SOLS

Ce chapitre est consacré à l'étude des variations isotopiques du strontium, du néodyme et du plomb à l'intérieur des séquences de sol. Il aura pour objectif d'élucider l'origine de ces variations.



Chapitre 6 - Mise en évidence d'apports allochtones dans les sols

6.1. Introduction

Les systèmes d'altération sont par nature des systèmes ouverts où tout élément est susceptible d'être ajouté et/ou soustrait. Les concentrations mesurées dans les sols ne donnent que le bilan de ce double mécanisme : départ et apport. Le départ se fait par détachement du substrat puis transport, via le réseau hydrographique, vers les bassins sédimentaires. L'apport ne peut se faire que par des venues verticales (i.e., atmosphériques) ou obliques (à partir de zones altérées supérieures).

La mise en évidence d'apports allochtones dans les sols implique de ne pas raisonner uniquement sur les variations de teneurs élémentaires. Il convient aussi d'examiner les changements de compositions isotopiques qui accompagnent ces variations. En effet, la mesure des teneurs élémentaires s'effectuant sur une masse constante d'échantillon, une hausse de concentration en un élément n'est pas nécessairement le reflet d'un apport ou gain absolu. Elle peut traduire un gain relatif lié à la perte d'autres éléments de plus grande mobilité. De même, une baisse de concentration en un élément ne signifie pas pour autant une absence d'apport. Elle peut résulter d'un solde négatif entre les gains et les pertes (pertes > gains). Face au caractère équivoque des variations de concentration, les changements de composition isotopique en Sr, Nd et Pb constituent de précieux indicateurs pour, d'une part, démontrer l'existence d'apports allochtones dans les sols et, d'autre part, identifier leur provenance. De fait, ces métaux traces possèdent des signatures isotopiques caractéristiques des sources naturelles ou anthropiques dont ils sont issus.

Nriagu (1979) fait état de cinq sources naturelles majeures occasionnant des rejets en métaux traces dans l'environnement (tableau 6.1). Ces sources génèrent des aérosols qui sont transportés par les courants atmosphériques avant de se déposer à la surface des sols et des végétaux. Pour chacune d'elles, nous avons reportés dans le tableau 6.1 les émissions annuelles en Pb ainsi qu'en Cu et Ni, deux autres métaux traces analysés dans le cadre de notre étude. Il n'existe pas à notre connaissance d'estimation semblable pour le Sr et le Nd. À une échelle globale, l'érosion continentale éolienne et l'activité volcanique sont les sources naturelles qui fournissent les plus grandes quantités de métaux traces dans l'atmosphère (tableau 6.1). Cependant, à un niveau local, il convient de réexaminer l'importance de chaque source en fonction du contexte environnemental de la zone étudiée. La contribution d'une source donnée sera en effet dépendante de son éloignement par rapport à la zone d'étude (plus

la source est proche, plus son influence devra être prise en considération) et de l'orientation des circulations atmosphériques. Par ailleurs, dans le cas d'une zone de relief accentué comme le Mont Cameroun, des apports naturels autres qu'atmosphériques sont envisageables, soit par les eaux de ruissellement, soit par des processus de solifluxion à partir de zones altérées situées en amont des profils de sol étudiés. L'identification d'apports liés à une source naturelle, au moyen des isotopes du Sr, du Nd et du Pb, ne sera évidemment possible que si cette source possède une signature isotopique clairement distincte du matériau sol originel.

| Sources | Emissions globales annuelles ($\times 10^6$ kg) | | |
|---------------------------------|--|------|------|
| | Pb | Ni | Cu |
| Poussières continentales | 16 | 20 | 12 |
| Incendies de forêts | 0,5 | 0,6 | 0,3 |
| Végétation (évapotranspiration) | 1,6 | 1,6 | 2,5 |
| Volcanisme | 6,4 | 3,8 | 3,6 |
| Embruns | 0,02 | 0,04 | 0,08 |

Tableau 6.1 : Emissions globales annuelles de métaux traces par des sources naturelles (Nriagu, 1979).

Parallèlement aux apports naturels, l'activité humaine, et en particulier l'industrie métallurgique et la combustion de carburants, entraîne des rejets considérables en métaux traces dans l'environnement. A titre de comparaison, pour l'année 1983, Nriagu et Pacyna (1988) estiment que les flux anthropiques en Pb, Cu et Ni vers l'atmosphère ont été respectivement de 332.10^6 kg, 35.10^6 kg et 55.10^6 kg, ce qui correspond à des rejets de 2 à 14 fois plus élevés que les émissions naturelles. La dispersion des aérosols anthropiques par les vents et leur dépôt à la surface des continents et des océans est responsable d'une pollution diffuse des écosystèmes. De nombreux travaux ont démontré l'efficacité de l'approche isotopique dans la caractérisation d'apports en métaux traces d'origine anthropique. Ainsi, les isotopes du Pb sont communément utilisés comme traceurs de pollution industrielle et urbaine dans les sols et les eaux (Bacon et al., 1995 ; Monna et al., 1995 ; Walraven et al., 1997 ; Steinmann et Stille, 1997 ; Erel et al., 1997). Il apparaît en outre possible de tracer les apports anthropiques en terres rares à l'aide de la composition isotopique du Nd (Steinmann et Stille, 1997). Cette démarche est fondée sur la différence de signature isotopique entre les métaux traces selon leur origine naturelle ou anthropique. Elle requiert l'identification et la caractérisation isotopique de la ou des sources anthropiques affectant la zone étudiée.

6.2. Les variations isotopiques en strontium, néodyme et plomb dans les séquences de sol

6.2.1. Notions élémentaires d'isotopie

Au cours de la formation des roches magmatiques, il est établi que les rapports isotopiques ne sont pas fractionnés par les processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée (Vidal, 1994). Au moment de leur mise en place, les laves possèdent donc une composition isotopique homogène en Pb, Nd et Sr. Par la suite, les minéraux qui les constituent développent des enrichissements spécifiques en isotopes radiogéniques (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{87}Sr , ^{143}Nd) proportionnels à l'âge et aux rapports de concentration entre éléments pères radioactifs et éléments fils (i.e., U/Pb, Th/Pb, Sm/Nd et Rb/Sr) propres à chaque minéral. La signature isotopique des minéraux diffère alors de celle de la roche totale.

Avant de discuter des changements de compositions isotopiques à l'intérieur des profils CA9H, CA9VC et CA9JC, une remarque s'impose : les sols se sont formés à partir de produits pyroclastiques dont l'âge n'excède pas 10^4 ans (cf. chapitre 4.3.3). Cette durée est suffisamment courte au regard des périodes de désintégration de l'U, du Th, du Sm et du Rb (comprises entre 0,704 Ga et 106 Ga (Vidal, 1994)) pour que la production d'isotopes radiogéniques au cours de ce laps de temps puisse être considérée comme négligeable. **Nous supposons donc que les sols étudiés se sont développés à partir de substrats isotopiquement homogènes.** Dès lors, un changement de composition isotopique à l'intérieur des séquences de sol ne saurait être dû à la dissolution sélective de minéraux primaires possédant une signature isotopique différente de celle de la roche totale. Toute modification isotopique en Pb, Sr ou Nd est nécessairement le reflet d'un apport allochtone soit sous forme solide (dépôts de pente, dépôts de particules atmosphériques) soit sous forme dissoute via des processus d'échanges isotopiques entre la roche et les eaux de surface ou la précipitation de minéraux secondaires possédant une signature isotopique différente de celle du substrat.

6.2.2. Cas des profils CA9JC et CA9VC

6.2.2.a. Le plomb

Le Pb dans ces deux profils montre des changements significatifs de composition isotopique qui se marquent par une nette diminution des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les horizons de type A₁, B ou B_w comparés aux horizons de type C ou B/C alors que le

rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ demeure relativement constant (fig.6.1.a et 6.1.b). Ces modifications isotopiques s'accompagnent de forts enrichissements en Pb dans les horizons A_1 : jusqu'à +380% dans la séquence de sol sommitale du profil CA9VC. Nous mettons donc en évidence dans toutes les séquences de sol des profils CA9JC et CA9VC un apport de Pb exogène moins radiogénique que le Pb magmatique et pour lequel nous allons successivement envisager une origine anthropique et une origine naturelle.

Hypothèse anthropique :

En premier lieu, il convient de signaler que nous n'observons pas un gradient continu de contamination en Pb depuis les horizons profonds vers la surface, à la différence du sol pollué en métaux lourds étudié par Steinmann et Stille (1997). Les changements de concentration en Pb et les variations isotopiques suivent le découpage séquentiel des profils CA9VC et CA9JC (fig.6.1.a et 6.1.b). Ceci semble suggérer une contamination successive des différentes séquences de sol, cette contamination s'opérant au moment où les sols sont exposés à la surface avant qu'ils ne soient recouverts par de nouveaux dépôts volcaniques. Un tel cas de figure rend difficilement plausible l'hypothèse d'une contamination par du Pb anthropique. En effet, les datations ^{14}C réalisées sur des charbons issus des horizons II A_1 des profils CA9VC et CA9JC ont donné des âges respectifs de 810 et 1395 ans (cf. chapitre 4.3.3). Par conséquent, les échantillons sous-jacents ont des âges bien antérieurs à l'ère industrielle et ils n'ont donc pas été contaminés par du plomb anthropique alors qu'ils se trouvaient en surface.

Cependant, nous pouvons aussi envisager que l'absence de gradient continu de contamination en Pb résulte d'une rétention préférentielle du Pb contaminant dans les horizons riches en matière organique. En effet, le Pb anthropique est plus facilement lessivable que le plomb naturel dans les sols (Erel et al., 1997). A partir de la surface, il peut donc migrer à l'intérieur des profils de sol et s'accumuler au sein des horizons riches en matière organique, ce qui corroborerait les résultats de Bergkvist et al. (1989) et Chlopecka (1996) qui ont clairement établi la très forte affinité du Pb pour la matière organique.

Pour trancher en faveur ou non d'un apport de Pb anthropique, il est avant tout indispensable de définir une signature isotopique pour ce type de Pb et de voir si celle-ci est compatible avec les variations isotopiques observées dans les sols. Malgré l'usage déclinant des essences plombées, la combustion des carburants demeure la principale source de Pb anthropique dans l'environnement (Nriagu et Pacyna, 1988). En effet, le

PROFIL CA9JC

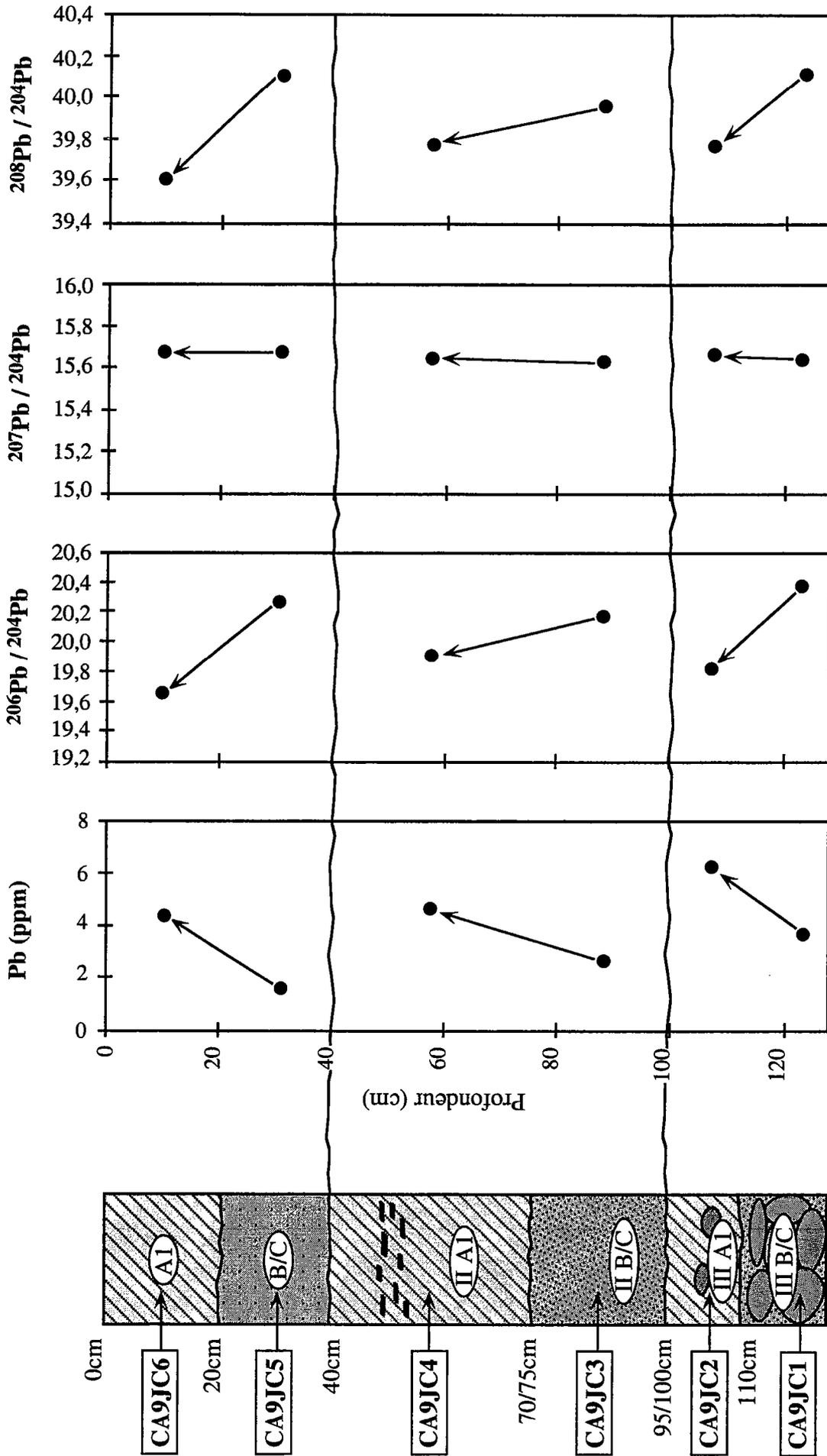


Fig. 6.1.a : Variations de la teneur et de la composition isotopique du Pb avec la profondeur dans le profil CA9JC.

PROFIL CA9VC

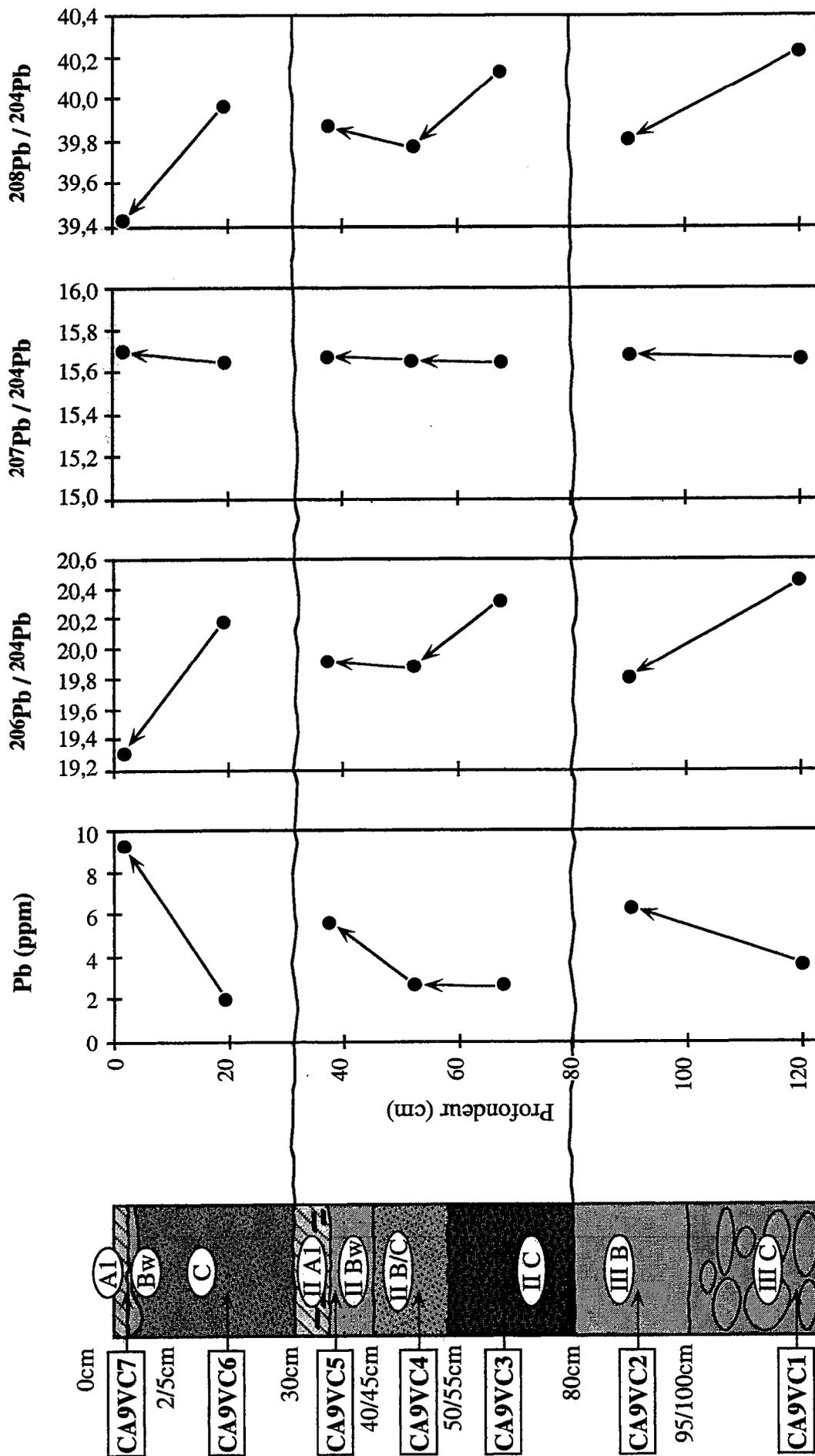


Fig.6.1.b : Variations de la teneur et de la composition isotopique du Pb en fonction de la profondeur dans le profil CA9VC.

tétraméthyle plomb, $Pb(CH_3)_4$, et le tétraéthyle plomb, $Pb(C_2H_5)_4$, sont encore couramment employés comme additifs aux carburants. Les gaz brûlés émis par les moteurs à explosion libèrent ensuite le Pb dans l'atmosphère sous forme de carbonates de Pb, de sulfates de Pb et de chlorobromures de Pb (Ter Haar et Bayard, 1971). Ces transformations chimiques s'effectuent sans fractionnement isotopique et le Pb conserve donc la signature isotopique du minerai dont il est issu.

Le Pb ajouté aux essences est extrait de deux principaux minerais : Broken Hill en Australie et Mississippi Valley aux Etats Unis. Ces deux gisements possèdent des signatures isotopiques très distinctes ; Le Pb de Broken Hill étant moins radiogénique ($^{206}Pb/^{204}Pb \approx 16,0$, $^{207}Pb/^{204}Pb \approx 15,4$ et $^{208}Pb/^{204}Pb \approx 35,5$) que celui de Mississippi Valley ($^{206}Pb/^{204}Pb \approx 19,8$, $^{207}Pb/^{204}Pb \approx 15,8$ et $^{208}Pb/^{204}Pb \approx 40,0$) (Flegal et al., 1993). Dans des diagrammes $^{207}Pb/^{204}Pb$ en fonction de $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ en fonction de $^{206}Pb/^{204}Pb$, les pôles Broken Hill et Mississippi Valley définissent un segment sur lequel s'alignent la plupart des aérosols mondiaux (fig.6.2). Nous remarquerons toutefois que les essences plombées distribuées en France, pays de tutelle du Cameroun jusqu'en 1960, s'écartent sensiblement de cet alignement. Ceci témoigne de la contribution d'autres sources géologiques en Pb et notamment de gisements au Maroc, au Canada et au Zimbabwe (Hamelin et al., 1989). Pour l'essentiel, le Pb dans les essences françaises peut être assimilé à un mélange entre du Pb australien de Broken Hill et du Pb marocain (fig.6.2). La composition isotopique du Pb dans l'essence utilisée au Cameroun et dans les pays limitrophes nous est inconnue. Néanmoins, Bollhöfer et Rosman (2000) donnent une mesure des rapports isotopiques du Pb dans un aérosol échantillonné à Buea, ville située au pied du Mont Cameroun. Cet aérosol se positionne dans les diagrammes $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ à proximité des essences françaises (fig.6.3.a et 6.3.b). Nous considérerons donc qu'il représente le pôle « Pb anthropique » dans la région du Mont Cameroun.

De même, nous pouvons définir pour le Mont Cameroun un pôle « Pb magmatique » ou pôle « roche saine » à partir des rapports isotopiques obtenues sur les coulées massives de basalte non altérées (données de Bulourde et al. (soumis) et Halliday et al. (1988)). Les horizons internes des séquences de sols (horizons de type C ou B/C) présentent des valeurs isotopiques comparables à ce pôle « roche saine » ou s'en écartant faiblement pour deux échantillons (fig.6.3.a et 6.3.b). Le Pb dans ces horizons est donc essentiellement magmatique. Les horizons externes des séquences de sol (horizons de type A_1 et B_w) s'éloignent du pôle roche saine et montrent une tendance évolutive vers un pôle moins radiogénique (fig.6.3.a et 6.3.b). Les laves restent

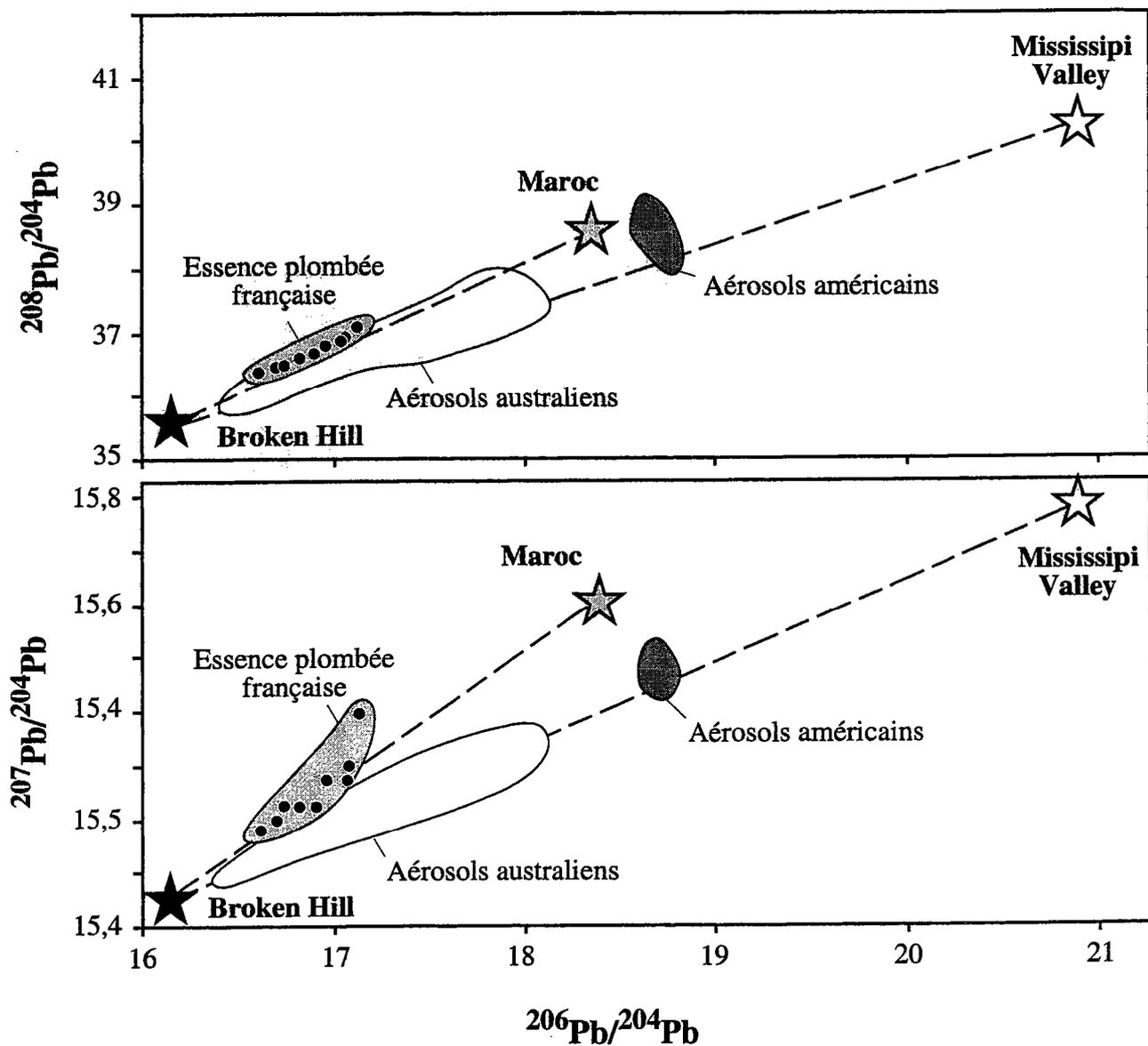


Fig.6.2 : Compositions isotopiques du Pb dans les aérosols australiens, les aérosols américains et les essences plombées françaises. Les étoiles symbolisent les gisements géologiques exploités pour l'extraction du Pb utilisé comme additif dans l'essence. Données de Maring et al. (1987), Flegal et al. (1993) et Monna et al. (1995).

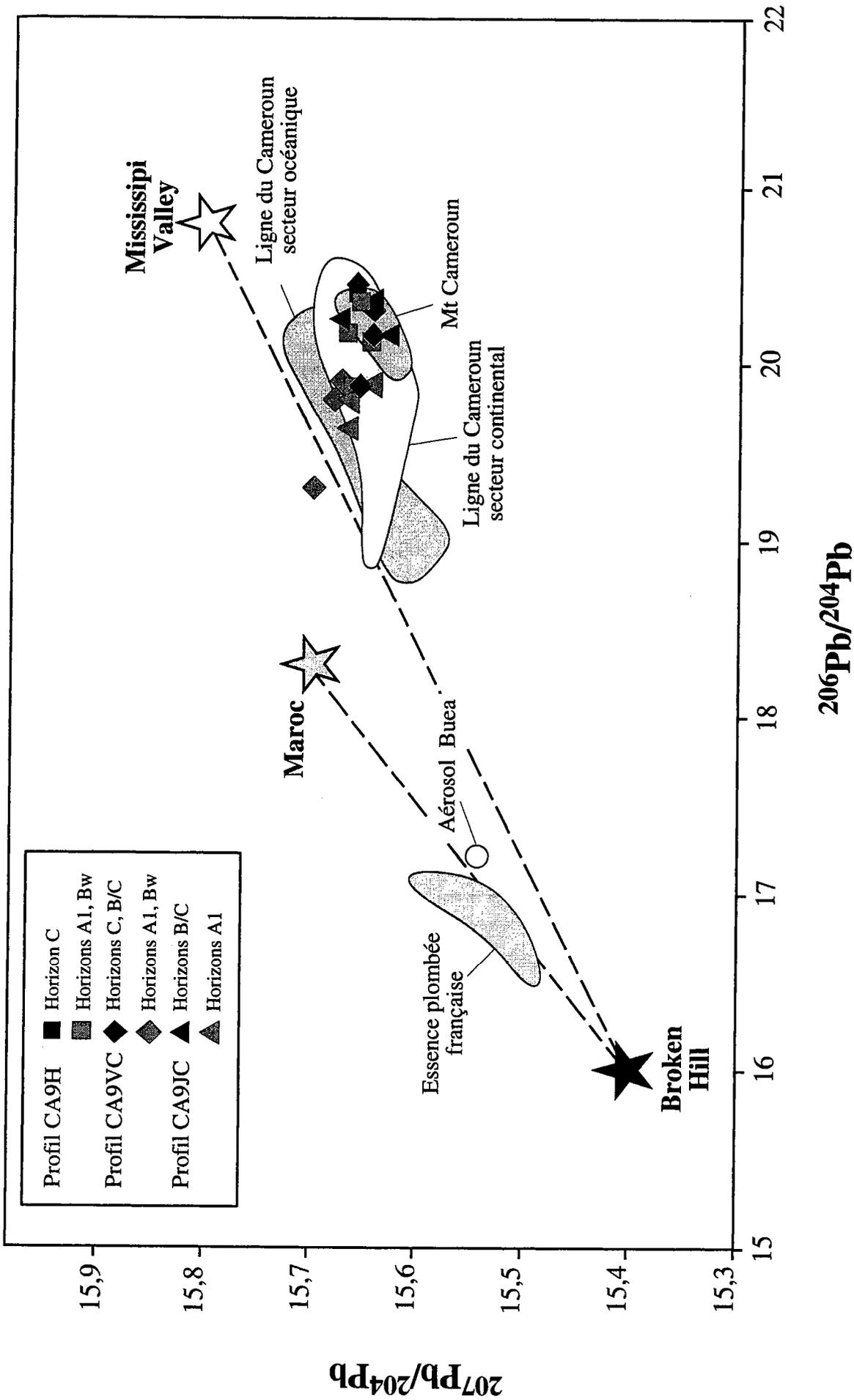


Fig.6.3.a : Composition isotopique du Pb dans les échantillons de sols. Sont aussi reportés un aérosol échantillonné à Buea (donnée de Bollhöfer et al. (2000)), les domaines correspondant aux essences plombées françaises et à trois gisements de Pb anthropique (données de Maring et al. (1987), Flegal et al. (1993) et Monna et al. (1995)) ainsi que les domaines correspondant au Mont Cameroon et à la Ligne du Cameroun (données de Halliday et al. (1988), Halliday et al. (1990), Lee et al. (1994) et Bulourde et al. (soumis)).

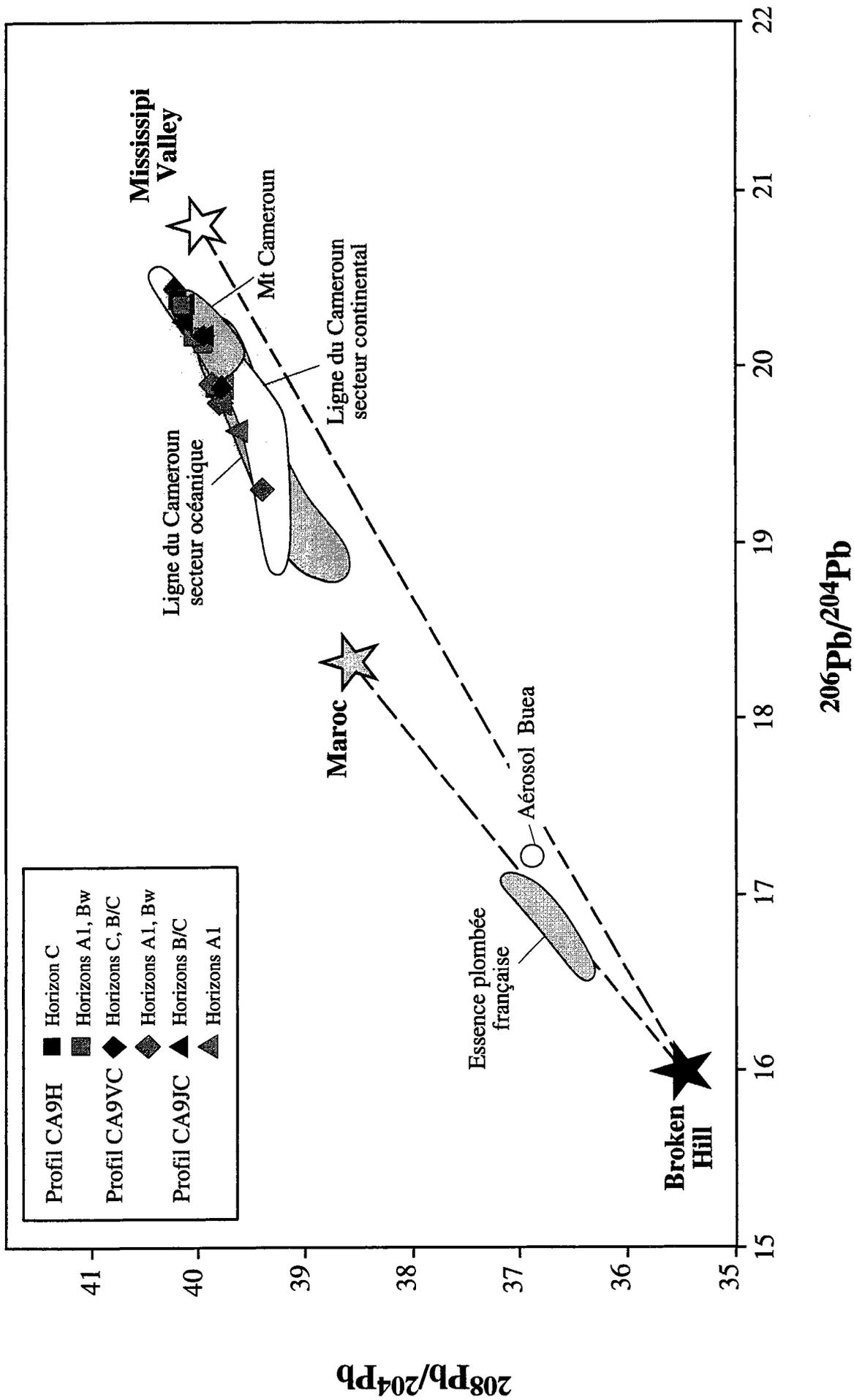


Fig.6.3.b : Composition isotopique du Pb dans les échantillons de sols. Sont aussi reportés un aérosol échantillonné à Buea (donnée de Bollhöfer et al. (2000)), les domaines correspondant aux essences plombées françaises et à trois gisements de Pb anthropique (données de Maring et al. (1987), Flegal et al. (1993) et Monna et al. (1995)) ainsi que les domaines correspondant au Mont Cameroun et à la Ligne du Cameroun (données de Halliday et al. (1988), Halliday et al. (1990), Lee et al. (1994) et Bulourde et al. (soumis)).

cependant dans la gamme de composition isotopique magmatique définie pour le secteur continental de la Ligne du Cameroun, excepté un échantillon dans le diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Force est de constater que les échantillons des profils de sol ne s'alignent pas sur une droite de mélange entre l'aérosol échantillonné à Buea et le pôle « roche saine » du Mont Cameroun. Dans les fig.6.3.a et 6.3.b, les échantillons de sol semblent plutôt s'orienter vers le pôle anthropique marocain, ce qui pourrait signifier une contamination à partir d'un pôle « Pb anthropique » différent de l'aérosol de Buea. Néanmoins, un argument fondamental invalidant l'hypothèse d'un apport de Pb anthropique réside dans la corrélation existant entre les variations isotopiques du Pb et celles du Sr et du Nd (cf. fig.6.8). Cette corrélation atteste d'une source commune pour ces éléments, sans relation avec une pollution liée à la combustion des hydrocarbures qui ne contiennent ni Nd ni Sr. En définitive, nous devons envisager une origine naturelle pour le Pb additionnel.

Hypothèse naturelle :

Dans le diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, les sols présentent une tendance marquée vers un pôle croûte continentale supérieure (fig.6.4). Dès lors, nous pouvons supposer, compte tenu du régime éolien en Afrique de l'Ouest, que les sols sont contaminés par des poussières continentales sahariennes. Les apports sahariens sont bien connus au Cameroun où ils forment des phénomènes périodiques de brume sèche réduisant la visibilité à 100m (Sieffermann, 1973). Ces apports ont lieu en saison hivernale (fig.6.5) lorsque l'Harmattan, vent chaud et sec, est orienté NE-SW. Ils proviennent de l'une des deux principales sources de poussières au Sahara, située dans la région de Faya Largeau au Sud du Massif du Tibesti (fig.6.6). La seconde source, localisée aux environs de Tamanrasset à l'Ouest du Massif du Hoggar, ne contribue pas aux apports sur le Cameroun (fig.6.6). Ces sources de poussières résultent de l'accumulation des produits de l'altération mécanique des roches du Tibesti et du Hoggar. En raison de la quasi-absence de précipitation, les processus d'altération mécanique prédominent sur les processus d'altération chimique dans les régions arides. Ils fragmentent les roches jusqu'à formation de poussières fines transportables par le vent.

La formation des poussières étant uniquement liée à des mécanismes physiques sans transformation ni fractionnement chimique, leur composition isotopique sera identique à celle des roches dont elles sont issues par désagrégation. Il existe relativement peu de

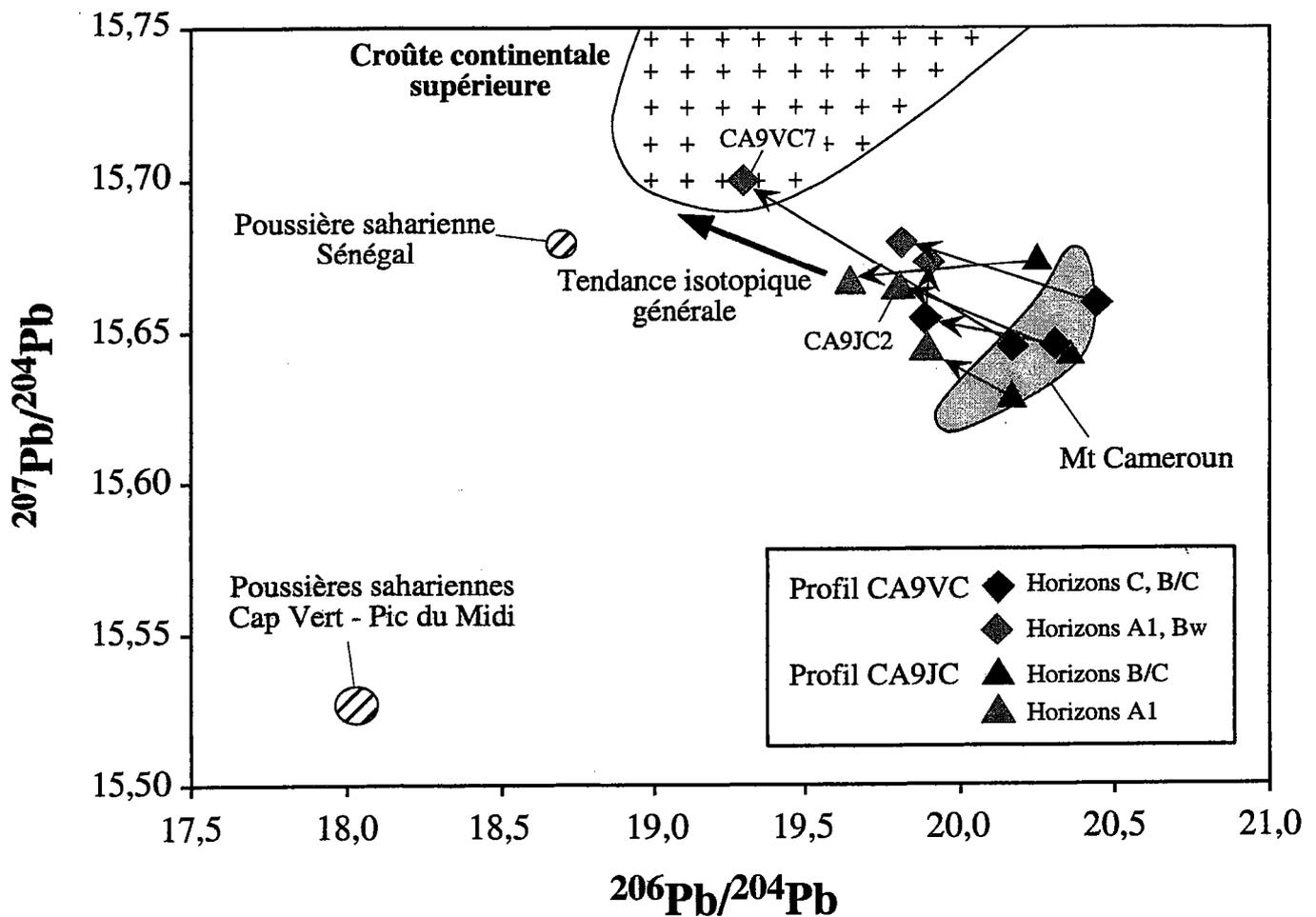


Fig.6.4 : Composition isotopique du Pb dans les échantillons de sol, la croûte continentale supérieure (Rollinson, 1993) et des poussières sahariennes (Grousset et al., 1995). Le domaine grisé correspond aux roches saines du Mont Cameroun (Bulourde et al., soumis). La tendance isotopique générale des échantillons de sols (flèche en caractère gras) est obtenue par sommation des tendances de chacune des séquences de sol (flèches).

données isotopiques sur les poussières sahariennes. Les travaux de Grousset et al. (1995) donnent la composition isotopique du Pb dans des aérosols sahariens échantillonnés en mer au large du Sénégal, dans les îles du Cap Vert et au Pic du Midi (France). Compte tenu de la localisation des points de prélèvement, les poussières considérées ici proviennent toutes de la source d'aérosol située à l'Ouest du Massif du Hoggar. Elles possèdent une signature isotopique assez hétérogène avec d'une part les poussières échantillonnées au Cap Vert et au Pic du Midi qui forment un même ensemble avec des rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 15,5$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 18,0$ et d'autre part les poussières du Sénégal plus radiogéniques avec des rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 15,7$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 18,7$. Nous constatons que ces poussières sont moins radiogéniques que la croûte continentale supérieure (fig.6.4). Ceci s'explique par le fait que dans le Massif du Hoggar, affleurent une grande variété de roches ignées dont une part importante de granulites archéennes dans l'In Ouzal (Peucat et al., 1996). La présence de ces roches anciennes peu radiogéniques ($14,93 < ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 15,95$; $14,86 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 17,58$; cf. Peucat et al. (1996)) influe sur la signature isotopique des poussières qui s'écartent ainsi du domaine de la croûte continentale supérieure.

La tendance isotopique générale des échantillons de sol ne s'oriente pas vers les poussières sahariennes analysées par Grousset et al. (1995) (fig.6.4). Toutefois, ceci ne permet pas d'infirmer l'hypothèse d'apports sahariens dans les profils de sol pour les raisons suivantes :

- ♦ Les données isotopiques dont nous disposons sont rares et présentent une forte hétérogénéité. Elles ne sont probablement pas représentatives des poussières sahariennes dans leur ensemble.
- ♦ Les poussières reportées proviennent du Massif du Hoggar et non du Massif du Tibesti qui seul contribue aux apports sur le Cameroun.

En outre, la tendance isotopique générale, reportée figure 6.4, masque la variabilité des tendances dans chacune des séquences de sol. Cette variabilité témoigne d'apports hétérogènes à partir de plusieurs pôles d'affinité crustale ou d'un pôle unique couvrant une large gamme de composition isotopique. L'absence de donnée isotopique sur les poussières ou les roches du Tibesti nous empêche de vérifier si elles constituent un pôle de mélange qui puisse rendre compte des changements isotopiques dans les profils de sol.

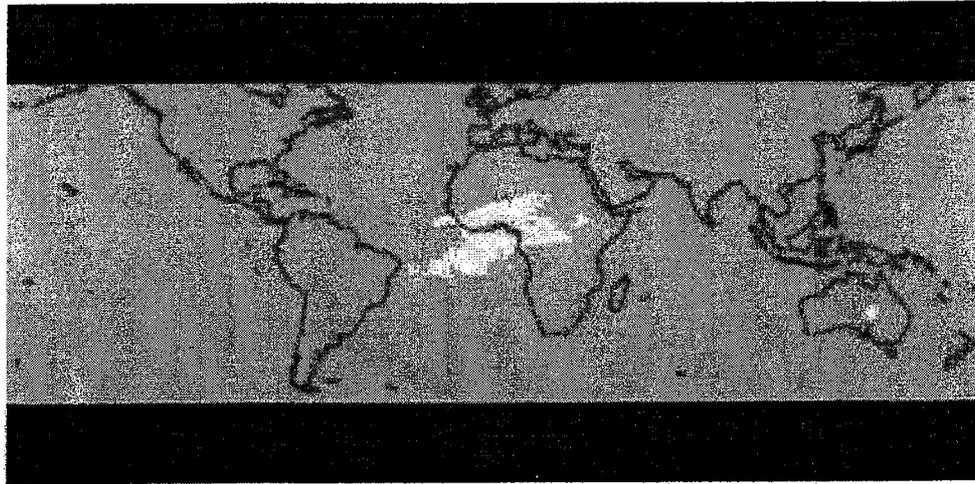


Fig.6.5 : Emissions d'aérosols (en blanc) au cours du mois de janvier 2000. Source : Earth Probe, NASA.

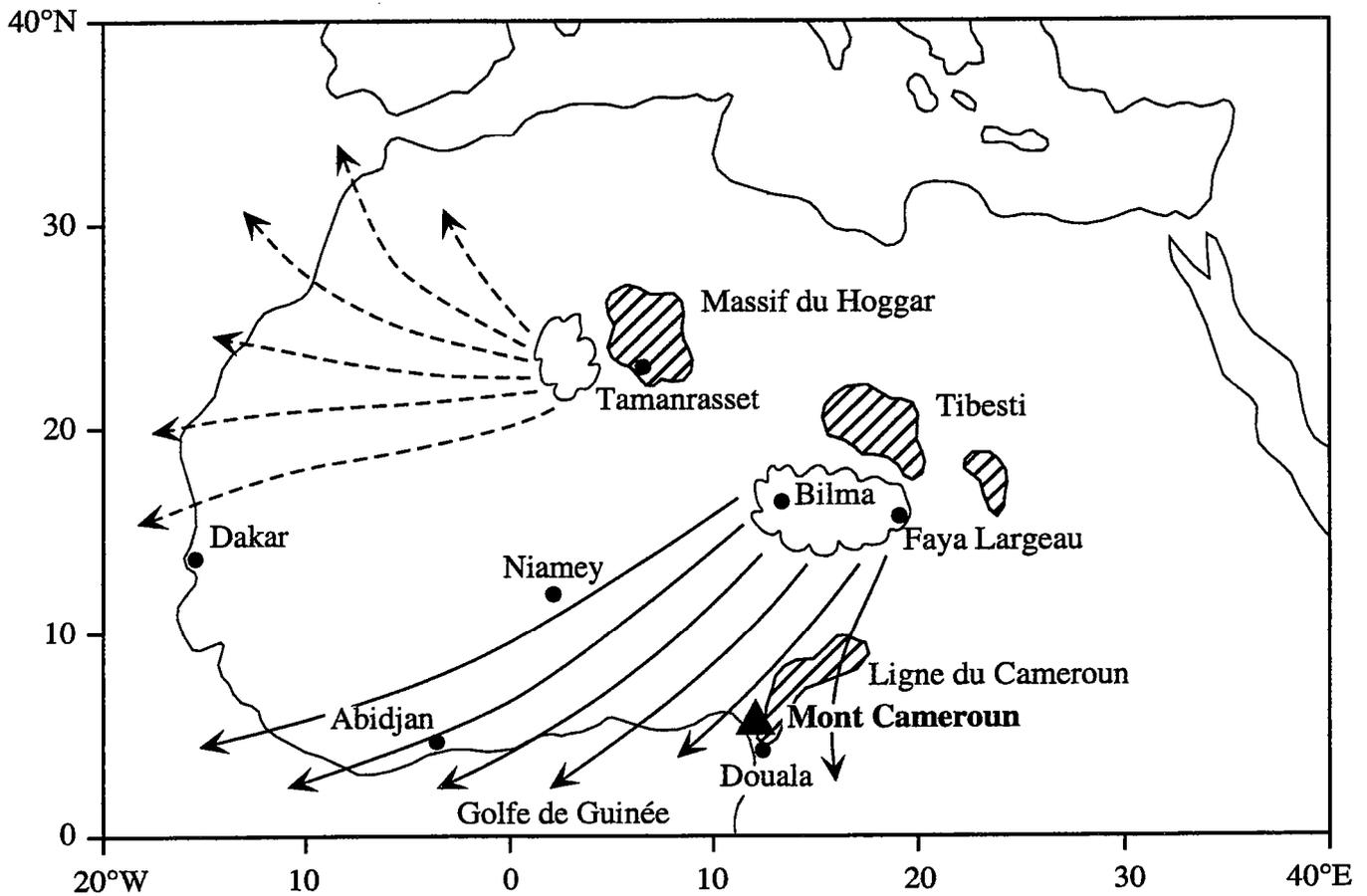


Fig.6.6 : Trajectoires des poussières sahariennes en Afrique de l'Ouest. Adaptée d'après Kalu (1979).

- Légende :
-  principales sources d'aérosols
 -  trajectoires en hiver
 -  trajectoires en été

Sans une identification précise de ce pôle en termes de composition isotopique du Pb et de concentration en Pb, il n'apparaît pas possible de prolonger le raisonnement par une approche quantitative rigoureuse. Néanmoins, il reste envisageable d'estimer des taux de contamination en Pb allochtone en choisissant un pôle théorique pour les poussières sahariennes. Nous attribuons à ce pôle une composition isotopique compatible avec la tendance isotopique générale des échantillons de sol : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19,0$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,7$. Par ailleurs, les analyses effectuées par Grousset et al. (1995) ont montré que les concentrations en Pb des poussières sahariennes pouvaient varier d'un ordre de grandeur par des effets de matrice (i.e., entre 17 et 293 ppm, soit de 0,9 à 14,7 fois la moyenne de la croûte continentale supérieure estimée à 20 ppm (Taylor et McLennan, 1985)). Par conséquent, le calcul des taux de contamination sera effectué en considérant successivement pour le pôle « poussières sahariennes » les concentrations extrêmes de 17 et 293 ppm. Il convient ensuite de définir un pôle pour les laves du Mont Cameroun. Une moyenne des roches saines sera utilisée : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 20,33$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,64$ et $[\text{Pb}] = 3,9\text{ppm}$ (données de Bulourde et al. (soumis)). Etant donné le caractère peu significatif des variations sur le rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sera préféré dans l'évaluation des taux de contamination. L'équation permettant de décrire un mélange à deux pôles a été établie par Langmuir et al. (1978) :

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}_{\text{mélange}}} = \frac{(X_{\text{pous}} \times C^{\text{Pb}}_{\text{pous}} \times \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}_{\text{pous}}} + X_{\text{bas}} \times C^{\text{Pb}}_{\text{bas}} \times \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}_{\text{bas}}})}{X_{\text{pous}} \times C^{\text{Pb}}_{\text{pous}} + X_{\text{bas}} \times C^{\text{Pb}}_{\text{bas}}}$$

sachant que : $X_{\text{bas}} + X_{\text{pous}} = 1$

avec :

$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}_{\text{bas}}}$ = composition isotopique moyenne en Pb dans les roches saines du Mont

Cameroun

$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}_{\text{pous}}}$ = composition isotopique moyenne en Pb dans les poussières sahariennes

$C^{\text{Pb}}_{\text{bas}}$ = concentration moyenne en Pb des roches saines du Mont Cameroun

$C^{\text{Pb}}_{\text{pous}}$ = concentration moyenne en Pb des poussières sahariennes

X_{bas} = fraction massique de basalte

X_{pous} = fraction massique de poussières sahariennes ou taux de contamination

Le taux de contamination est alors donné par :

$$X_{pous} = \frac{C^{Pb}_{bas} \times \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}_{bas} - \frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}_{mélange} \right)}{C^{Pb}_{pous} \times \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}_{mélange} - \frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}_{pous} \right) + C^{Pb}_{bas} \times \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}_{bas} - \frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}_{mélange} \right)}$$

Pour l'échantillon CA9VC7 qui montre la plus grande variation isotopique (fig.6.4), nous obtenons un taux de contamination compris entre 4% (pôle « poussières sahariennes » à 293ppm) et 43% (pôle « poussières sahariennes » à 17ppm). Pour l'échantillon CA9JC2 qui présente un changement isotopique moindre (fig.6.4), le taux de contamination se situe dans une gamme allant de 0,9% (pôle « poussières sahariennes » à 293ppm) à 30% (pôle « poussières sahariennes » à 17ppm). Il existe donc une large incertitude quant aux pourcentages de contamination dans les sols.

A défaut de pouvoir quantifier précisément le phénomène, nous remarquerons que la composition isotopique du Pb n'est pas modifiée dans les mêmes proportions à l'intérieur de chaque séquence de sol ; l'amplitude des variations isotopiques étant fonction :

- ♦ de la durée d'exposition des séquences de sol en surface et de la quantité de poussières sahariennes reçues pendant cette période.
- ♦ de la différence de composition isotopique entre les sols et les poussières sahariennes. Celle-ci peut fortement varier du fait du caractère hétérogène de la signature isotopique du Pb dans les poussières.
- ♦ des concentrations respectives en Pb dans les sols et les poussières.

Au final, les variations isotopiques les plus importantes sont attendues dans les séquences de sol ayant subi des apports en grande quantité de poussières sahariennes riches en Pb, caractérisées par une signature isotopique différant largement de celle des roches basaltiques du Mont Cameroun.

6.2.2.b. Le strontium et le néodyme

A l'image du Pb, le Sr et le Nd présentent des changements systématiques de composition isotopique dans les séquences de sol des profils CA9JC et CA9VC. Les variations les plus significatives sont enregistrées sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui augmente dans chaque séquence de sol depuis les horizons internes de type C ou B/C vers les horizons de surface A_1 (fig.6.7.a et 6.7.b). Les variations sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont moindres et dans la plupart des cas du domaine des erreurs analytiques. Cependant, elles présentent un caractère systématique allant dans le sens d'une diminution du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les horizons de surface A_1 (fig.6.7.a et 6.7.b). Une part du Nd (in extenso, des terres rares) et du Sr dans les sols a donc été importée et n'est pas d'origine magmatique.

Contrairement au Pb, les apports en Sr et en terres rares ne s'accompagnent pas de hausse notable de concentration (fig.6.7.a et 6.7.b). A l'inverse, la concentration en Sr diminue alors que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente (excepté dans la séquence de sol supérieure du profil CA9VC). Il convient de noter que les poussières sahariennes se caractérisent par des concentrations en Sr de l'ordre de 280 ppm (tableau 6.2), toujours inférieures à celles rencontrées dans les basaltes. Les apports sahariens entraînent donc forcément une chute de la concentration en Sr dans les horizons A_1 . Cette baisse est accentuée par le fait que le Sr, élément réputé mobile au cours de l'altération (Middelburg et al., 1988 ; Nesbitt et Wilson, 1992), peut de surcroît être lessivé de ces horizons. La séquence de sol supérieure du profil CA9VC échappe néanmoins à la règle générale avec une concentration en Sr légèrement plus élevée dans l'horizon A_1 (échantillon CA9VC7) que dans l'horizon C (échantillon CA9VC6). Une telle augmentation de teneur traduit nécessairement un gain relatif en Sr, vraisemblablement lié à des pertes moins importantes en Sr qu'en d'autres éléments.

Les concentrations en Nd dans les poussières sahariennes (tableau 6.2) étant tantôt plus élevées, tantôt plus faibles que dans les basaltes, il est impossible de prédire dans quels sens les apports sahariens vont faire évoluer les teneurs en terres rares dans les séquences de sol. Dans les séquences de sol intermédiaires et sommitales des profils CA9VC et CA9JC, la teneur en terres rares augmente, suggérant un gain effectif. Dans les séquences de sol basales, on relève au contraire une diminution de la teneur en terres rares semblant indiquer une perte. Cependant, les pertes en terres rares sont généralement mineures lors des processus d'altération étant donné leur caractère peu mobile (Middelburg et al., 1988). Dès lors, la chute de teneur observée dans les séquences de sol basales des profils CA9VC et CA9JC pourrait finalement ne traduire

PROFIL CA9JC

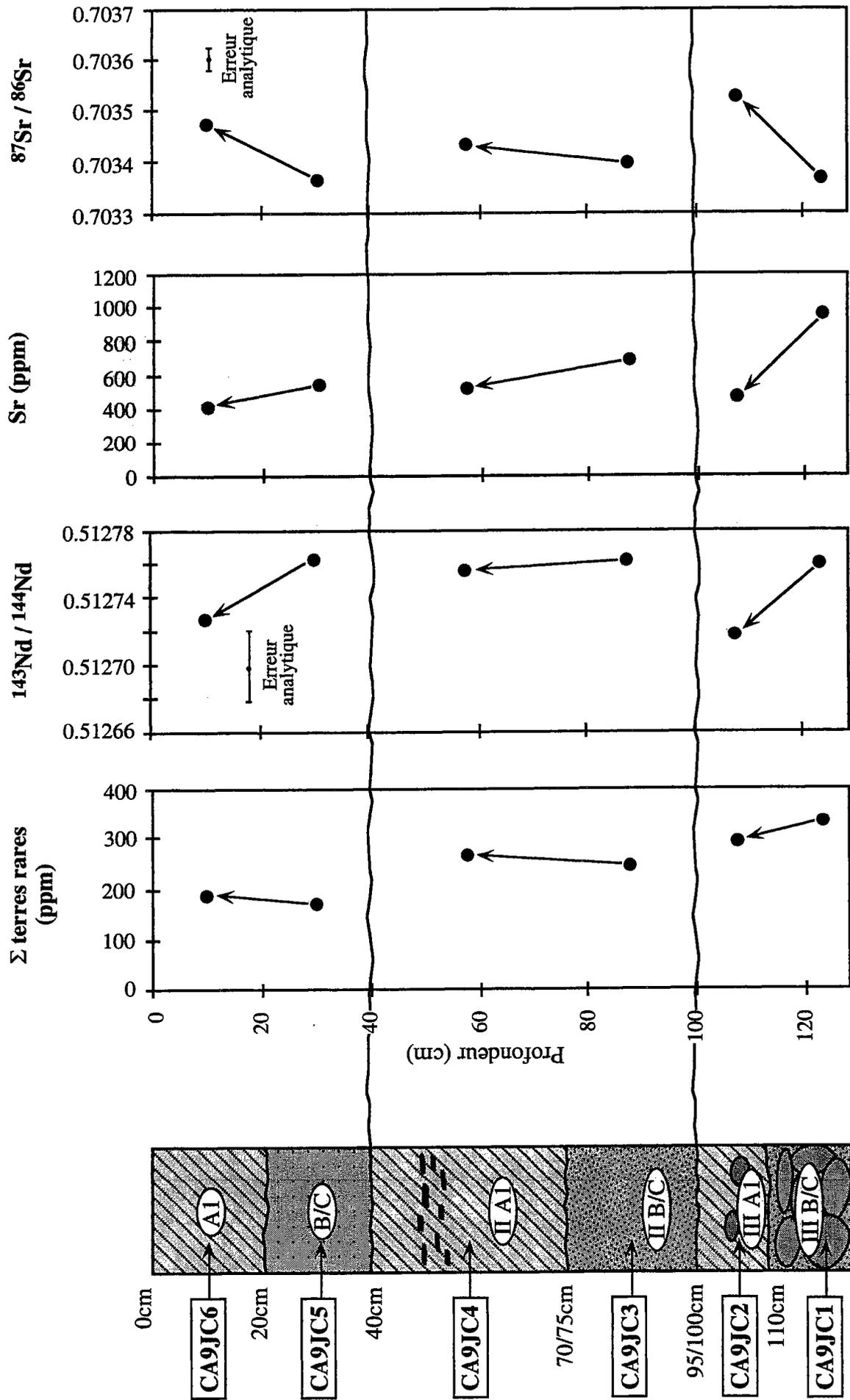


Fig. 6.7.a : Variations des teneurs en terres rares et en Sr et évolution de la composition isotopique du Nd et du Sr en fonction de la profondeur dans le profil CA9JC.

PROFIL CA9VC

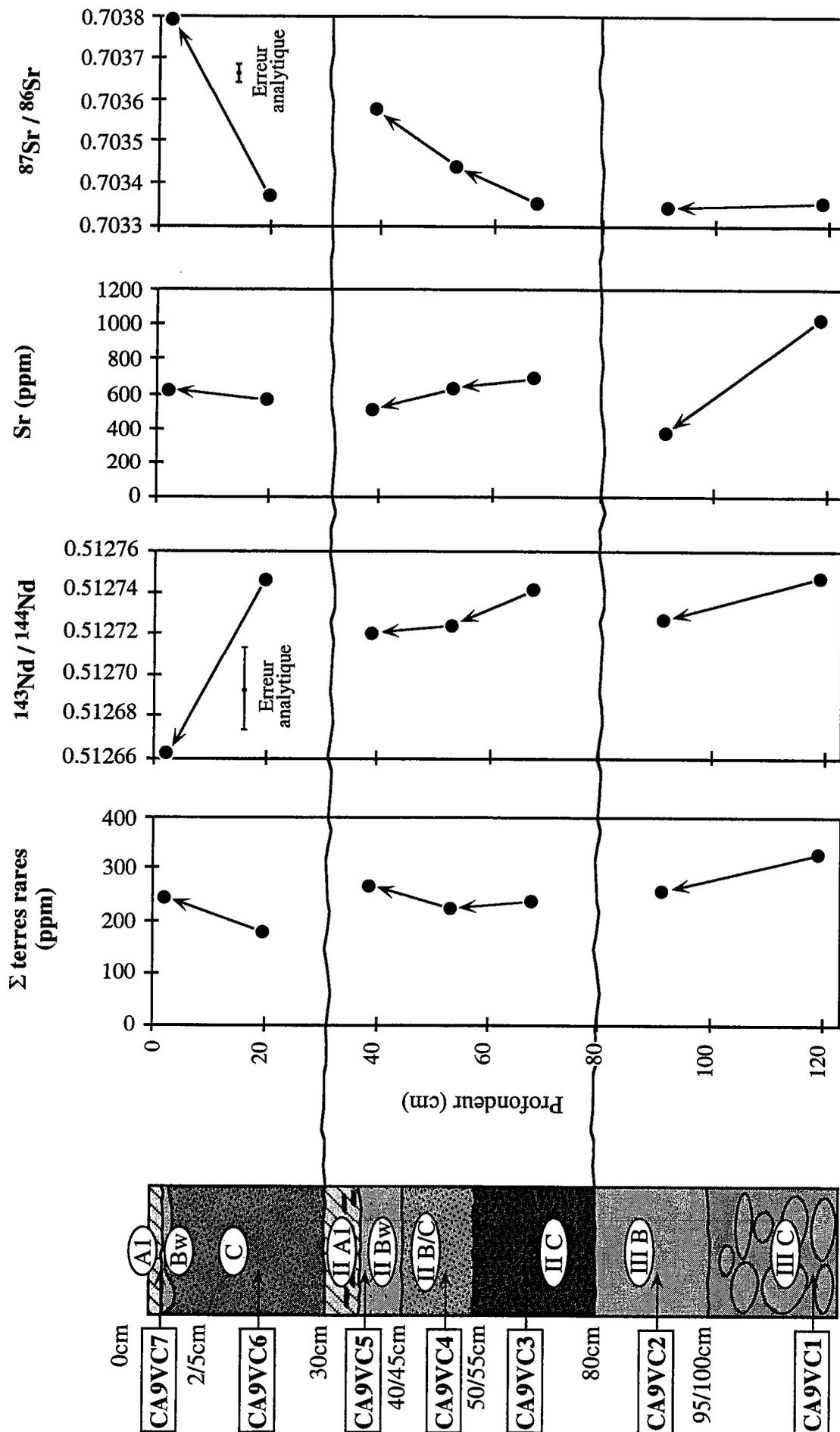


Fig.6.7.b : Variations des teneurs en terres rares et en Sr et évolution de la composition isotopique du Nd et du Sr en fonction de la profondeur dans le profil CA9VC.

qu'un simple appauvrissement relatif lié à un apport de poussières sahariennes moins riches en terres rares que la lave. Elle ne remet nullement en cause l'existence d'un apport en terres rares démontré par la variation du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Les diagrammes de corrélation $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ montrent qu'il existe sans conteste un lien entre les variations isotopiques observées (fig.6.8). Le diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ prouve clairement qu'il ne peut s'agir d'une contamination par des poussières volcaniques et que les variations sont attribuables à l'introduction d'une composante crustale dans les sols. Nous proposons donc que les apports sahariens mis en évidence grâce aux isotopes du Pb soient aussi à l'origine des changements isotopiques en Sr et en Nd dans les profils étudiés.

Nous constatons dans un diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que les horizons internes des séquences de sol (i.e., les horizons de type C ou B/C) se positionnent dans le domaine défini par les roches saines du Mont Cameroun (fig.6.9). Par conséquent, nous ne décelons pas pour ces horizons d'apport en Sr et en Nd. Ces apports sont par contre indéniables dans les horizons supérieurs des séquences de sol (i.e., les horizons de type A₁) qui sortent de la gamme isotopique des roches saines.

Dans le diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, nous pouvons tracer une hyperbole de mélange entre un pôle poussière saharienne moyenne et un pôle roche saine moyenne du Mont Cameroun (fig.6.9). Les coordonnées de chaque point de l'hyperbole sont calculées en utilisant les équations de mélange bipolaire de Langmuir et al. (1978) :

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{mélange}}} = \frac{(X_{\text{pous}} \times C^{\text{Sr}}_{\text{pous}} \times \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{pous}}} + X_{\text{bas}} \times C^{\text{Sr}}_{\text{bas}} \times \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{bas}}})}{X_{\text{pous}} \times C^{\text{Sr}}_{\text{pous}} + X_{\text{bas}} \times C^{\text{Sr}}_{\text{bas}}}$$

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{\text{mélange}}} = \frac{(X_{\text{pous}} \times C^{\text{Nd}}_{\text{pous}} \times \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{\text{pous}}} + X_{\text{bas}} \times C^{\text{Nd}}_{\text{bas}} \times \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{\text{bas}}})}{X_{\text{pous}} \times C^{\text{Nd}}_{\text{pous}} + X_{\text{bas}} \times C^{\text{Nd}}_{\text{bas}}}$$

avec :

$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{bas}}}$ et $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{\text{bas}}}$ = compositions isotopiques moyennes en Sr et en Nd des roches saines du Mont Cameroun

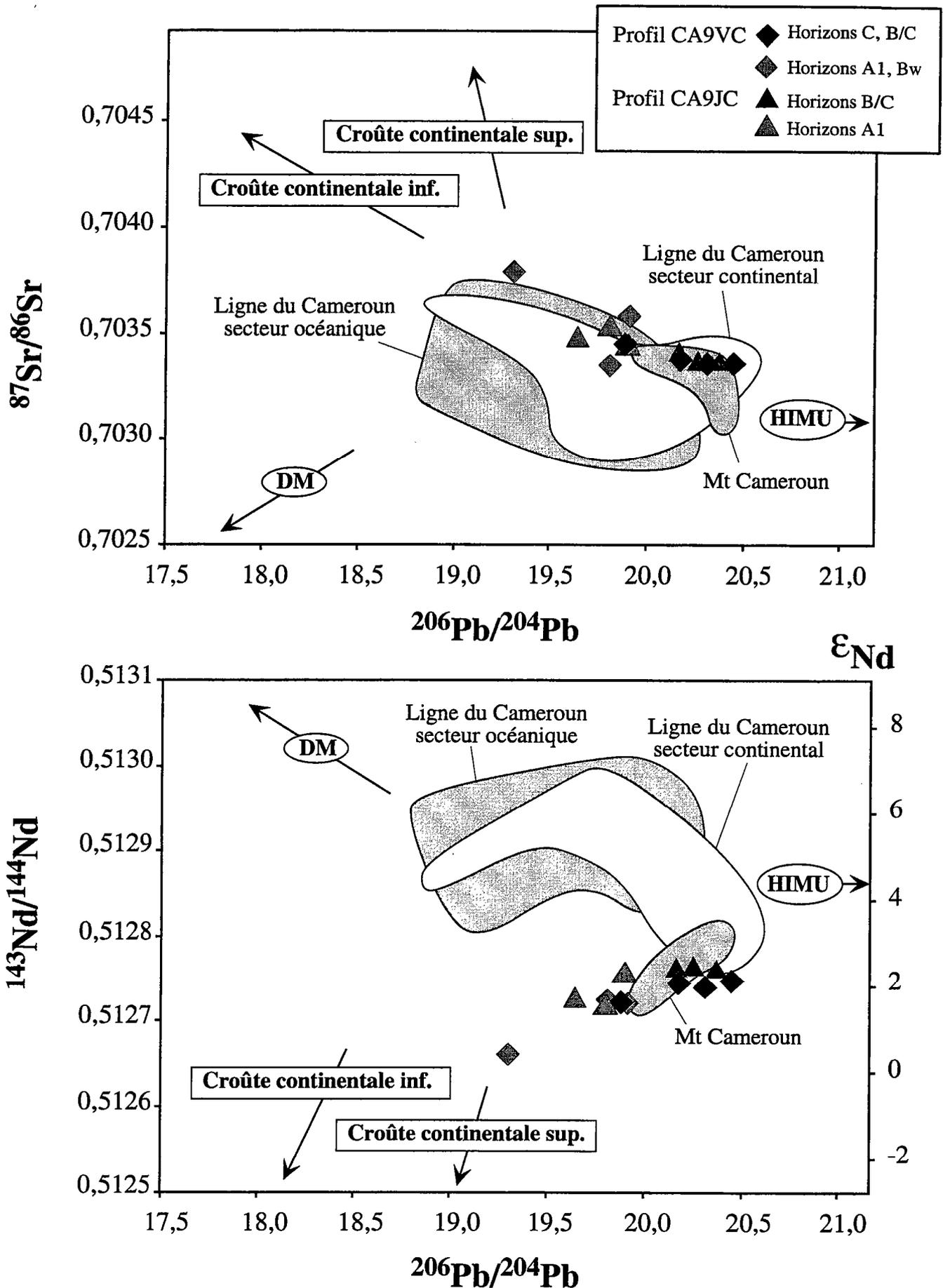


Fig.6.8 : Diagrammes de corrélation $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ montrant l'orientation de la composition isotopique des échantillons de sol vers un pôle crustal. Les domaines correspondant au Mont Cameroun et à la Ligne du Cameroun sont issus de données de Halliday et al. (1988), Halliday et al. (1990), Lee et al. (1994) et Bulourde et al. (soumis).

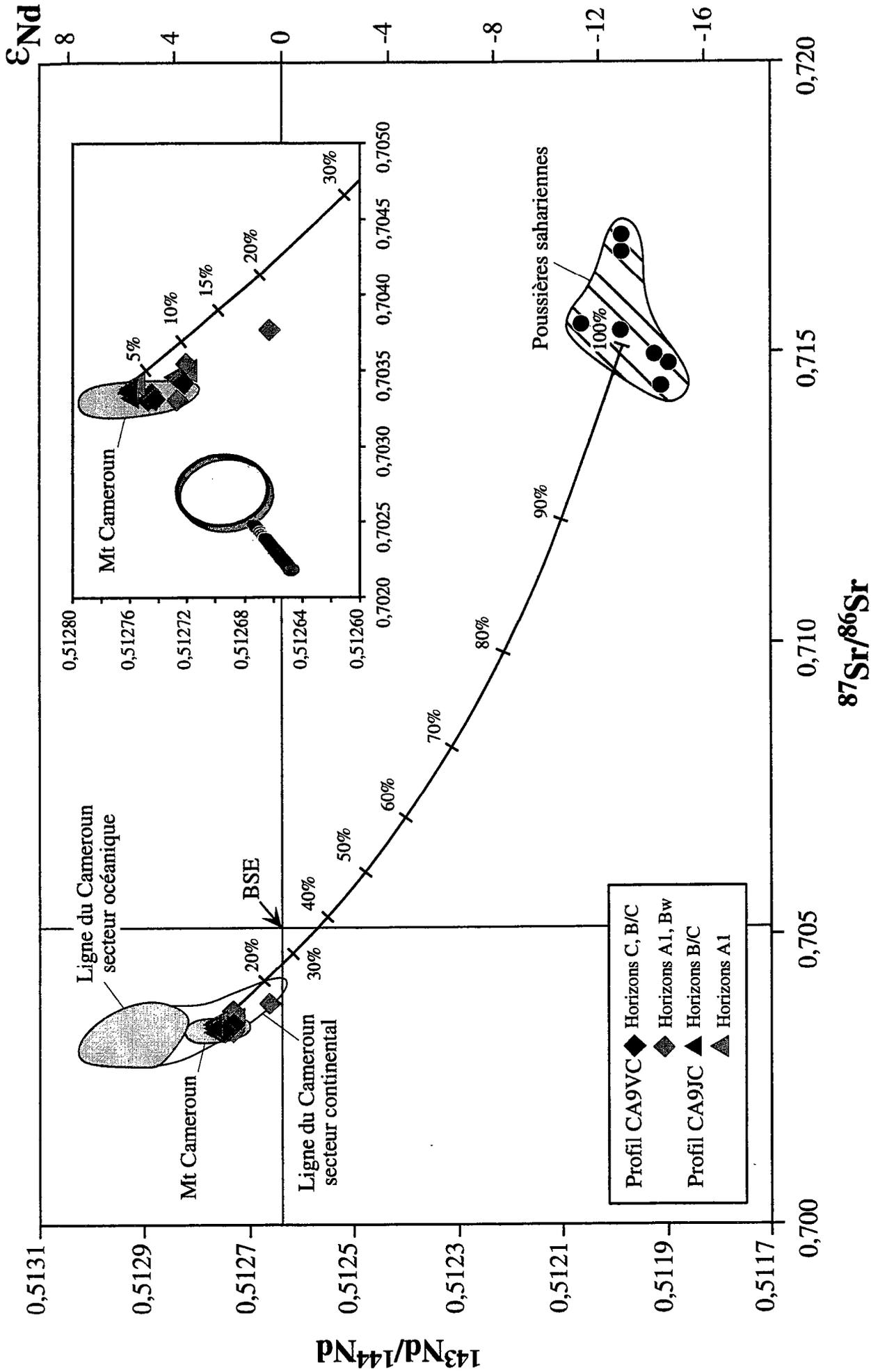


Fig.6.9 : Composition isotopique du Sr et du Nd dans les échantillons de sols. La courbe représente une hyperbole de mélange entre un pôle roche saine moyenne du Mont Cameroun ($[\text{Nd}] = 1014\text{ppm}$ et $[\text{Sr}] = 70\text{ppm}$) et un pôle poussière saharienne moyenne ($[\text{Nd}] = 40\text{ppm}$ et $[\text{Sr}] = 286\text{ppm}$). La fraction massive de poussière saharienne est précisée le long de l'hyperbole. Les domaines correspondant au Mont Cameroun et à la Ligne du Cameroun sont issus de données de Halliday et al. (1988), Halliday et al. (1990), Lee et al. (1994) et Bulourde et al. (soumis). Les données sur les poussières sahariennes (ronds noirs inclus dans le domaine hachuré) proviennent des travaux de Grousset et al. (1988) et Grousset et al. (1992).

$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{pous}}$ et $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{pous}}$ = compositions isotopiques moyennes en Sr et en Nd des

poussières sahariennes

$C_{\text{bas}}^{\text{Sr}}$ et $C_{\text{bas}}^{\text{Nd}}$ = concentrations moyennes en Sr et en Nd des roches saines du Mont Cameroun

$C_{\text{pous}}^{\text{Sr}}$ et $C_{\text{pous}}^{\text{Nd}}$ = concentrations moyennes en Sr et en Nd des poussières sahariennes

X_{bas} = fraction massique de basalte

X_{pous} = fraction massique de poussières sahariennes ou taux de contamination

Les paramètres moyens utilisés dans les équations sont :

♦ pour les roches saines du Mont Cameroun : $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512770$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,703330$, [Nd] = 70ppm et [Sr] = 1014ppm (d'après une compilation de données de Déruelle et al. (1987), Halliday et al. (1988), Halliday et al. (1990) et Bulourde et al. (soumis))

♦ pour les poussières sahariennes : $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,511964$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,715558$, [Nd] = 40ppm et [Sr] = 286ppm (d'après des données de Grousset et al. (1988) et Grousset et al. (1992) ; cf. tableau 6.2).

| N°Echantillon | $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ | Nd (ppm) | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | Sr (ppm) |
|---------------|-----------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| #367 | 0,511911 | 29,2 | 0,714435 | 281 |
| M19 | 0,511984 | 38,6 | 0,717030 | 199 |
| M20 | 0,511895 | 42,0 | 0,714818 | 347 |
| M21 | 0,511923 | 42,2 | 0,715007 | 367 |
| M22 | 0,511987 | 39,4 | 0,715377 | 294 |
| M23 | 0,511985 | 52,8 | 0,716747 | 246 |
| M24 | 0,512065 | 35,6 | 0,715492 | 267 |

Tableau 6.2 : Teneurs et compositions isotopiques du Sr et du Nd dans des échantillons de poussières sahariennes (Grousset et al., 1988 ; Grousset et al., 1992).

Les échantillons de sol ne se placent pas sur l'hyperbole de mélange (fig.6.9). Sachant que la courbure de celle-ci dépend des concentrations respectives en Sr et en Nd dans les deux pôles du mélange, il importe de s'interroger sur la pertinence des pôles pris en compte. Ainsi, dans les horizons A₁, les apports ne s'effectuent pas sur un matériel de type roche saine mais sur des matériaux affectés par l'altération. Or, il est

raisonnable d'imaginer que ceux-ci possèdent des concentrations en Sr et en Nd différentes de celles d'une roche saine. Le choix d'un pôle roche saine moyenne du Mont Cameroun semble donc inadapté. De plus, le pôle poussière saharienne moyenne est-il vraiment représentatif des apports sahariens dans les séquences de sol ? Un tel problème nécessite d'être traité séquence de sol par séquence de sol. Considérons l'exemple de la séquence de sol sommitale du profil CA9VC (échantillons CA9VC6 et CA9VC7) où la variation isotopique en Sr et en Nd est la plus importante. L'échantillon CA9VC6 qui d'un point de vue isotopique ne présente pas d'évidence de contamination est choisi comme pôle roche. Notons que ceci revient à considérer, en première approximation, que l'échantillon CA9VC7 posséderait des concentrations en Sr et en Nd semblables à CA9VC6 en l'absence de contamination. Dans la figure 6.10, trois hyperboles de mélange ont été tracées en considérant successivement comme pôle poussière saharienne (i) la poussière la plus riche en Nd (hyperbole ①), (ii) une poussière saharienne moyenne (hyperbole ②) et (iii) la poussière saharienne la moins riche en Nd (hyperbole ③). Les échantillons CA9VC6 et CA9VC7 sont pratiquement alignés sur l'hyperbole ①. Les changements de composition isotopique en Sr et en Nd à l'intérieur de cette séquence de sol peuvent donc s'expliquer par une contamination en poussières sahariennes riches en Nd (et relativement pauvres en Sr), à hauteur de 7%. Une méthode de résolution similaire nous indique pour la séquence de sol CA9JC1-CA9JC2 un taux de contamination de 5% (fig.6.10).

Grâce à ces taux, nous pouvons calculer la concentration en Pb des poussières sahariennes nécessaire pour expliquer les variations isotopiques de cet élément. Elle est donnée par :

$$C_{pous}^{Pb} = \frac{(1 - X_{pous}) \times (C_{bas}^{Pb} \times \frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{bas} - C_{bas}^{Pb} \times \frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{mélange})}{X_{pous} \times (\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{mélange} - \frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{pous})}$$

Les valeurs trouvées de 70ppm pour la séquence de sol CA9VC6-CA9VC7 et de 50ppm pour la séquence de sol CA9JC1-CA9JC2 sont compatibles avec celles comprises entre 17 et 293ppm mentionnées par Grousset et al. (1995) pour les poussières sahariennes. Dès lors, les taux de contamination calculés, avec un maximum de 7% pour les séquences de sol des profils CA9JC et CA9VC, semblent tout à fait réalistes. Cependant, nous remarquerons que les concentrations en Pb requises dans les

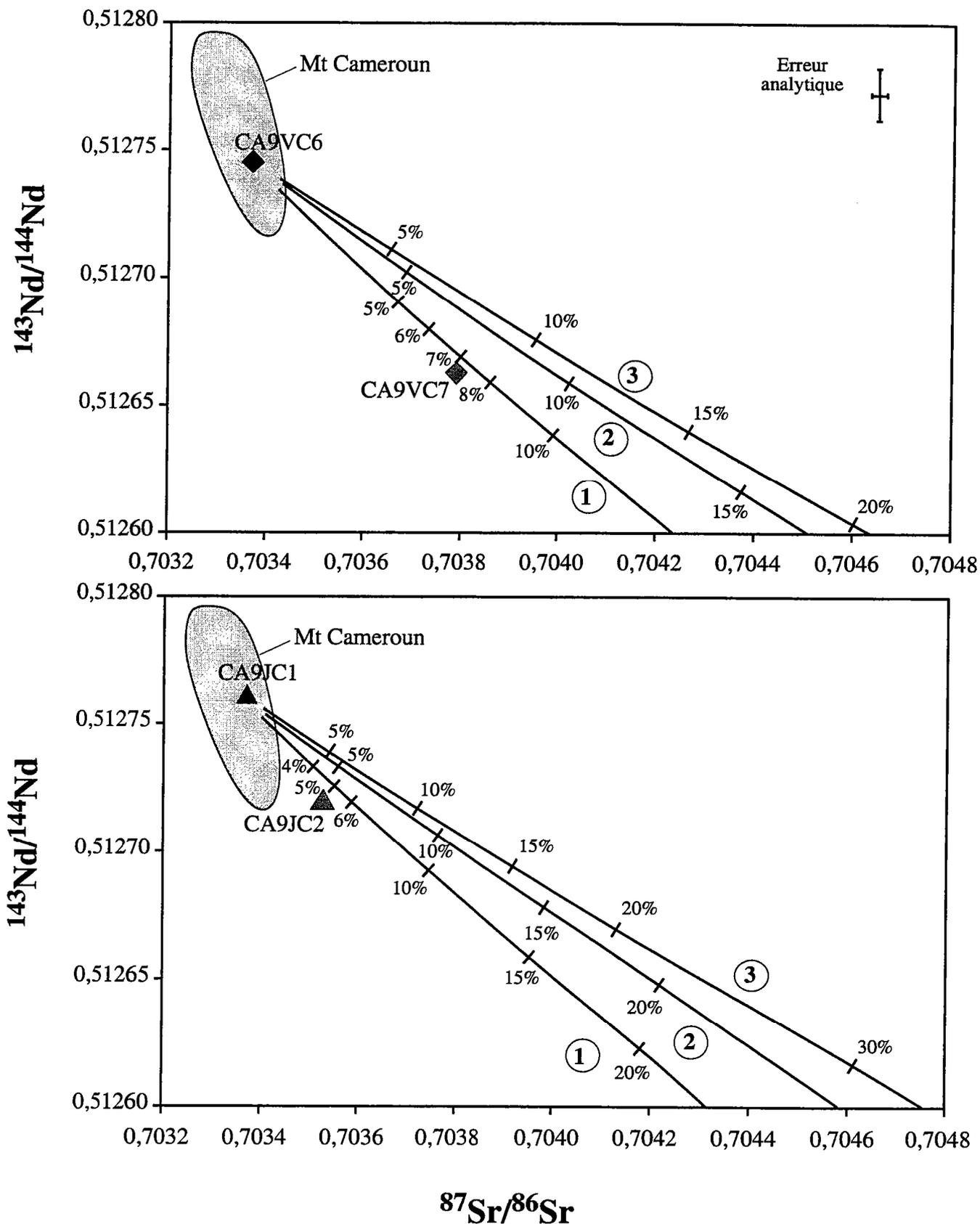


Fig.6.10 : Diagrammes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ montrant trois hyperboles de mélange tracées en choisissant comme pôles roches les échantillons CA9VC6 et CA9JC1 et comme pôles poussières sahariennes (i) la poussière la plus riche en Nd (hyperbole ①) (ii) une poussière moyenne (hyperbole ②) et (iii) la poussière la moins riche en Nd (hyperbole ③). La fraction massique de poussière saharienne est précisée le long des courbes. Le changement de composition isotopique entre les échantillons CA9VC6 et CA9VC7 appartenant à la même séquence de sol est compatible avec une contamination de l'ordre de 7% par des poussières sahariennes relativement riches en Nd (et pauvres en Sr). Ce taux est de 5% pour les échantillons CA9JC1 et CA9JC2.

poussières sahariennes varient d'une séquence de sol à l'autre et dépassent nettement la moyenne de la croûte continentale (i.e., 20ppm (Taylor et McLennan, 1985)). Ces différences de teneurs en Pb se justifient probablement par des différences d'ordre minéralogique. Grousset et al. (1992) ont montré que les loess tunisiens qui résultent de l'accumulation de poussières sahariennes se composent pour l'essentiel de quartz et de feldspath potassique en proportions variables : de 30 à 65% de quartz et de 5 à 25% de feldspath potassique. Or, le Pb, pour des raisons de compatibilité magmatique, est préférentiellement concentré dans le feldspath potassique mais est absent du quartz. Par conséquent, il est clair que les abondances relatives de quartz et de feldspath potassique contrôlent la teneur en Pb des poussières sahariennes. Ainsi, des poussières pauvres en quartz et riches en feldspath potassique posséderont des teneurs en Pb élevées, potentiellement supérieures à la moyenne de la croûte continentale. Ceci permettrait d'expliquer les fortes teneurs en Pb de 50 et 70ppm calculées dans les poussières.

Par ailleurs, à partir des taux de contamination, il est possible de déterminer quelles devraient être les concentrations en Sr, Nd et Pb dans le matériel résultant du mélange (e.g., CA9VC7). En effet, d'après Langmuir et al. (1978), pour un élément *i* donné :

$$C^i_{mélange} = X_{pous} \times C^i_{pous} + (1 - X_{pous}) \times C^i_{bas}$$

Les teneurs en Sr, Nd et Pb dans CA9VC7 devraient être respectivement de 539ppm, 36,8ppm et 6,7ppm. Ces valeurs sont à comparer avec les concentrations réelles mesurées dans cet échantillon : [Sr] = 621ppm, [Nd] = 46,2ppm et [Pb] = 9,2ppm. Les écarts relevés montrent que les concentrations dans CA9VC7 ne sont pas uniquement le reflet d'un mélange entre des poussières sahariennes et l'échantillon CA9VC6 (choisi comme matériel de départ non contaminé). Les éléments enregistrent aussi des variations absolues et/ou relatives de teneurs associées aux processus d'altération.

6.2.3. Cas du profil CA9H

6.2.3.a. Le plomb

Dans la séquence de sol basale du profil CA9H (échantillons CA9H1, CA9H2 et CA9H3), les changements isotopiques en Pb sont similaires à ceux relevés dans les séquences de sol

PROFIL CA9H

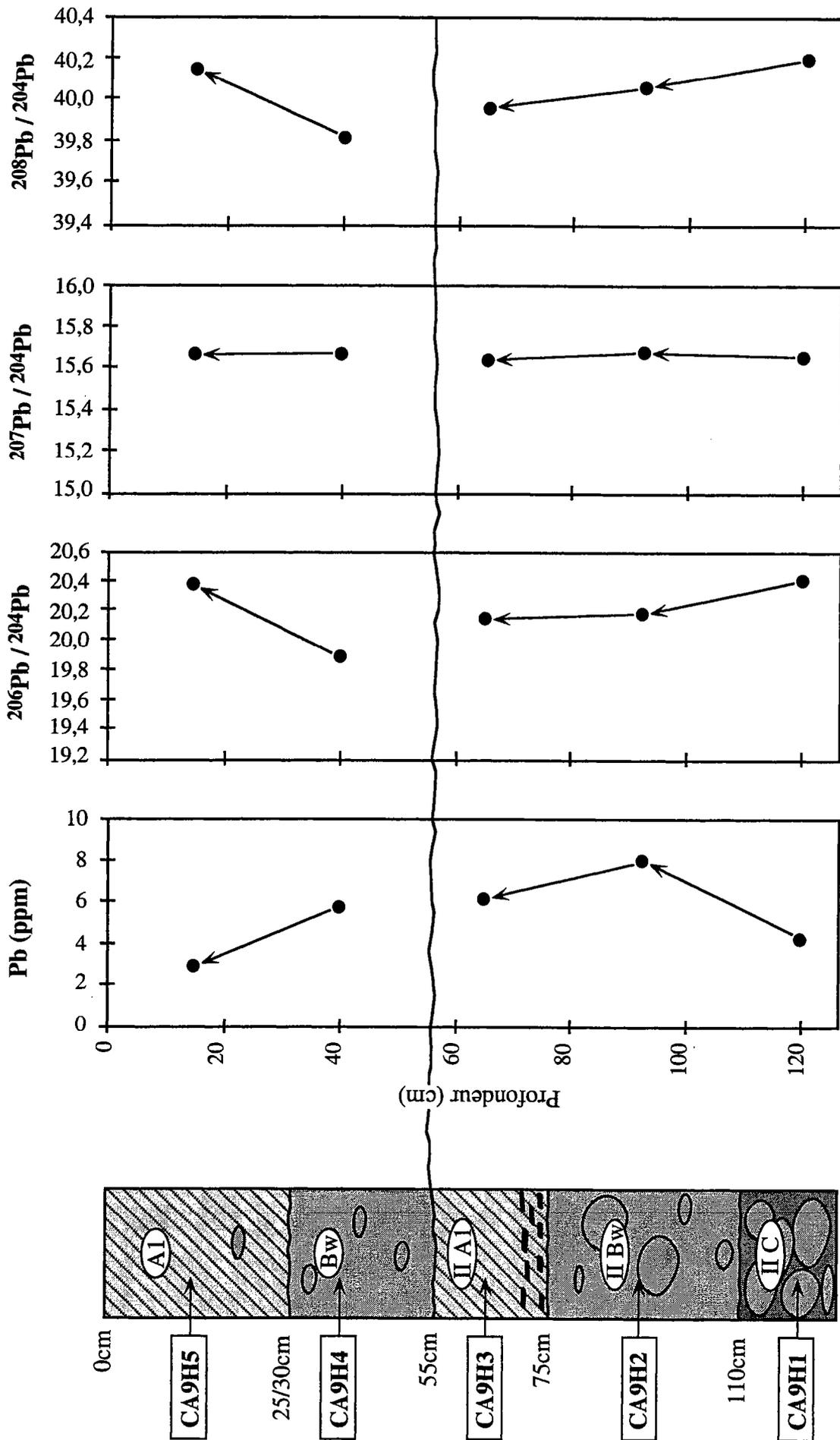


Fig.6.11 : Variations de la teneur et de la composition isotopique du Pb en fonction de la profondeur dans le profil CA9H.

PROFIL CA9H

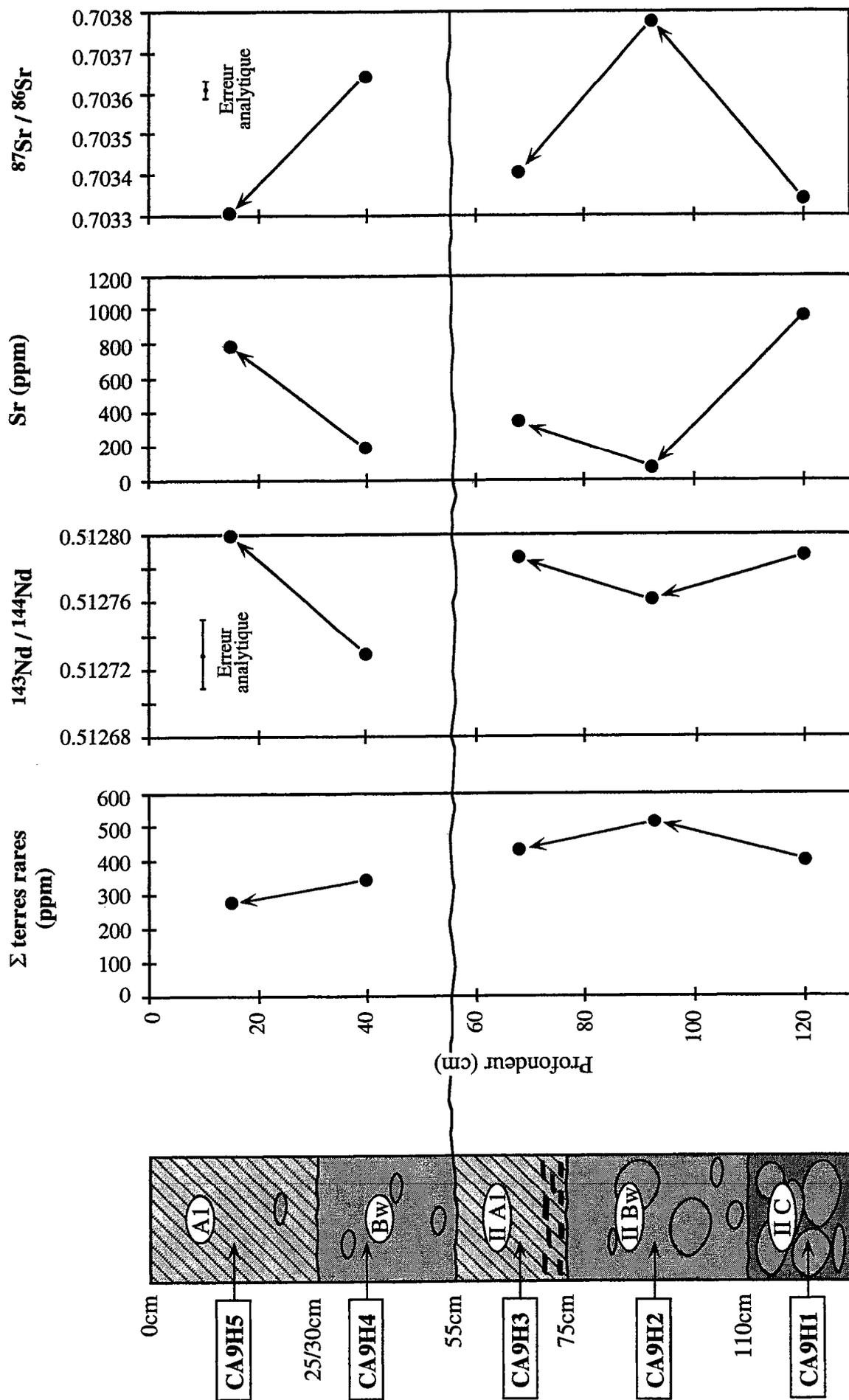


Fig.6.12 : Variations des teneurs en terres rares et en Sr et évolution de la composition isotopique du Nd et du Sr en fonction de la profondeur dans le profil CA9H.

des profils CA9JC et CA9VC. Ainsi, nous constatons une baisse des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ depuis l'horizon II C vers l'horizon II A₁ tandis que le rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ reste constant (fig.6.11). Toutefois, contrairement à ce qui est observé dans les profils CA9VC et CA9JC, la composition isotopique la moins radiogénique en Pb, notée dans l'horizon II A₁, ne coïncide pas avec le pic de concentration en Pb, observé ici dans l'horizon II B_w. Dans la séquence de sol sommitale (échantillons CA9H4 et CA9H5), les variations isotopiques sont inversées : hausse des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans l'horizon A₁ conjuguée à une baisse de la concentration en Pb (fig.6.11).

La comparaison avec la signature isotopique en Pb des roches saines du Mont Cameroun (fig.6.13) montre que :

- ◆ Les horizons A₁, II A₁, II B_w et II C possèdent des compositions isotopiques dans la gamme des roches saines. Nous noterons cependant une variation isotopique importante entre l'horizon II C, d'une part, et les horizons II A₁ et II B_w, d'autre part, appartenant à la même séquence de sol.
- ◆ Seul l'horizon B_w (échantillon CA9H4) s'écarte significativement du domaine de composition magmatique

6.2.3.b. Le strontium et le néodyme

La séquence de sol basale montre, entre les horizons II C et II B_w, une forte augmentation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ accompagné d'un appauvrissement marqué en Sr (fig.6.12). Comparé à l'horizon II B_w, l'horizon II A₁ sus-jacent présente un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus faible et une teneur en Sr plus élevée. De même, l'horizon A₁, dans la séquence de sol supérieure, se caractérise par une signature isotopique en Sr moins radiogénique et une concentration en Sr plus forte que l'horizon B_w qu'il surmonte (fig.6.12). Nous noterons que les isotopes du Sr et du Nd suivent une logique de variation identique à celle décrite dans les profils CA9JC et CA9VC, à savoir : lorsque le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente, le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ diminue et lorsque le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diminue, le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ augmente (fig.6.12).

Comme pour le Pb, les horizons A₁, II A₁ et II C se situent dans le domaine de composition isotopique des roches saines du Mont Cameroun. A l'inverse, les horizons B_w et II B_w s'en éloignent nettement (fig.6.13), indiquant la présence d'une composante crustale (i.e., poussières sahariennes). Cette composante existe aussi vraisemblablement dans les horizons de type A₁ et explique notamment la majeure partie de la différence isotopique en Pb entre l'horizon II C et l'horizon II A₁. Cependant, il est clair qu'un phénomène se superpose aux

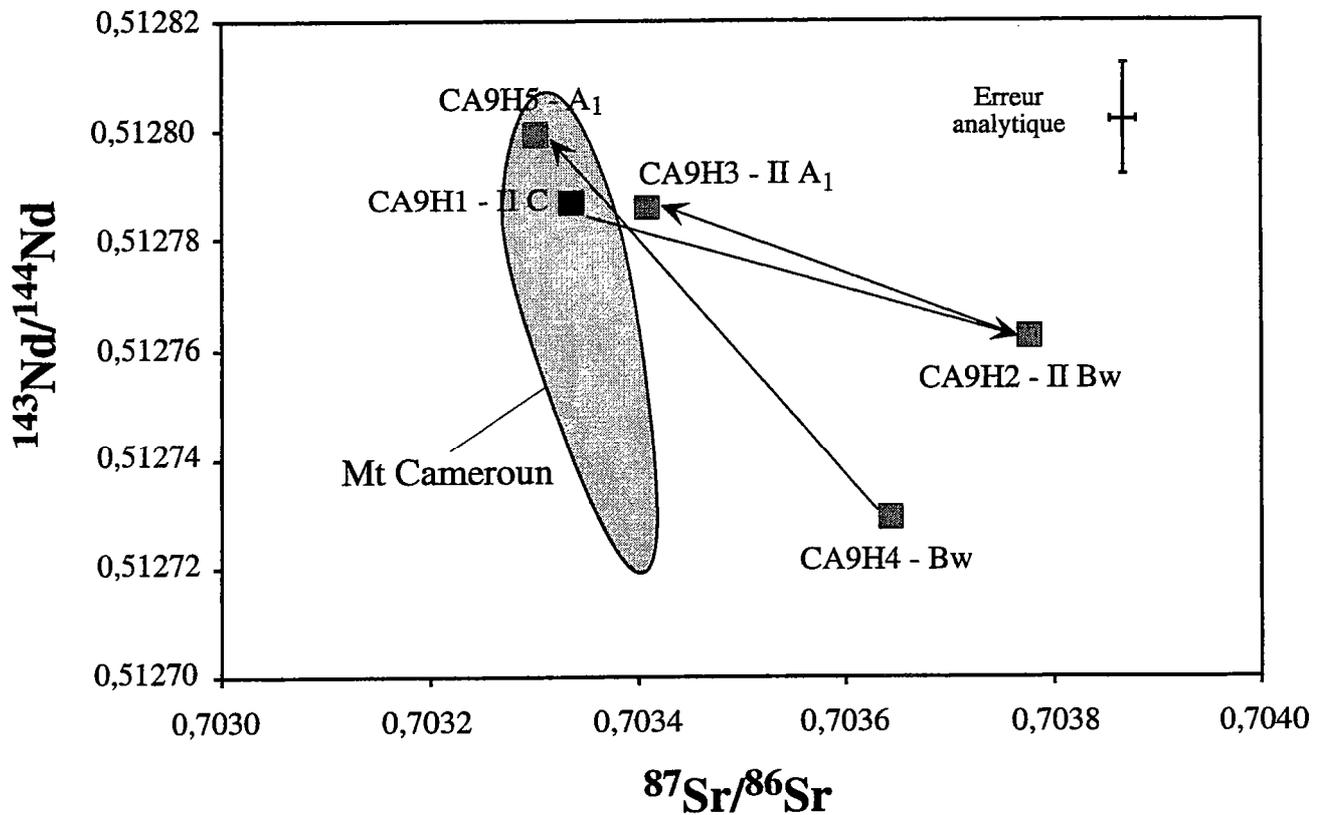
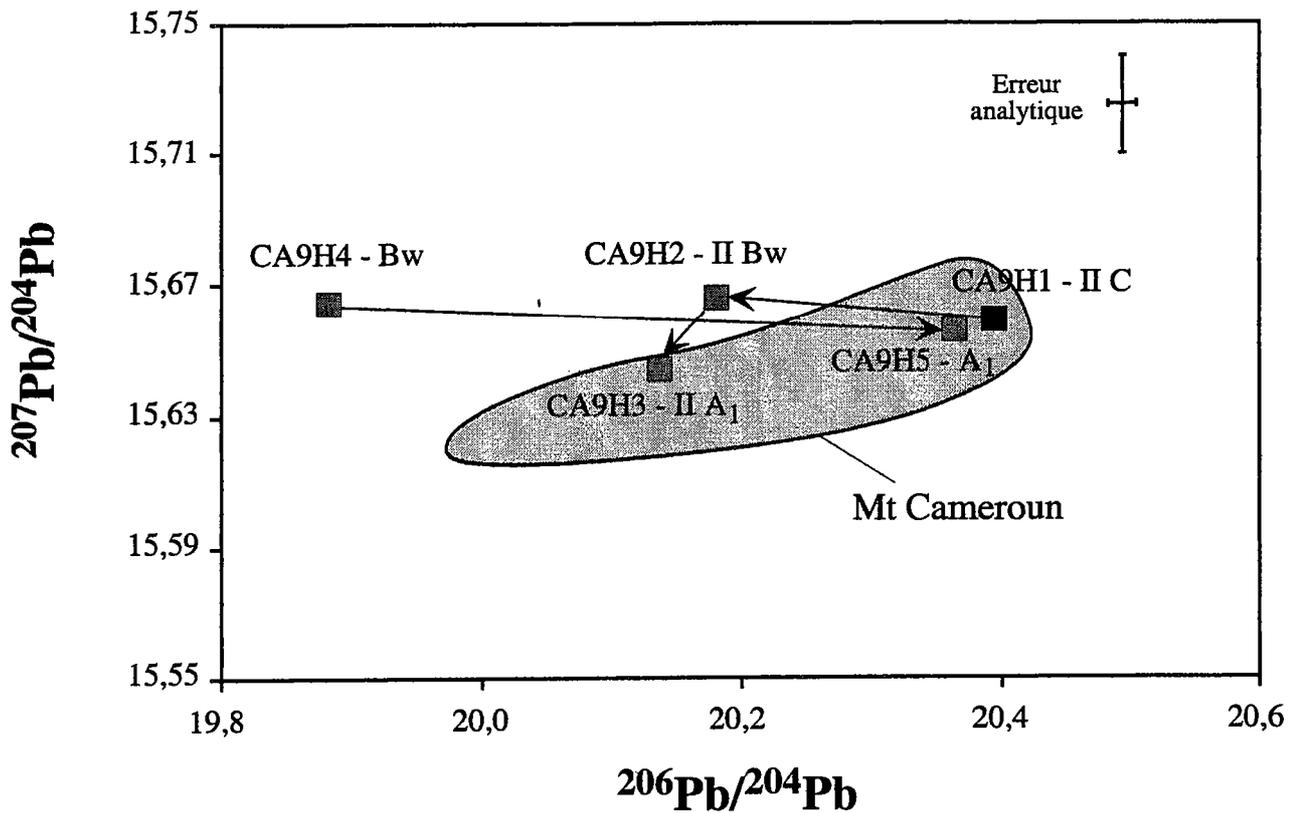


Fig.6.13 : Diagrammes $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des échantillons du profil CA9H. Seuls les horizons de type Bw montrent une signature isotopique en dehors du domaine des roches saines du Mont Cameroun (surface grisée). Les flèches relient les échantillons appartenant à une même séquence de sol.

apports sahariens dans les horizons de type A_1 ramenant leur composition isotopique dans la gamme des roches saines. Cette tendance vers les roches saines confirme l'hypothèse, formulée au chapitre 5.2.2, d'un apport de laves basaltiques fraîches dans les horizons A_1 et II A_1 du profil CA9H ; cet apport s'effectuant soit par le dépôt de poussières volcaniques, soit par des processus de solifluxion à partir de zones localisées en amont du profil (cf. chapitre 5.2.2).

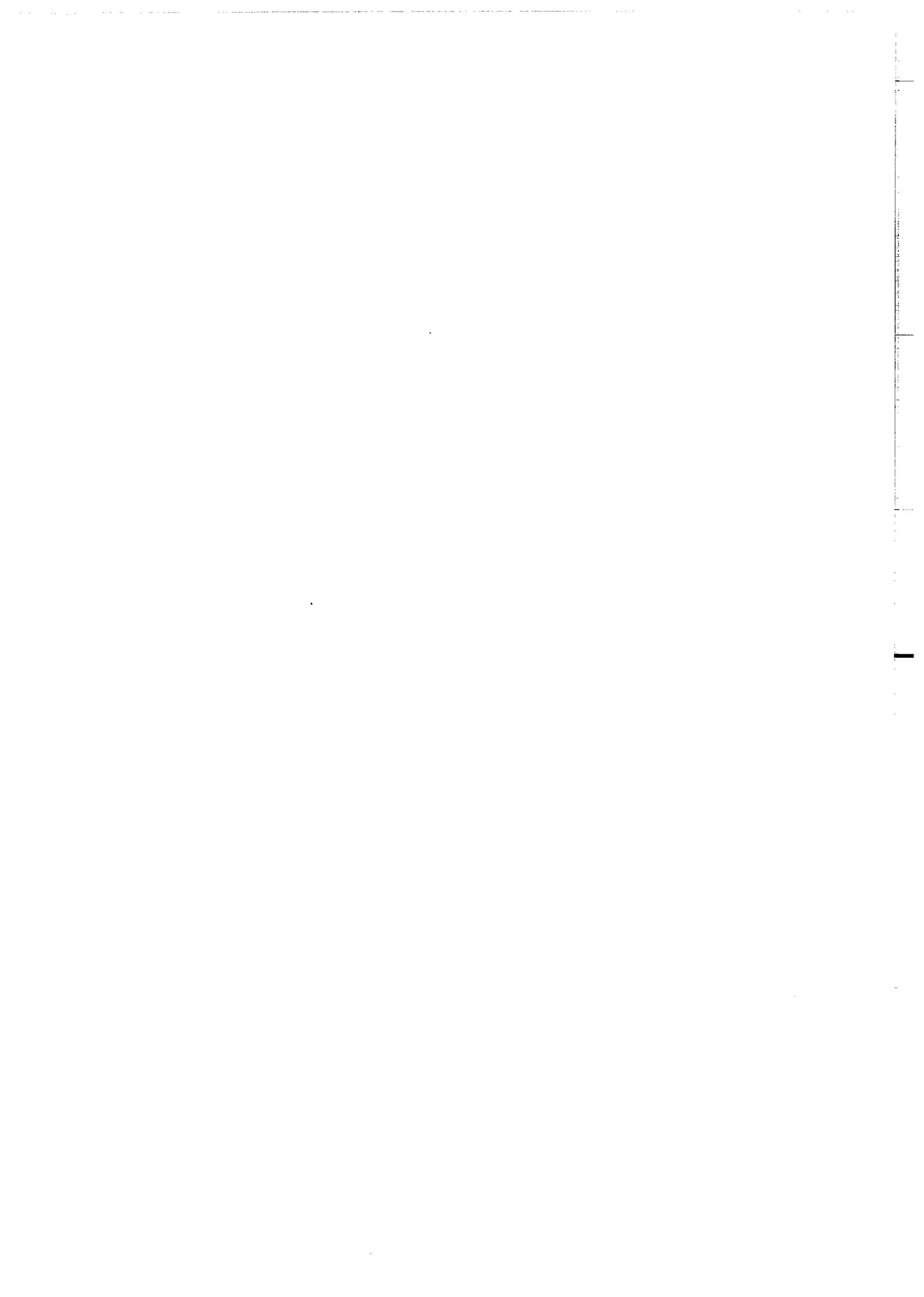
Par conséquent, la composition isotopique des horizons A_1 et II A_1 du profil CA9H ne résulte pas d'un mélange binaire entre les poussières sahariennes et les matériaux sols mais d'un mélange ternaire impliquant un troisième pôle d'affinité magmatique (différent dans les deux cas). Dès lors, l'équation de mélange de Langmuir et al. (1978), uniquement valable pour les systèmes à deux pôles, ne peut plus être appliquée pour calculer les taux de contamination en poussières sahariennes dans ces horizons. Ce calcul ne sera pas non plus effectué dans les horizons B_w et II B_w . En effet, il n'est pas exclu que ces horizons aient bénéficié, à l'instar des horizons A_1 et II A_1 , d'apports de matériaux volcaniques frais au cours de la pédogenèse, en quantité toutefois plus faible que les horizons de surface de type A_1 et, de ce fait, insuffisante pour ramener leur composition isotopique dans la gamme des roches saines.



CHAPITRE 7

LES MOBILITES CHIMIQUES ELEMENTAIRES DANS LES SOLS

A la lumière des résultats précédents, nous allons procéder dans ce chapitre à un examen approfondi des variations de concentration en éléments majeurs et en éléments traces dans les séquences de sol. Notre but sera de déterminer quels éléments ont été mobilisés au cours de l'altération et dans quelles proportions.



Chapitre 7 – Les mobilités chimiques élémentaires dans les sols

7.1. Introduction

La caractérisation des mobilités chimiques liées à l'altération dans les séquences de sol étudiées se heurte à deux difficultés majeures :

- L'identification de la roche mère. La roche mère dans les séquences de sol n'est jamais préservée et il n'est donc pas possible d'accéder directement aux concentrations qui prévalaient dans la lave avant la pédogenèse. Il apparaît toutefois indispensable de se référer à un matériel sain pour (i) quantifier les effets de l'altération et (ii) identifier les mobilités dans les horizons de type C ou B/C situés à la base des séquences de sol.
- La nécessité de corriger des apports sahariens. Les teneurs élémentaires mesurées dans les horizons de type A₁ ou B_w intègrent des apports de poussières sahariennes. Avant de juger des mobilités chimiques associées à l'altération des basaltes, il est nécessaire d'éliminer cette contribution allochtone.

Dans un premier temps, nous nous attacherons à poser les bases théoriques du calcul permettant de déterminer les flux d'éléments dans un sol (apport et lessivage). Ensuite, nous nous intéresserons à l'altération dans les horizons internes de type C et B/C non contaminés par les poussières sahariennes. Une procédure visant à retrouver les concentrations en éléments majeurs et traces de la roche mère de chaque séquence de sol sera alors appliquée. L'altération dans les horizons A₁ et B_w sera traitée subséquentement. Au préalable, la composition chimique de ces horizons aura été corrigée des apports sahariens. Une synthèse des résultats sera finalement proposée.

7.2. Mobilités des éléments dans les sols : approche théorique

Nous adopterons pour quantifier les mobilités chimiques dans les séquences de sol le modèle formel de bilan de masse énoncé par Chadwick et al. (1990). Celui-ci permet de déterminer les enrichissements et appauvrissements absolus en cations dans un sol par rapport à son matériel parental. Il suppose l'existence d'un élément immobile « i » dont la masse se

conserve au cours de la formation du sol (fig.7.1). Pour tout élément mobile « j », la différence de masse par unité de volume de matériel parental entre le sol (w) et la roche mère (p) s'exprime par la relation :

$$\frac{m_{j,w} - m_{j,p}}{V_p} = \rho_w C_{j,w} (\mathcal{E}_{i,w} + 1) - \rho_p C_{j,p} \quad (1)$$

Les différents termes de cette équation sont explicités ci-dessous :

$m_{j,p}$ = masse de l'élément mobile « j » dans M_p grammes de roche mère de densité ρ_p occupant un volume V_p

$m_{j,w}$ = masse de l'élément mobile « j » dans M_w grammes de sol de densité ρ_w occupant un volume V_w et découlant de l'altération du volume V_p de roche mère considéré

$C_{j,p}$ = concentration de l'élément « j » dans la roche mère

$C_{j,w}$ = concentration de l'élément « j » dans le sol

$\mathcal{E}_{i,w}$ traduit la variation relative de volume entre le sol et la roche mère :

$$\mathcal{E}_{i,w} = \frac{V_w - V_p}{V_p} \quad (2)$$

$\mathcal{E}_{i,w}$ est négatif en cas de contraction liée, par exemple, à un effondrement de la structure initiale de la roche par dissolution des minéraux primaires. A l'inverse, $\mathcal{E}_{i,w}$ est positif lorsque le sol subit une dilatation, notamment sous l'effet de la croissance racinaire des végétaux. Ce paramètre peut aussi s'écrire en fonction des concentrations de l'élément immobile « i » dans le sol et la roche mère :

$$\mathcal{E}_{i,w} = \frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} - 1 \quad (3)$$

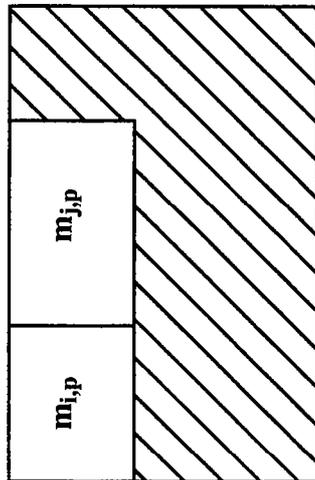
avec :

$C_{i,p}$ = concentration de l'élément « i » dans la roche mère

$C_{i,w}$ = concentration de l'élément « i » dans le sol

Les sols jeunes (< 29 ka) ne montrent pas de phénomène de contraction et sont uniquement le siège de processus de dilatation (Brimhall et al., 1991). En l'absence de mesure des densités ρ_p et ρ_w , ces contraintes extensives, généralement limitées à la profondeur de pénétration des

M_p grammes de roche mère,
de densité ρ_p occupant un volume V_p



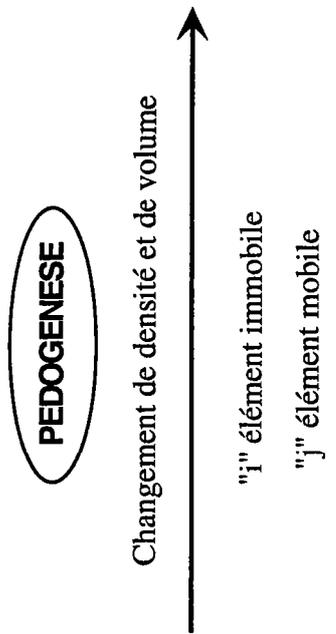
Concentration de l'élément "i"

dans la roche mère : $C_{i,p} = m_{i,p}/M_p$

Concentration de l'élément "j"

dans la roche mère : $C_{j,p} = m_{j,p}/M_p$

M_w grammes de sol,
de densité ρ_w occupant un volume V_w



Concentration de l'élément "i"
dans le sol : $C_{i,w} = m_{i,w}/M_w$

Concentration de l'élément "j"
dans le sol : $C_{j,w} = m_{j,w}/M_w$

Fig.7.1 : Schématisation du principe de calcul du bilan de masse.

racines, ne seront pas prises en compte dans le cadre de notre étude. Nous supposons donc que la pédogenèse s'est déroulée de façon isovolumétrique. Par conséquent :

$$\mathcal{E}_{i,w} = 0$$

et :

$$\frac{C_{i,p}}{C_{i,w}} = \frac{\rho_w}{\rho_p} \quad (4)$$

L'équation (1) devient alors :

$$m_{j,w} - m_{j,p} = M_p \frac{\rho_w}{\rho_p} C_{j,w} - M_p C_{j,p} \quad (5)$$

Finalement, la variation relative de masse de l'élément « j » entre le sol et la roche mère ($\tau_{j,w}$) s'exprime comme suit :

$$\tau_{j,w} = \frac{m_{j,w} - m_{j,p}}{m_{j,p}} = \left(\frac{C_{j,w}}{C_{i,w}} \times \frac{C_{i,p}}{C_{j,p}} \right) - 1 \quad (6)$$

Nous retrouvons ainsi la formule utilisée par Kurtz et al. (2000) pour évaluer les mobilités chimiques dans des sols volcaniques hawaïens. $\tau_{j,w}$ est positif lorsque l'élément « j » est apporté au système et négatif lorsque l'élément « j » quitte le système. Notons qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'effet de dilution lié à la présence de matière organique dans les sols puisque la concentration de l'élément « j » ($C_{j,w}$) est normalisée à celle de l'élément « i » ($C_{i,w}$). En outre, il n'est pas indispensable de connaître séparément les concentrations des éléments « i » et « j » dans la roche mère. La connaissance de leur abondance relative ($C_{i,p}/C_{j,p}$) suffit à résoudre l'équation (6).

7.3. Mobilités des éléments majeurs et traces dans les horizons internes C et B/C des séquences de sol

D'après les données isotopiques, il est clair que les horizons C et B/C des séquences de sol (à l'exception de l'horizon CA9VC4) n'ont pas connu d'apport allochtone d'origine saharienne. Les mobilités chimiques dans ces horizons sont donc exclusivement le fait de

l'altération de la lave parentale. Cependant, avant d'utiliser l'équation (6), il reste à choisir un élément « i » immobile et à déterminer, pour tout élément « j », le rapport $C_{i,p}/C_{j,p}$ des roches mères.

7.3.1. Choix d'un élément immobile

Les éléments réfractaires (Nb, Ta, Zr, Hf et Th) semblent particulièrement aptes à jouer ce rôle d'invariant. Avec des valences comprises entre +3 et +5, ces éléments se caractérisent par de forts potentiels ioniques Z/r , où Z est la charge de l'élément et r son rayon ionique. A ce titre, ils sont très difficilement solubles et donc potentiellement immobiles. Les travaux de Kurtz et al. (2000) ont établi que le Nb et le Ta étaient préservés dans des sols d'âge supérieur à 100 ka formés sur roches volcaniques en climat tropical. Si l'on reporte dans un diagramme les concentrations en Nb en fonction des concentrations en Ta, les roches saines du Mont Cameroun s'alignent sur une même droite de fractionnement magmatique (fig.7.2). Toutes les roches saines du Mont Cameroun n'ont pu être reportées dans la figure 7.2 en raison de l'absence de donnée en Nb et en Ta pour la plupart d'entre elles. Nous remarquons cependant que les horizons C et B/C des séquences de sol se situent systématiquement sous la droite définie par les roches saines. Deux explications sont envisageables :

- ♦ Hypothèse 1 : le rapport Nb/Ta est fractionné par l'altération. Il n'est toutefois pas possible de déduire de la figure 7.2 si ce fractionnement est dû à une mobilité du Nb, à une mobilité du Ta ou bien à une mobilité de ces deux éléments. Nous en observons uniquement la résultante : c'est-à-dire un enrichissement relatif du Ta par rapport au Nb.
- ♦ Hypothèse 2 : Le biais constaté est analytique. Les roches saines et les échantillons de sol ont été analysés séparément. Or, le standard BR analysé avec les roches saines présente une concentration en Nb plus forte et une concentration en Ta plus faible que ce même standard analysé avec les sols (fig.7.2). Ceci semble appuyé la possibilité d'un biais analytique.

Dans un diagramme Nb vs. Th, les roches saines s'alignent aussi sur une même droite (fig.7.3). A nouveau, seules quelques roches saines ont pu être reportées. Néanmoins, une gamme de composition en Th intégrant toutes les roches saines depuis les picrites jusqu'aux mugearites est précisée le long de l'axe des abscisses. Contrairement au cas précédent, les horizons C et B/C se positionnent sur la droite des roches saines, démontrant une absence de fractionnement du rapport Nb/Th au cours de l'altération (fig.7.3). Ceci implique soit que ces

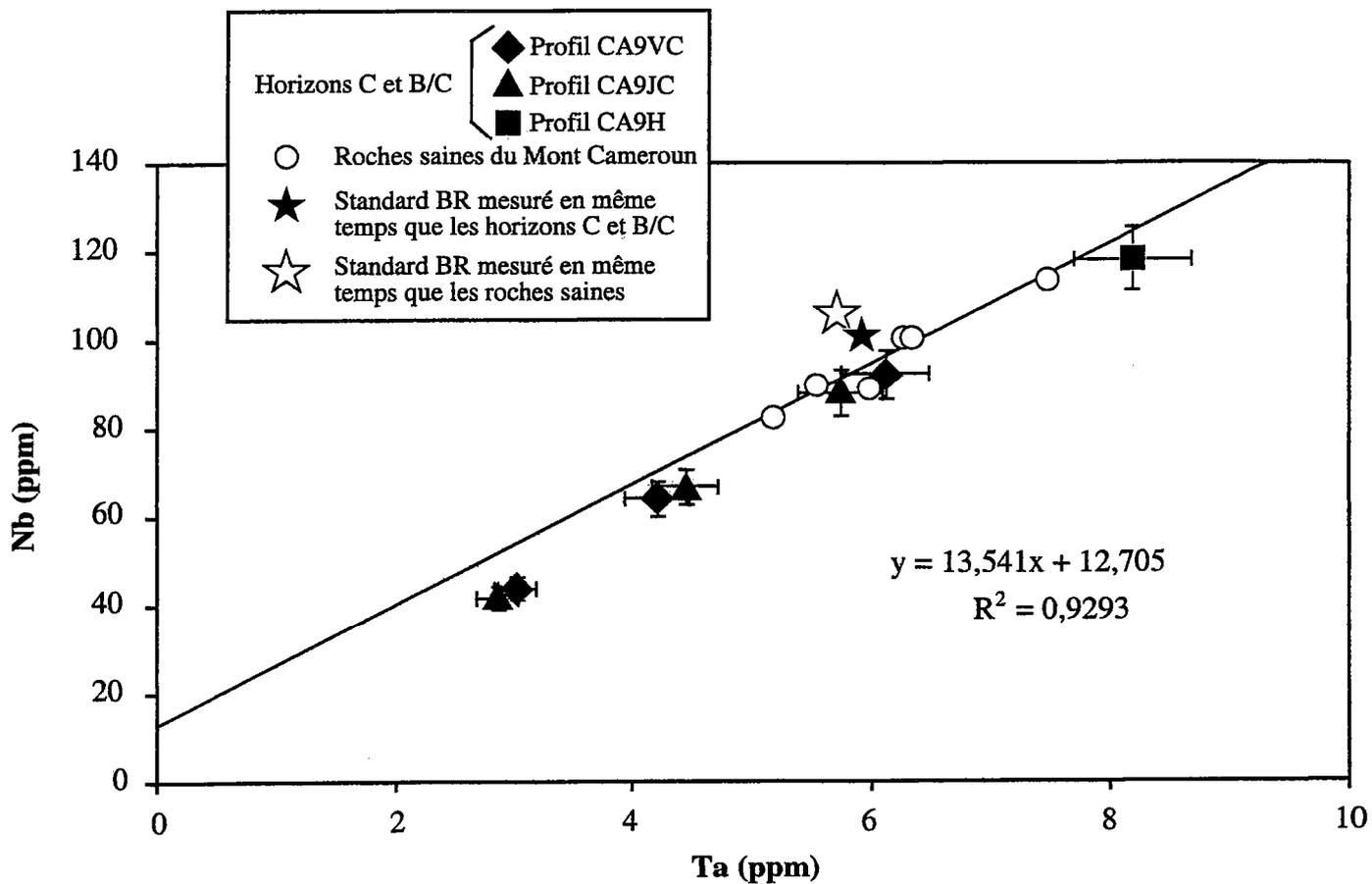


Fig.7.2 : Diagramme Nb vs. Ta révélant l'existence d'un fractionnement entre le Nb et le Ta dans les horizons C et B/C par rapport aux roches saines du Mont Cameroun .

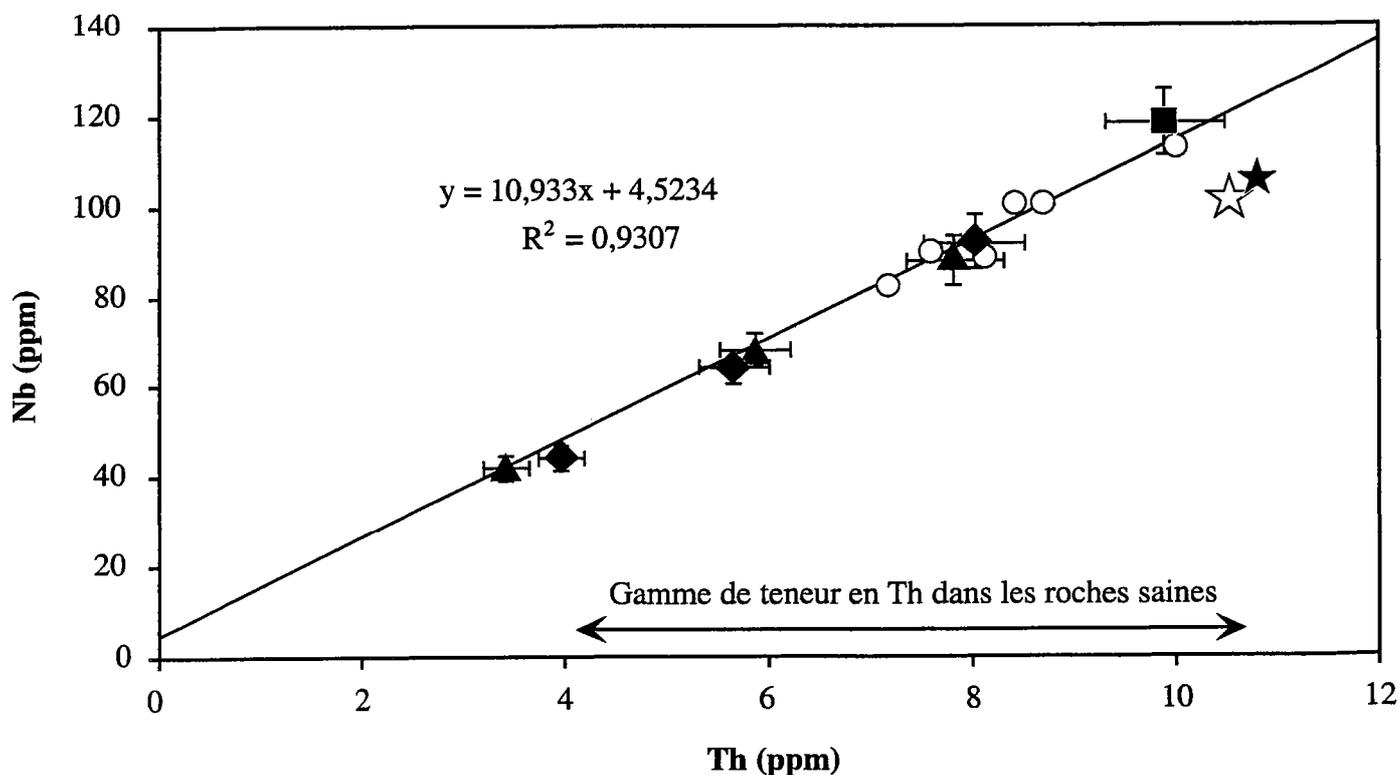


Fig.7.3 : Diagramme Nb vs. Th illustrant le fait que les horizons C et B/C présentent des teneurs relatives en Nb et en Th semblables aux roches saines. Légende identique à la figure 7.2.

deux éléments sont restés immobiles, soit qu'ils ont été lessivés ou apportés dans des proportions identiques au sein de tous les horizons C et B/C considérés. Ce dernier scénario étant hautement improbable, nous considérons que les quantités initiales (i.e., magmatiques) de Nb et de Th ont été conservées dans les horizons C et B/C des séquences de sol. Le choix d'un élément immobile « i » se pose indifféremment entre le Nb et le Th. Nous utiliserons le Th pour la suite du raisonnement.

Pourquoi choisir le Th ? En considérant le Th comme élément immobile « i », nous disposons d'une information directe sur certains rapports $C_{Th,p}/C_{j,p}$ des roches mères sans qu'il soit utile de connaître isolément $C_{Th,p}$ et $C_{j,p}$. En effet, le Th possède une compatibilité magmatique peu différente de l'U, du Rb, du Ba, du Cs et du K, éléments potentiellement mobiles au cours de l'altération. Par conséquent, les rapports Th/U, Th/Ba, Th/K, Th/Rb et Th/Cs ne sont pas significativement fractionnés par les processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. C'est aussi le cas des rapports Nb/K, Nb/U et Nb/Ba. Cependant, ceci ne se vérifie plus pour les rapports Nb/Rb et Nb/Cs car les différences de compatibilité deviennent trop importantes entre d'une part le Nb et d'autre part le Cs et le Rb. Les rapports Th/U, Th/Ba, Th/K, Th/Rb et Th/Cs n'étant pas affectés par les processus magmatiques, ils doivent être identiques dans des laves saines issues de la même source mantellique, que ces laves soient des picrites, des basaltes alcalins, des hawaiiites ou des mugearites. Les données disponibles sur les roches saines du Mont Cameroun (Déruelle et al., 1987 ; Bulourde et al., soumis) confirment le caractère constant de ces rapports : $Th/U = 3,71 \pm 0,14 (1\sigma)$, $Th/Ba = 0,017 \pm 0,001 (1\sigma)$, $Th/K = 0,60 \cdot 10^{-3} \pm 0,04 \cdot 10^{-3} (1\sigma)$, $Th/Rb = 0,22 \pm 0,02 (1\sigma)$ et $Th/Cs = 19,38 \pm 3,35 (1\sigma)$. Toutes les roches mères des séquences de sols possédaient nécessairement des rapports équivalents. Nous bénéficions donc directement des valeurs de $C_{Th,p}/C_{U,p}$, $C_{Th,p}/C_{Rb,p}$, $C_{Th,p}/C_{Ba,p}$, $C_{Th,p}/C_{Cs,p}$ et $C_{Th,p}/C_{K,p}$.

Dès lors, nous traiterons tout d'abord des mobilités de l'U, du Rb, du Ba, du Cs et du K. Nous aborderons ensuite la mobilité des autres éléments. Ces derniers possédant une compatibilité très différente du Th, chaque roche mère, selon son degré de différenciation, se caractérisera par son propre rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$. La quantification des mobilités à l'aide de l'équation (6) nécessitera alors de retrouver la concentration en Th qui prévalait dans chacune des roches mères ($C_{Th,p}$) puis de déterminer pour tout élément « j » le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ dans des diagrammes de corrélation $C_{Th,p}/C_{j,p}$ vs. $C_{Th,p}$.

7.3.2. Les mobilités en U, Rb, Ba, Cs et K

Dans les horizons C et B/C, les rapports Th/U, Th/Rb, Th/Ba, Th/Cs et Th/K apparaissent systématiquement plus élevés que dans les roches saines, ce qui indique des pertes en U, Rb, Ba, Cs et K (fig.7.4). Par le biais de l'équation (6) et en utilisant les valeurs moyennes des roches saines (indiquées page précédente) pour les rapports $C_{Th,p}/C_{U,p}$, $C_{Th,p}/C_{Rb,p}$, $C_{Th,p}/C_{Ba,p}$, $C_{Th,p}/C_{Cs,p}$ et $C_{Th,p}/C_{K,p}$, nous pouvons calculer les pertes pour ces cinq éléments. Les résultats sont reportés tableau 7.1. A chacune des valeurs est associée une marge d'erreur prenant en compte (i) l'incertitude 1σ sur la moyenne des rapports Th/U, Th/Rb, Th/Ba, Th/Cs et Th/K dans les roches saines et (ii) l'erreur sur le rapport $C_{Th,w}/C_{j,w}$ mesuré dans les horizons C et B/C. D'après la reproductibilité des analyses chimiques (cf. chapitre 2.3.7), le rapport $C_{Th,w}/C_{j,w}$ peut être entaché d'une erreur maximale de l'ordre de 10% si « j » est un élément majeur et 15% si « j » est un élément trace. Lorsque les pertes calculées sont inférieures à la marge d'erreur spécifiée, elles ne sont pas significatives. Ainsi, dans les horizons CA9JC5, CA9VC3 et CA9VC6, nous ne mettons en évidence aucune mobilité en U, Rb, Ba, Cs et K (tableau 7.1).

| Horizons internes de type C et B/C | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | CA9JC1 | CA9JC3 | CA9JC5 | CA9VC1 | CA9VC3 | CA9VC6 | CA9H1 |
| $\tau_{U,w}$ | -11% ±16% | -11% ±16% | -3% ±18% | -2% ±18% | -7% ±17% | -12% ±16% | -11% ±16% |
| $\tau_{Ba,w}$ | -14% ±17% | -4% ±19% | -1% ±19% | -6% ±19% | -1% ±20% | -5% ±19% | -29% ±14% |
| $\tau_{K,w}$ | -55% ±7% | -22% ±13% | -7% ±15% | -39% ±10% | -14% ±14% | -14% ±14% | -89% ±2% |
| $\tau_{Rb,w}$ | -48% ±12% | -15% ±19% | -4% ±21% | -25% ±17% | -7% ±21% | -13% ±19% | -91% ±2% |
| $\tau_{Cs,w}$ | -49% ±15% | -17% ±25% | -10% ±27% | -22% ±23% | -6% ±28% | -12% ±26% | -88% ±3% |

Tableau 7.1 : Pertes élémentaires en U, Ba, K, Rb et Cs dans les horizons C et B/C des séquences de sol. Les pertes significatives sont indiquées en grisé.

Pris dans leur ensemble, ces premiers résultats attestent d'une mobilité importante des éléments alcalins Rb, Cs et K. Ceux-ci ont été presque entièrement lessivés dans l'horizon CA9H1 (tableau 7.1). Nous noterons qu'à l'intérieur d'un horizon donné les pertes en Rb et

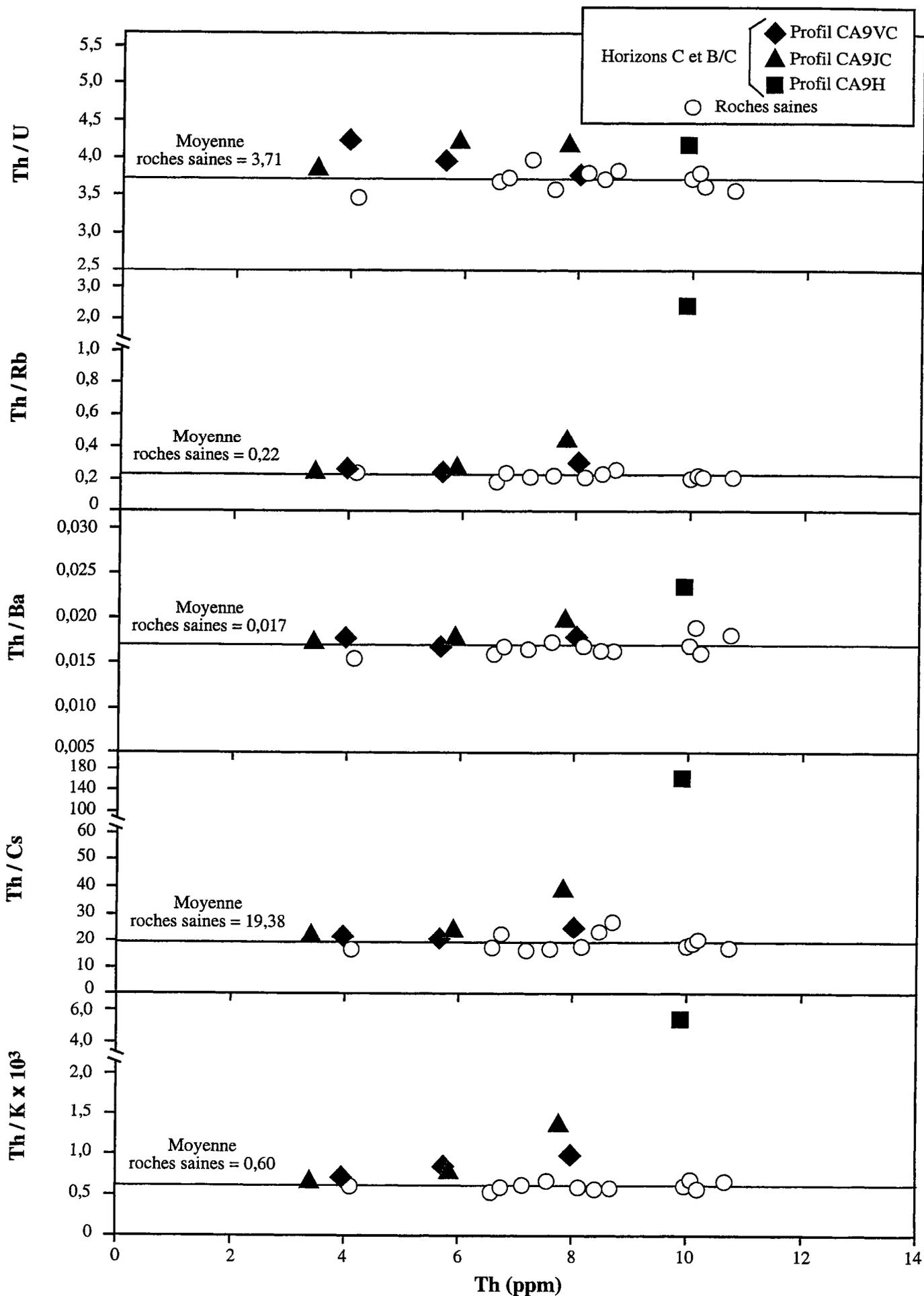


Fig.7.4 : Rapports Th/U, Th/Rb, Th/Ba, Th/Cs et Th/K dans les horizons C et B/C des séquences de sol comparés à la valeur moyenne de ces rapports dans les roches saines du Mont Cameroun.

en Cs tendent à être toujours égales (tableau 7.1). Le rapport Rb/Cs du matériel parental n'est donc pas fractionné par l'altération. Ceci suggère que :

① la mobilité de ces deux éléments est liée à la dissolution d'une (ou plusieurs) phase(s) possédant un rapport Rb/Cs semblable à la roche mère.

Cela prouve aussi que :

② le Cs et le Rb se sont comportés de façon similaire une fois libérés en solution.

Le K présente des pertes plus importantes que le Cs et le Rb dans les horizons CA9JC1, CA9JC3 et CA9VC1 (tableau 7.1). Toutefois, les barres d'erreur se recoupant, nous pouvons globalement parler d'une unité de comportement des éléments alcalins au cours de l'altération. Les mobilités en U et Ba sont moindres : les pertes en U restent inférieures aux barres d'erreur ; Celles en Ba atteignent 29% dans l'horizon CA9H1 qui, indubitablement, est le plus altéré de tous les horizons C et B/C considérés (tableau 7.1).

Le fait qu'une large part du Cs, du Rb et du K initialement présents dans la roche puisse être lessivé (voir les horizons CA9H1 et CA9JC1, tableau 7.1) atteste très certainement d'une contribution de la phase vitreuse où se concentrent préférentiellement ces éléments très incompatibles. Si l'on admet que l'U et le Ba, eux-mêmes très incompatibles, étaient initialement contenus dans le verre, les différences de mobilité avec le Cs et le Rb ne peuvent s'expliquer que par une mise en solution préférentielle des alcalins par rapport à l'U et au Ba (dissolution incongruente) grâce à une plus grande facilité de substitution entre les ions H^+ de la solution et les espèces monochargées présentes dans le verre ; Un tel phénomène d'extraction sélective des alcalins ayant déjà été mis en exergue dans des verres volcaniques hydratés par Cerling et al. (1985).

7.3.3. Les autres éléments

La quantification des mobilités chimiques nécessite de connaître, dans chaque séquence de sol et pour tout élément « j », le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ de la roche mère. Nous avons vu précédemment que ce rapport était constant et directement calculable à partir des données sur les roches saines de la littérature si l'élément « j » considéré était l'U, le Rb, le Ba, le Cs ou le K. Pour tout autre élément « j », ce rapport est variable et fonction de la nature plus ou moins différenciée de la lave parentale. Dans un tel cas de figure, nous proposons pour retrouver $C_{Th,p}/C_{j,p}$ de déterminer en premier lieu $C_{Th,p}$. Les données de la littérature nous montrent que

la concentration en Th des roches saines varie de 4,1 à 10,7 ppm selon leur degré de différenciation (Déruelle et al., 1987 ; Bulourde et al., soumis). Une bonne corrélation est obtenue avec le rapport Al/Fe dans la figure 7.5.a. Connaissant le rapport Al/Fe des roches mères des séquences de sol (cf. fig.5.4.a, b et c), il est donc possible de calculer $C_{Th,p}$. Les valeurs trouvées sont indiquées tableau 7.2.

| | | Concentrations en Th calculées dans les roches mères ($C_{Th,p}$) | | Concentrations en Th mesurées dans les horizons C et B/C non contaminés par les poussières sahariennes ($C_{Th,w}$) | |
|-----------------|-------------------------------|---|-----|---|-------|
| PROFIL CA9JC | Séquence de sol supérieure | 4,5 | | CA9JC5 | 3,42 |
| | Séquence de sol intermédiaire | 4,9 | | CA9JC3 | 5,87 |
| | Séquence de sol inférieure | 6,0 | | CA9JC1 | 7,81 |
| PROFIL CA9VC | Séquence de sol supérieure | 4,8 | | CA9VC6 | 3,98 |
| | Séquence de sol intermédiaire | 4,6 | | CA9VC3 | 5,64 |
| | Séquence de sol inférieure | 6,2 | | CA9VC1 | 8,02 |
| PROFIL CA9H | Séquence de sol supérieure | 6,8 | | /* | /* |
| | Séquence de sol inférieure | Partie sommitale | 6,6 | /* | /* |
| | | Partie basale | 8,0 | | CA9H1 |

Tableau 7.2 : Teneurs en Th calculées dans les roches mères des séquences de sol comparées aux teneurs mesurées dans les horizons internes C et B/C. Les valeurs sont indiquées en ppm.
* aucune donnée reportée car pas d'horizon C ou B/C.

En raison du lessivage des éléments mobiles, les éléments immobiles s'enrichissent de façon relative dans les sols. Par conséquent, les concentrations en Th calculées dans les roches mères doivent être plus faibles que les teneurs mesurées dans les horizons C ou B/C associés. Nous voyons dans le tableau 7.2 que ce n'est pas le cas pour les séquences de sol supérieures des profils CA9JC et CA9VC : les concentrations calculées dans les roches mères des

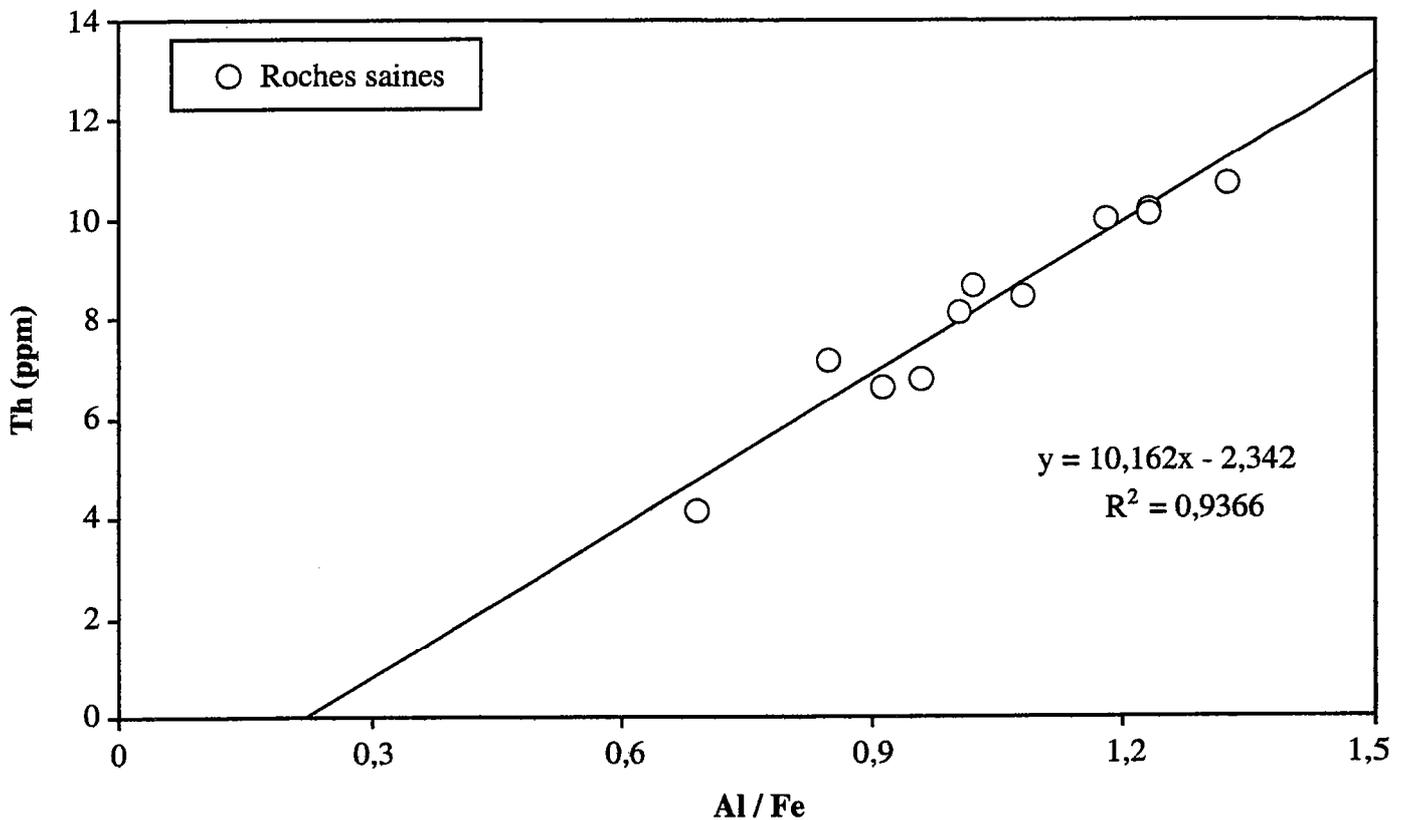


Fig.7.5.a : Diagramme Th vs. Al/Fe des roches saines du Mont Cameroun.

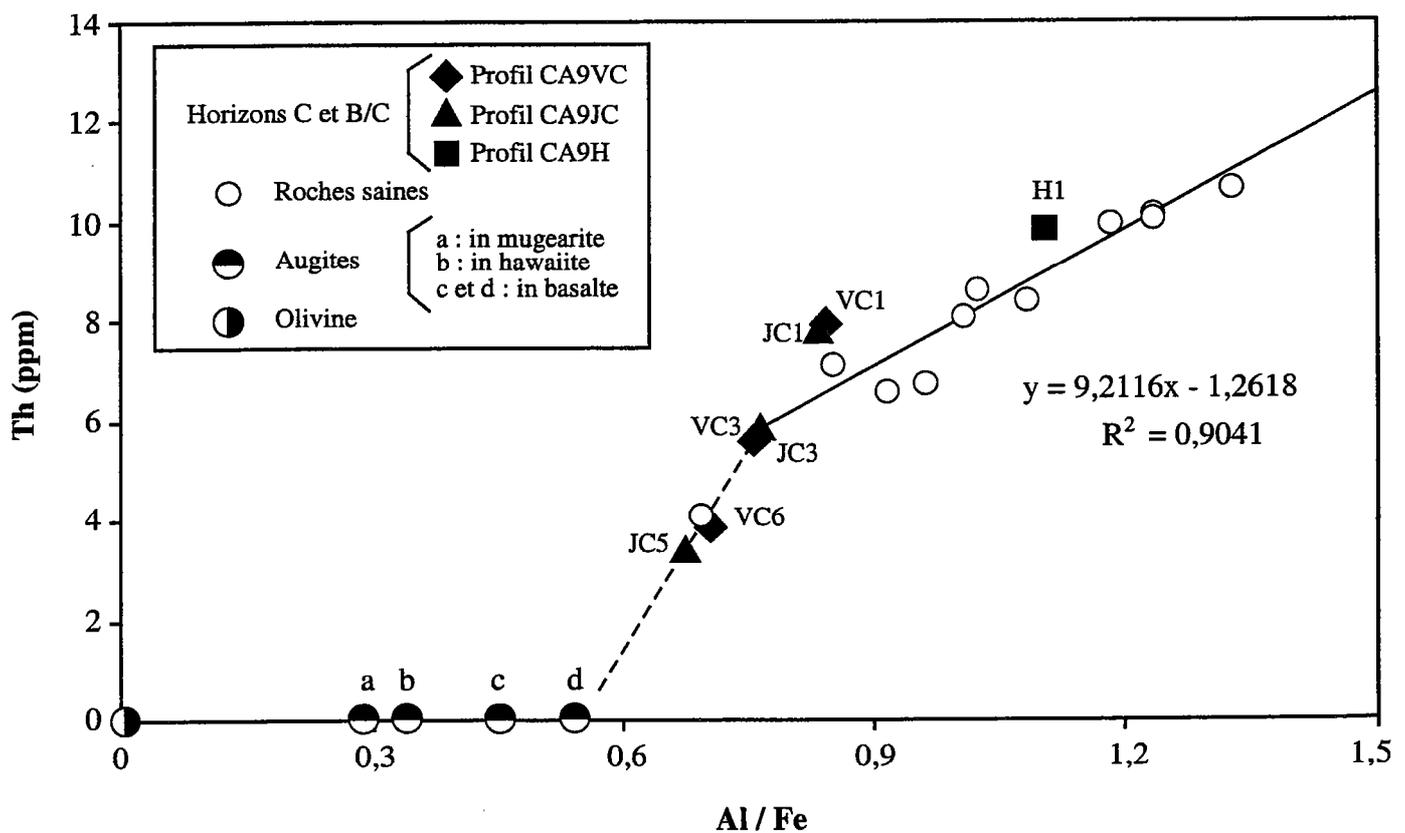


Fig.7.5.b : Diagramme illustrant l'existence probable de deux tendances pour la teneur en Th en fonction du rapport Al/Fe. La droite en pointillée est obtenue en corrélant les horizons CA9JC5, CA9VC6, CA9VC3 ainsi qu'une roche saine de la littérature. Cette première tendance correspond aux laves contenant de l'augite cumulative. Une seconde droite de régression est tracée pour toutes les autres roches saines. Les rapports Al/Fe des minéraux sont déterminés à partir des données de Déruelle et al. (1987). La concentration en Th dans l'augite (non mesurée par Déruelle et al. (1987)) est considérée comme négligeable étant donné le faible coefficient de partage du Th entre le liquide magmatique et l'augite.

horizons CA9JC5 et CA9VC6 sont notoirement surestimées. L'utilisation pour calculer $C_{Th,p}$ de la droite de régression obtenue dans la figure 7.5.a est donc remise en cause.

Les horizons CA9JC5 et CA9VC6 ont en commun d'être issu de roches mères picritiques possédant des rapports Al/Fe faibles (de l'ordre de 0,7). C'est aussi le cas des horizons CA9VC3 et CA9JC3 dont la nature peu différenciée du matériel parental est avérée (cf. fig.5.4.a et b). Les horizons CA9JC5, CA9VC6 et CA9VC3 ont la particularité de ne montrer aucune mobilité significative en U, Ba, K, Rb et Cs (tableau 7.1). Cette absence de mobilité, en particulier des alcalins, laisse supposer que d'une manière générale la mobilité des éléments dans ces trois horizons est très réduite. Dès lors, ils ne présenteront qu'un faible enrichissement relatif en Th par rapport à leur roche mère ($C_{Th,p} \approx C_{Th,w}$). Si nous supposons que ces trois horizons sont assimilables à des roches saines dans le diagramme Th vs. Al/Fe, ils définissent avec une des roches saines de la littérature une tendance linéaire qui recoupe la première droite de régression obtenue (fig.7.5.b). Une telle tendance paraît assignable à la présence d'augite cumulative dans les laves (fig.7.5.b), ce que confirme l'observation en lame mince (fig.4.4). Ces roches s'apparenteraient ainsi à des ankaramites et non à des picrites stricto sensu.

Par conséquent, il semble plus réaliste de distinguer deux tendances dans le diagramme Th vs. Al/Fe : une tendance correspondant aux roches peu différenciées très riches en minéraux ferromagnésiens (diminution brutale de la teneur en Th et du rapport Al/Fe lorsque la proportion de minéraux ferromagnésiens augmente) et une seconde tendance convenant aux roches plus différenciées (accroissement progressif de la teneur en Th et du rapport Al/Fe avec le degré de différenciation). Cette deuxième tendance est bien définie par les roches saines de la littérature (fig.7.5.b). En revanche, nous manquons de roches saines peu différenciées (i.e., avec des rapports Al/Fe < 0,8) pour réellement contraindre la première tendance. Cependant, tous les horizons C ou B/C qui se sont formés à partir d'un matériel parental picritique (CA9JC3, CA9JC5, CA9VC3 et CA9VC6) ne présentent que peu ou pas de mobilité (tableau 7.1). Ainsi, les éléments alcalins K, Rb et Cs, qui se rangent parmi les éléments les plus hydrosolubles et donc les plus mobiles dans les environnements de surface, ne semblent pas particulièrement affectés par les phénomènes de lixiviation (entraînement de sels solubles) dans ces horizons. Nous focaliserons donc la suite de notre étude sur les horizons CA9JC1, CA9VC1 et CA9H1 qui montrent des mobilités importantes (tableau 7.1). Les teneurs en Th dans les roches mères de ces horizons sont recalculées à partir de la droite de fractionnement magmatique obtenue dans la figure 7.5.b : $C_{Th,p} = 6,3$ ppm dans la roche mère de l'horizon CA9JC1 ; $C_{Th,p} = 6,5$ ppm dans la roche mère de l'horizon CA9VC1 ; $C_{Th,p} = 8,1$ ppm dans la roche mère de l'horizon CA9H1.

$C_{Th,p}$ étant connu, il est possible de déterminer pour tout élément « j » le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ des roches mères dans des diagrammes de corrélation $C_{Th,p}/C_{j,p}$ vs. $C_{Th,p}$. Cette méthode est appliquée à la totalité des éléments majeurs et traces (fig.7.6.a, b et c). Dans chaque diagramme, une droite de régression est tracée à partir des roches saines en privilégiant le meilleur coefficient de détermination R^2 , à l'exception des deux cas suivants :

- ◆ le nickel : La courbe de régression la plus appropriée dans le cas du Ni est une fonction en loi de puissance (fig.7.6.b). Pour les roches les plus pauvres en Ni (fort rapport Th/Ni), la pente très relevée de cette courbe entraîne qu'une faible erreur sur la valeur de $C_{Th,p}$ peut se traduire par une erreur importante sur le rapport $C_{Th,p}/C_{Ni,p}$. Cependant, les roches mères considérées se situant plutôt dans la partie basse de la courbe (fig.7.6.b), il ne s'agit pas ici d'un problème critique.
- ◆ le plomb : La dispersion des points ne permet pas de tracer une courbe de régression satisfaisante (fig 7.6.a). Nous prendrons pour les roches mères une moyenne du rapport Th/Pb mesuré dans les roches saines.

Il est important de préciser que les droites de régression obtenues sont essentiellement valables pour les roches saines possédant des concentrations en Th comprises entre 6 et 9 ppm (c'est-à-dire pour les basaltes alcalins qui fournissent la majorité des données dans les diagrammes des figures 7.6.a, b et c). Ces tendances ne sont raisonnablement pas extrapolables aux roches peu différenciées de type picrite ou aux roches très différenciées de type mugearite.

Les roches mères des horizons CA9JC1, CA9VC1 et CA9H1 sont positionnées sur chaque droite (fig.7.6.a, b et c). Nous retrouvons ainsi le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ des roches mères et calculons la variation relative de masse de l'élément « j » au cours de l'altération ($\tau_{j,w}$) à l'aide de l'équation (6) (cf. chapitre 7.2). Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 7.3 et 7.4. Pour faciliter l'examen des mobilités élémentaires, une représentation des valeurs de $\tau_{j,w}$ sous forme de spectres est proposée figure 7.7. Dans ces spectres, les éléments sont rangés de la gauche vers la droite par ordre de potentiel ionique croissant. D'une manière générale, les éléments avec des potentiels ioniques faibles (< 3) ou très élevés (> 12) sont réputés mobiles en milieux aqueux tandis que les éléments avec des potentiels ioniques intermédiaires sont considérés comme très peu mobiles ou immobiles (Loughnan, 1969). Ordonner les éléments selon leur potentiel ionique permet donc de regrouper les éléments potentiellement mobiles, d'une part à gauche des spectres (principalement les alcalins et

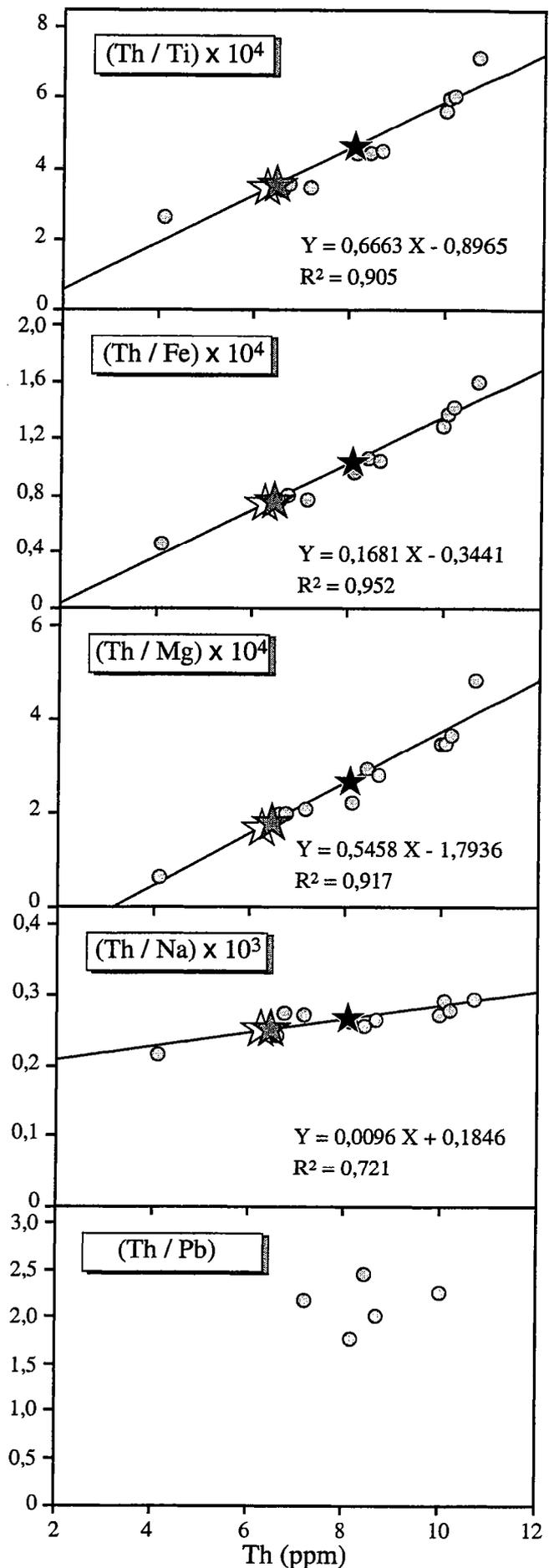
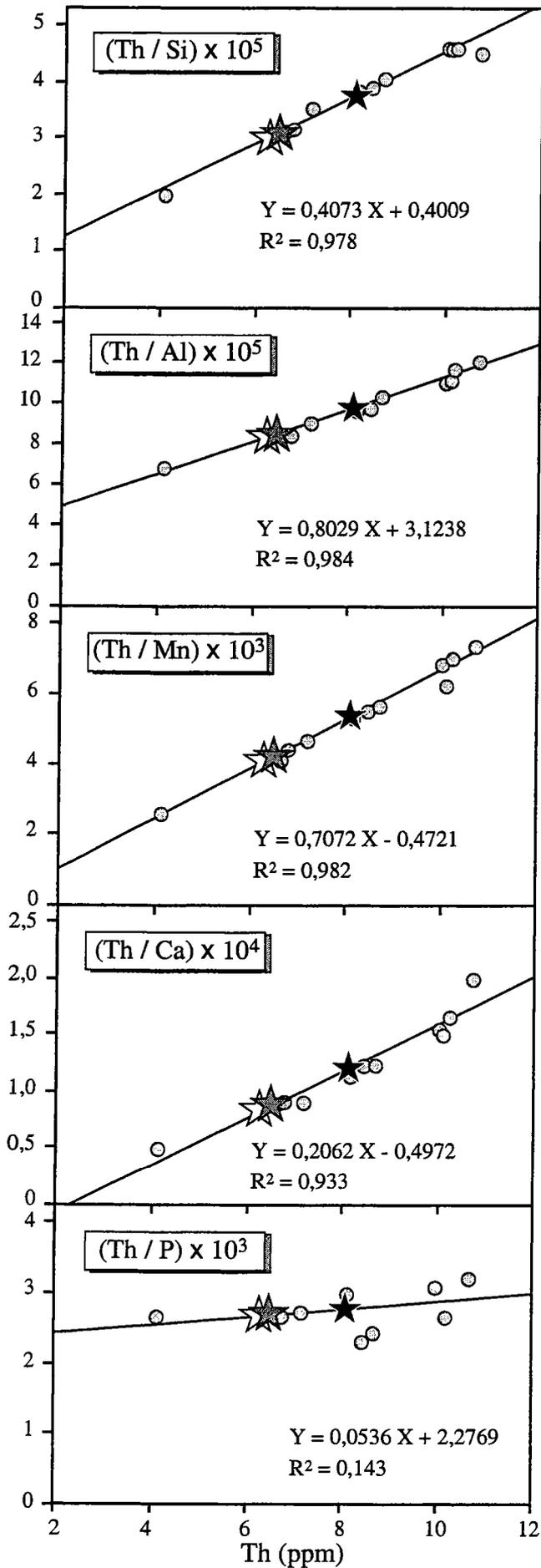


Fig.7.6.a : Diagrammes de corrélation permettant de retrouver à partir de la concentration en Th du matériel parental des sols ($C_{Th,p}$) le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ pour tout élément "j". Dans chaque diagramme, les roches mères sont placées sur la droite de régression définie par les roches saines du Mont Cameroun.
 ○ Roches saines du Mont Cameroun ☆ Roche mère de l'horizon CA9JC1 ★ Roche mère de l'horizon CA9VC1

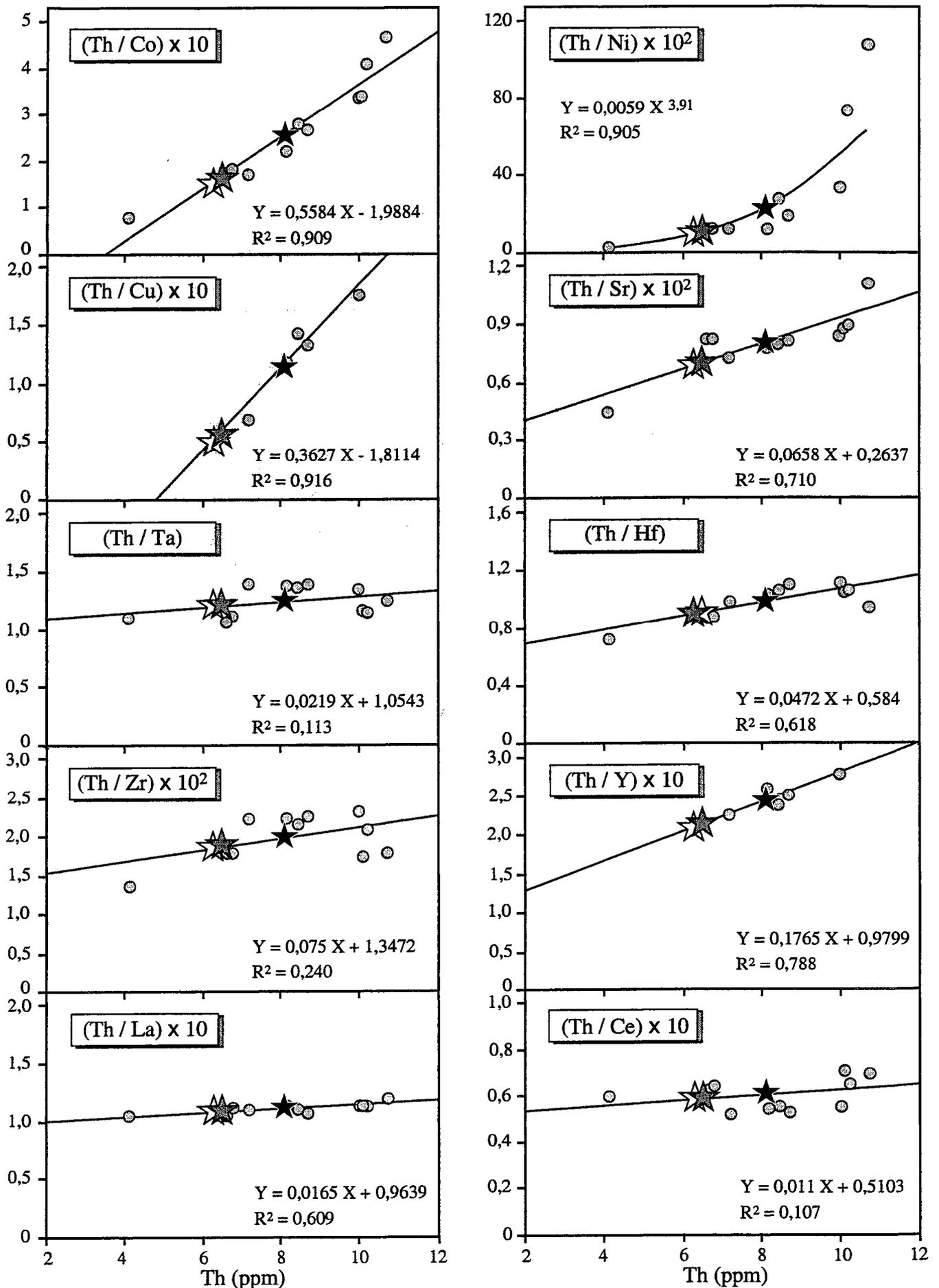


Fig.7.6.b : Diagrammes de corrélation permettant de retrouver à partir de la concentration en Th du matériel parental des sols ($C_{Th,p}$) le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ pour tout élément "j". Dans chaque diagramme, les roches mères sont placées sur la droite de régression définie par les roches saines du Mont Cameroun.
 ○ Roches saines du Mont Cameroun ☆ Roche mère de l'horizon CA9JC1 ★ Roche mère de l'horizon CA9VC1 ★ Roche mère de l'horizon CA9H1.

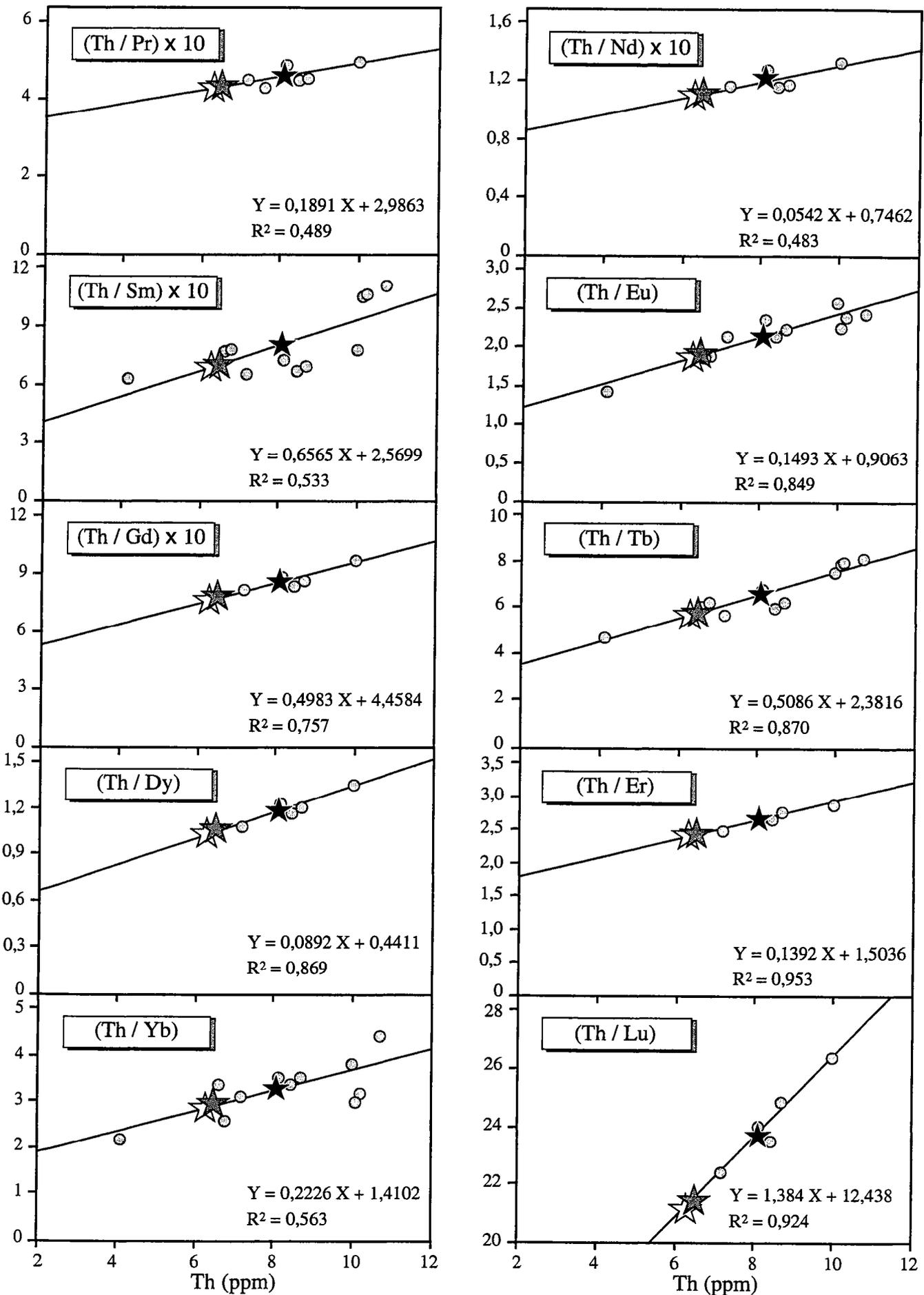


Fig.7.6.c : Diagrammes de corrélation permettant de retrouver à partir de la concentration en Th du matériel parental des sols ($C_{Th,p}$) le rapport $C_{Th,p}/C_{j,p}$ pour tout élément "j". Dans chaque diagramme, les roches mères sont placées sur la droite de régression définie par les roches saines du Mont Cameroun.

○ Roches saines du Mont Cameroun ☆ Roche mère de l'horizon CA9JCI ★ Roche mère de l'horizon CA9VC1 ★ Roche mère de l'horizon CA9H1.

| | Roche mère CA9H1 | Roche mère CA9JC1 | Roche mère CA9VC1 |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $C_{Th,p}/C_{Si,p}$ | $3,70.10^{-5}$ | $2,97.10^{-5}$ | $3,05.10^{-5}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Ti,p}$ | $4,50.10^{-4}$ | $3,30.10^{-4}$ | $3,43.10^{-4}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Al,p}$ | $9,63.10^{-5}$ | $8,18.10^{-5}$ | $8,34.10^{-5}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Fe,p}$ | $10,17.10^{-5}$ | $7,15.10^{-5}$ | $7,49.10^{-5}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Mn,p}$ | $5,26.10^{-3}$ | $3,98.10^{-3}$ | $4,12.10^{-3}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Mg,p}$ | $2,63.10^{-4}$ | $1,64.10^{-4}$ | $1,75.10^{-4}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Ca,p}$ | $11,73.10^{-5}$ | $8,02.10^{-5}$ | $8,43.10^{-5}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Na,p}$ | $2,62.10^{-4}$ | $2,45.10^{-4}$ | $2,47.10^{-4}$ |
| $C_{Th,p}/C_{P,p}$ | $2,71.10^{-3}$ | $2,61.10^{-3}$ | $2,63.10^{-3}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Pb,p}$ | 2,12 | 2,12 | 2,12 |
| $C_{Th,p}/C_{Co,p}$ | $2,53.10^{-1}$ | $1,53.10^{-1}$ | $1,64.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Ni,p}$ | $21,01.10^{-2}$ | $7,87.10^{-2}$ | $8,89.10^{-2}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Cu,p}$ | $11,26.10^{-2}$ | $4,74.10^{-2}$ | $5,46.10^{-2}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Sr,p}$ | $7,97.10^{-3}$ | $6,78.10^{-3}$ | $6,91.10^{-3}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Ta,p}$ | 1,23 | 1,19 | 1,20 |
| $C_{Th,p}/C_{Hf,p}$ | $9,66.10^{-1}$ | $8,81.10^{-1}$ | $8,91.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Zr,p}$ | $1,95.10^{-2}$ | $1,82.10^{-2}$ | $1,83.10^{-2}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Y,p}$ | $2,41.10^{-1}$ | $2,09.10^{-1}$ | $2,13.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{La,p}$ | $1,10.10^{-1}$ | $1,07.10^{-1}$ | $1,07.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Ce,p}$ | $5,99.10^{-2}$ | $5,80.10^{-2}$ | $5,82.10^{-2}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Pr,p}$ | $4,51.10^{-1}$ | $4,18.10^{-1}$ | $4,22.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Nd,p}$ | $1,19.10^{-1}$ | $1,09.10^{-1}$ | $1,10.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Sm,p}$ | $7,89.10^{-1}$ | $6,71.10^{-1}$ | $6,84.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Eu,p}$ | 2,12 | 1,85 | 1,88 |
| $C_{Th,p}/C_{Gd,p}$ | $8,49.10^{-1}$ | $7,60.10^{-1}$ | $7,70.10^{-1}$ |
| $C_{Th,p}/C_{Tb,p}$ | 6,50 | 5,59 | 5,69 |
| $C_{Th,p}/C_{Dy,p}$ | 1,16 | 1,00 | 1,02 |
| $C_{Th,p}/C_{Er,p}$ | 2,63 | 2,38 | 2,41 |
| $C_{Th,p}/C_{Yb,p}$ | 3,21 | 2,81 | 2,86 |
| $C_{Th,p}/C_{Lu,p}$ | 23,65 | 21,16 | 21,43 |

Tableau 7.3 : Valeurs des rapports $C_{Th,p}/C_{j,p}$ dans les roches mères des horizons CA9H1, CA9JC1 et CA9VC1.

| | Horizon CA9H1 | Horizon CA9JC1 | Horizon CA9VC1 |
|---------------|---------------|----------------|----------------|
| $\tau_{Si,w}$ | -60% | -24% | -23% |
| $\tau_{Ti,w}$ | -7% | -26% | -24% |
| $\tau_{Al,w}$ | -2% | -20% | -17% |
| $\tau_{Fe,w}$ | -6% | -16% | -12% |
| $\tau_{Mn,w}$ | -18% | -21% | -20% |
| $\tau_{Mg,w}$ | -41% | -4% | -7% |
| $\tau_{Ca,w}$ | -57% | -9% | -13% |
| $\tau_{Na,w}$ | -85% | -42% | -32% |
| $\tau_{K,w}$ | -89% | -55% | -39% |
| $\tau_{P,w}$ | -8% | -12% | -3% |
| $\tau_{Pb,w}$ | -10% | 0 | -5% |
| $\tau_{Co,w}$ | +4% | -5% | -3% |
| $\tau_{Ni,w}$ | -6% | -13% | -19% |
| $\tau_{Cu,w}$ | -51% | -58% | -54% |
| $\tau_{Cs,w}$ | -88% | -49% | -22% |
| $\tau_{Rb,w}$ | -91% | -48% | -25% |
| $\tau_{Ba,w}$ | -29% | -14% | -6% |
| $\tau_{Sr,w}$ | -23% | -17% | -12% |
| $\tau_{Ta,w}$ | +2% | -12% | -9% |
| $\tau_{Hf,w}$ | -8% | -16% | -14% |
| $\tau_{Nb,w}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\tau_{Zr,w}$ | -14% | -19% | -16% |
| $\tau_{Y,w}$ | -17% | -21% | -21% |
| $\tau_{Th,w}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\tau_{U,w}$ | -11% | -11% | -2% |
| $\tau_{La,w}$ | -11% | -6% | -10% |
| $\tau_{Ce,w}$ | +6% | +7% | +3% |
| $\tau_{Pr,w}$ | -8% | -16% | -11% |
| $\tau_{Nd,w}$ | -7% | -13% | -17% |
| $\tau_{Sm,w}$ | +10% | -6% | -8% |
| $\tau_{Eu,w}$ | -10% | -19% | -22% |
| $\tau_{Gd,w}$ | -1% | -10% | -14% |
| $\tau_{Tb,w}$ | -5% | -16% | -18% |
| $\tau_{Dy,w}$ | -11% | -20% | -22% |
| $\tau_{Er,w}$ | -10% | -11% | -14% |
| $\tau_{Yb,w}$ | -19% | -19% | -23% |
| $\tau_{Lu,w}$ | -7% | -4% | -11% |

Tableau 7.4 : Variations relatives de masse des éléments au cours de l'altération ($\tau_{j,w}$) dans les horizons CA9H1, CA9JC1 et CA9VC1.

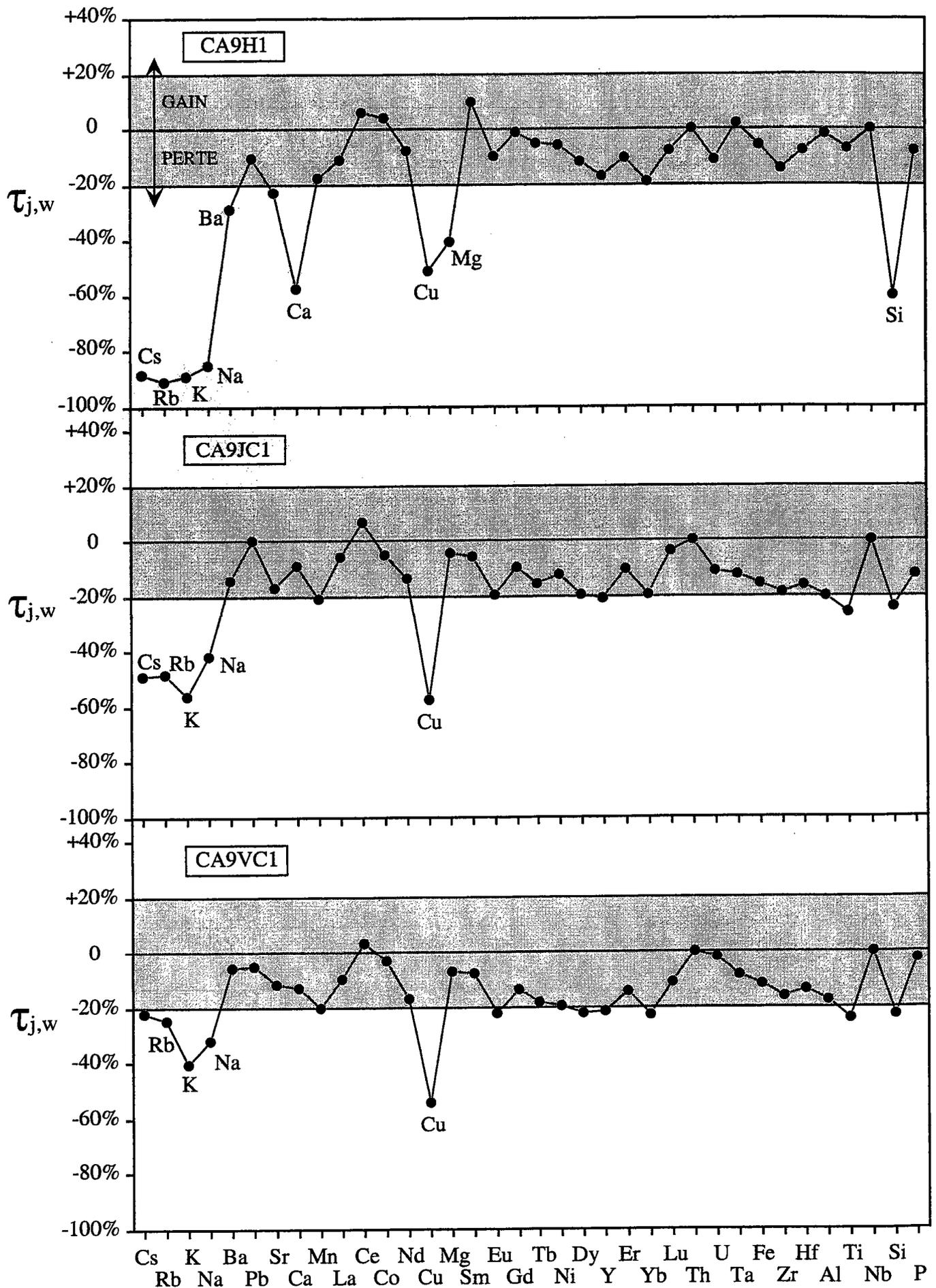


Fig.7.7 : Spectres illustrant les mobilités élémentaires dans les horizons CA9H1, CA9JC1 et CA9VC1. Sont considérées comme significatives les variations relatives de masse $\tau_{j,w}$ supérieures à $\pm 20\%$ (zone grisée).

alcalino-terreux qui possèdent des potentiels ioniques inférieurs à 3) et d'autre part à droite des spectres (uniquement Si et P dont les potentiels ioniques sont supérieurs à 12).

Avant d'interpréter les spectres, il est nécessaire de s'interroger sur l'erreur associée au calcul de $\tau_{j,w}$. Cette erreur est due en partie au terme $C_{Th,p}/C_{j,p}$ de l'équation (6). En effet, les droites de régression ayant permis de déterminer $C_{Th,p}$, puis $C_{Th,p}/C_{j,p}$ ne sont pas exemptes d'incertitudes quant à leur coefficient directeur et leur ordonnée à l'origine. Par ailleurs, l'erreur sur $\tau_{j,w}$ dépend aussi du degré de précision avec lequel le rapport $C_{Th,w}/C_{j,w}$ est établi dans les échantillons. Il s'ensuit qu'en règle générale le calcul de $\tau_{j,w}$ est assorti d'une erreur qui excède les valeurs de $\tau_{j,w}$ lorsque celles-ci sont inférieures à $\pm 20\%$. Ceci est parfaitement illustré par les pertes calculées en U, Ba, K, Rb et Cs dans le tableau 7.1. Dès lors, seules les variations relatives de masse excédant $\pm 20\%$ pour un élément « j » seront considérées comme significatives.

Les horizons CA9H1, CA9JC1 et CA9VC1 offrent la particularité de montrer trois stades d'altération différents. L'horizon CA9VC1 se présente comme le moins altéré avec des mobilités relativement réduites ne concernant que les éléments alcalins et le Cu (fig.7.7). Les pertes en Cu sont les plus importantes (-54%) suivies des pertes en K (-40%), Na (-32%) et Rb (-25%). Dans l'horizon CA9JC1, les pertes en éléments alcalins, comprises entre -40% et -60%, sont plus prononcées que dans l'horizon CA9VC1 alors que les pertes en Cu (-58%) restent semblables (fig.7.7). Davantage altéré, l'horizon CA9H1 témoigne de mobilités mettant en jeu un plus grand nombre d'éléments : lessivage quasi complet des alcalins, fortes pertes en alcalino-terreux (Ca, Mg et Ba) ainsi qu'en Si (-60%) et en Cu (-51%).

A l'exception du Si et du Cu, les mobilités chimiques dans les horizons internes CA9VC1, CA9JC1 et CA9H1 témoignent d'un lessivage préférentiel des éléments alcalins et alcalino-terreux. Ce phénomène, caractéristique des stades initiaux d'altération, correspond à une extraction sélective des éléments modificateurs des réseaux silicatés. Le mécanisme prédominant est une rupture des liaisons faibles formées par ces éléments au sein des minéraux primaires magmatiques. D'importants échanges s'opèrent alors entre les cations monovalents et divalents des réseaux cristallins et les ions H^+ de la solution (e.g., Cerling et al., 1985 ; Crovisier et al., 1990). Le Si qui forme l'ossature des minéraux primaires est également extrait. Par ailleurs, les pertes en Cu observées dans les horizons CA9VC1, CA9JC1 et CA9H1 sont probablement liées à la dégradation rapide de phases hôtes très labiles comme les sulfures. Il conviendrait toutefois de s'assurer de la présence de ces phases dans des laves fraîches. Aucun des trois horizons considérés ne montre d'enrichissement

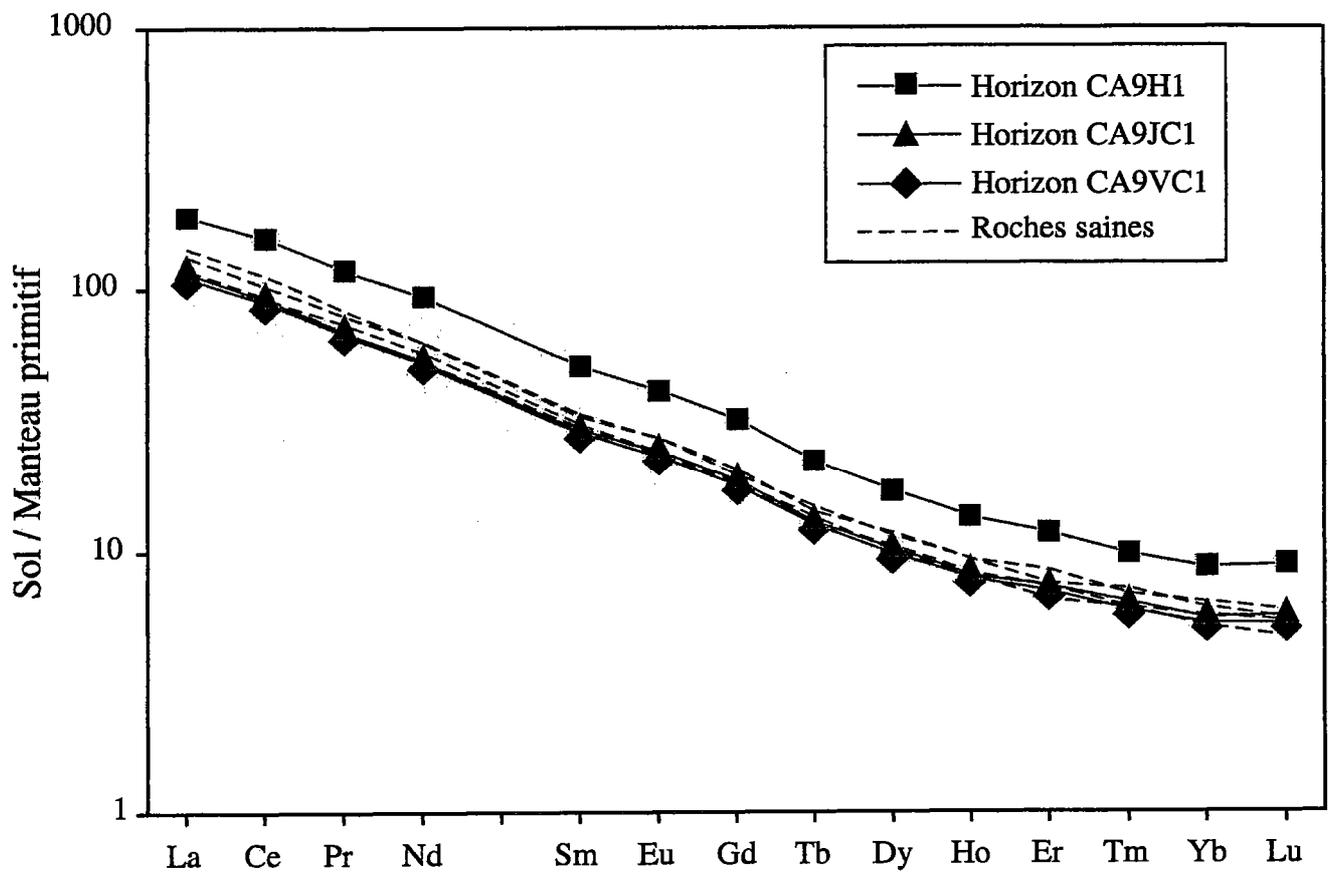


Fig.7.8 : Spectres de terres rares des horizons CA9H1, CA9VC1 et CA9JC1 normalisés au manteau primitif. Les valeurs de normalisation sont de Hofmann (1988). Les spectres de quelques roches saines du Mont Cameroun sont représentés pour comparaison.

absolu (fig.7.7). Nous en déduisons une absence d'apport et en concluons que les phénomènes de lixiviation prédominent dans les horizons de type C et B/C.

7.3.4. Etude affinée de la mobilité des terres rares

Compte tenu de l'erreur inhérente au calcul de $\tau_{j,w}$, notre méthode d'analyse des mobilités chimiques n'est pas suffisamment fine pour détecter de petites variations élémentaires, notamment en ce qui concerne les terres rares. Or, plusieurs études ont clairement démontré que les terres rares pouvaient être mobilisées au cours de l'altération des basaltes (e.g., Price et al., 1991 ; Prudêncio et al., 1993 ; Daux et al., 1994 ; Cotten et al., 1995). Lors des processus d'altération, le comportement chimique des terres rares dépend de facteurs tels que les conditions de pH/Eh et la présence dans les sols de ligands organiques et inorganiques (Cantrell et Byrne, 1987). Deux critères constituent des indices de mobilité indéniables de ces éléments :

- ◆ l'existence dans les sols d'un fractionnement terres rares lourdes / terres rares légères différent de celui observé dans la roche mère. En raison leur plus petit rayon ionique, les terres rares lourdes (du Gd au Lu) forment des complexes organiques et inorganiques plus stables que les terres rares légères (du La à l'Eu) en milieu aqueux (Cantrell et Byrne, 1987). En outre, les mécanismes d'adsorption à la surface des minéraux secondaires tendent à privilégier les terres rares légères au détriment des terres rares lourdes lorsque celles-ci se présentent, en l'absence d'agent complexant fort, sous forme d'ions hydratés (Daux, 1992). Par conséquent, les terres rares lourdes restent davantage en solution que les terres rares légères et sont donc plus facilement lessivées des sols. Il en résulte un fractionnement des terres rares qui se marque par un enrichissement en terres rares légères dans les sols par rapport à leur roche mère (Duddy, 1980 ; Braun et al., 1990).
- ◆ le développement dans les sols d'une anomalie en Ce. La mobilité des terres rares peut s'accompagner du développement d'une anomalie en Ce lorsque l'altération s'effectue dans des conditions suffisamment oxydantes pour modifier l'état de valence du Ce (passage de l'état 3⁺ à l'état 4⁺) et autoriser la formation de cérianite CeO₂ (Braun et al., 1990 ; Mongelli, 1997). Les horizons où précipite la cérianite se caractérisent alors par une anomalie positive en Ce et ceux où précipitent les terres rares résiduelles par une anomalie négative en Ce.

Les spectres de terres rares normalisés au manteau primitif des horizons CA9H1, CA9VC1 et CA9JC1 (fig.7.8) montrent des pentes comparables aux spectres des roches saines ($19 < La_N/Yb_N < 24$). Dès lors, aucun enrichissement en terres rares légères n'est décelable dans ces horizons. Toutefois, nous remarquerons que le spectre de l'horizon CA9H1, bien que parallèle aux autres spectres, est décalé vers des valeurs de normalisation plus élevées. Ceci témoigne d'un enrichissement relatif de l'ensemble des terres rares lié aux pertes très accentuées en éléments mobiles dans cet horizon (fig.7.7). Par ailleurs, nous ne notons dans les spectres aucune anomalie positive ou négative en Ce (fig.7.8). Il n'existe donc aucun signe de mobilité relative des terres rares dans les horizons CA9H1, CA9VC1 et CA9JC1, en dépit d'une altération parfois très poussée comme dans l'horizon CA9H1. Les conditions physico-chimiques dans lesquelles se déroulent l'altération au sein des horizons de type C et B/C ne semblent donc pas favorables à une mobilisation des terres rares.

7.4. Mobilités des éléments majeurs et traces dans les horizons superficiels A₁ et B_w des séquences de sol

Nous avons démontré dans le chapitre 6 que les horizons A₁ et B_w des séquences de sol étaient sujets à des apports de poussières sahariennes. Sur la base des variations isotopiques en Sr et en Nd, la proportion massique de poussières sahariennes présentes dans les sols est au maximum de 7%. Même pour des taux de contamination aussi modérés, l'ajout d'un matériel à signature crustale dans des sols dérivés de basaltes peut avoir un impact significatif sur la composition chimique des sols et donc sur le bilan de masse de l'altération.

Prenons l'exemple de l'horizon A₁ CA9JC4. La composition isotopique de celui-ci s'écarte peu de celle d'une roche saine du Mont Cameroun. Il est donc probablement peu contaminé par les poussières sahariennes et sa composition chimique est approximativement celle d'un sol volcanique indemne d'apports allochtones. Nous pouvons simuler un apport de poussières sahariennes dans cet horizon en lui ajoutant entre 1 et 7% d'un matériel de type loess (tableau 7.5 et fig.7.9). Les loess (dépôts résultant de l'altération éolienne de la surface des continents) semblent en effet constituer un bon analogue pour les poussières sahariennes, en l'absence de données géochimiques exhaustives et suffisamment représentatives des aérosols sahariens dans la littérature. Nous considérerons ici un loess moyen (tableau 7.5) calculé d'après les données de Gallet et al. (1998). L'évolution des spectres élémentaires dans l'horizon A₁ CA9JC4 pour des pourcentages croissants de contamination (fig.7.9) témoigne de l'impact différentiel sur les éléments d'un apport de poussières sahariennes dans les sols. Ainsi, les concentrations en Cs, Rb, K, Ba, Pb, Th, U et Si augmentent graduellement avec le taux de contamination tandis que les concentrations en Na, Y, Er, Yb, Lu, Zr, Hf et Al restent inchangées et que les concentrations des autres éléments diminuent. Nous remarquerons l'incidence majeure sur les abondances en éléments alcalins : pour un taux de contamination de 7%, les concentrations en Cs, Rb et K augmentent respectivement de 68%, 27% et 25%. L'apport de poussières sahariennes dans les sols peut ainsi masquer les pertes élémentaires liées au lessivage des matériaux volcaniques. Nous proposons donc de corriger des apports sahariens avant d'établir le bilan de masse de l'altération.

7.4.1. Correction des apports sahariens

Cette correction est réalisée en appliquant l'équation de Langmuir et al. (1978) :

$$C^i_{mélange} = X_{pous} \times C^i_{pous} + (1 - X_{pous}) \times C^i_{sol}$$

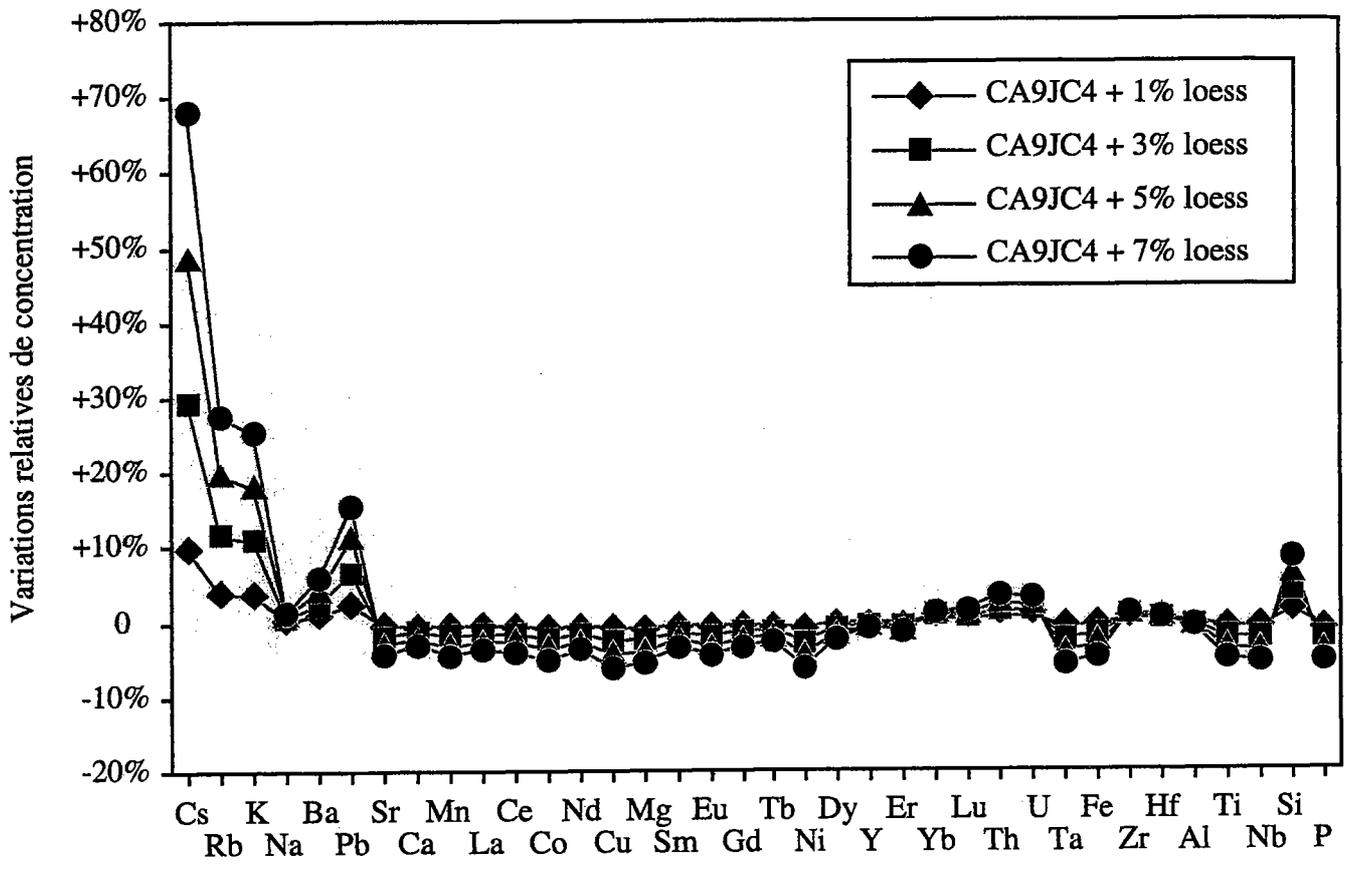


Fig.7.9 : Variations relatives de concentration dans l'horizon A₁ CA9JC4 pour différents taux de contamination par un matériel à signature géochimique crustale (loess).

| | Loess moyen | CA9JC4 (mesuré) | CA9JC4 + 1% loess | CA9JC4 + 3% loess | CA9JC4 + 5% loess | CA9JC4 + 7% loess | | | | |
|--------------------------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|------|---------|------|
| | | | $\Delta(\%)$ | $\Delta(\%)$ | $\Delta(\%)$ | $\Delta(\%)$ | | | | |
| SiO ₂ (%) | 74,29 | 33,82 | 34,225 | 1,2 | 35,034 | 3,6 | 35,843 | 6,0 | 36,653 | 8,4 |
| TiO ₂ | 0,74 | 2,55 | 2,532 | -0,7 | 2,496 | -2,1 | 2,459 | -3,6 | 2,423 | -5,0 |
| Al ₂ O ₃ | 11,68 | 13,46 | 13,442 | -0,1 | 13,407 | -0,4 | 13,371 | -0,7 | 13,336 | -0,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,05 | 11,73 | 11,653 | -0,7 | 11,500 | -2,0 | 11,346 | -3,3 | 11,193 | -4,6 |
| MnO | 0,07 | 0,20 | 0,199 | -0,7 | 0,196 | -2,0 | 0,193 | -3,3 | 0,191 | -4,6 |
| MgO | 1,14 | 5,82 | 5,773 | -0,8 | 5,680 | -2,4 | 5,586 | -4,0 | 5,492 | -5,6 |
| CaO | 4,04 | 7,23 | 7,198 | -0,4 | 7,134 | -1,3 | 7,070 | -2,2 | 7,007 | -3,1 |
| Na ₂ O | 1,70 | 1,43 | 1,433 | 0,2 | 1,438 | 0,6 | 1,443 | 0,9 | 1,449 | 1,3 |
| K ₂ O | 2,16 | 0,47 | 0,487 | 3,6 | 0,521 | 10,8 | 0,555 | 18,0 | 0,589 | 25,2 |
| P ₂ O ₅ | 0,13 | 0,57 | 0,566 | -0,8 | 0,557 | -2,3 | 0,548 | -3,9 | 0,539 | -5,4 |
| Pb (ppm) | 14,8 | 4,58 | 4,682 | 2,2 | 4,887 | 6,7 | 5,091 | 11,2 | 5,296 | 15,6 |
| Co | 12,1 | 48,4 | 48,037 | -0,8 | 47,311 | -2,3 | 46,585 | -3,8 | 45,859 | -5,3 |
| Ni | 18,8 | 145 | 143,837 | -0,9 | 141,311 | -2,6 | 138,785 | -4,4 | 136,260 | -6,1 |
| Cu | 12,9 | 119 | 118,335 | -0,9 | 116,205 | -2,7 | 114,075 | -4,5 | 111,945 | -6,2 |
| Cs | 4,0 | 0,372 | 0,408 | 9,7 | 0,480 | 29,2 | 0,553 | 48,6 | 0,625 | 68,0 |
| Rb | 72,3 | 14,7 | 15,306 | 3,9 | 16,457 | 11,7 | 17,609 | 19,5 | 18,761 | 27,4 |
| Ba | 500 | 273 | 275,369 | 0,8 | 279,908 | 2,5 | 284,447 | 4,2 | 288,986 | 5,8 |
| Sr | 202 | 519 | 515,924 | -0,6 | 509,573 | -1,8 | 503,221 | -3,1 | 496,870 | -4,3 |
| Ta | 0,9 | 4,44 | 4,404 | -0,8 | 4,332 | -2,4 | 4,261 | -4,0 | 4,189 | -5,7 |
| Hf | 5,8 | 5,40 | 5,408 | 0,1 | 5,416 | 0,2 | 5,424 | 0,4 | 5,432 | 0,5 |
| Nb | 12,5 | 63,2 | 62,713 | -0,8 | 61,698 | -2,4 | 60,683 | -4,0 | 59,668 | -5,6 |
| Zr | 292 | 256 | 256,361 | 0,1 | 257,083 | 0,4 | 257,805 | 0,7 | 258,527 | 1,0 |
| Y | 22,8 | 26,6 | 26,532 | -0,1 | 26,457 | -0,4 | 26,382 | -0,7 | 26,307 | -1,0 |
| Th | 8,5 | 5,75 | 5,774 | 0,5 | 5,828 | 1,4 | 5,882 | 2,4 | 5,937 | 3,3 |
| U | 2,1 | 1,45 | 1,459 | 0,4 | 1,472 | 1,3 | 1,484 | 2,1 | 1,496 | 3,0 |
| La | 25,3 | 53,3 | 53,030 | -0,5 | 52,469 | -1,6 | 51,908 | -2,6 | 51,347 | -3,7 |
| Ce | 52,3 | 118 | 116,848 | -0,6 | 115,543 | -1,7 | 114,239 | -2,8 | 112,935 | -3,9 |
| Pr | 6,5 | 12,8 | 12,682 | -0,5 | 12,426 | -1,5 | 12,170 | -2,5 | 11,913 | -3,5 |
| Nd | 23,9 | 49,8 | 49,541 | -0,5 | 49,022 | -1,6 | 48,503 | -2,6 | 47,984 | -3,6 |
| Sm | 4,8 | 9,13 | 9,090 | -0,5 | 9,003 | -1,4 | 8,916 | -2,4 | 8,829 | -3,3 |
| Eu | 1,0 | 2,77 | 2,754 | -0,6 | 2,719 | -1,9 | 2,684 | -3,2 | 2,649 | -4,4 |
| Gd | 4,2 | 7,68 | 7,640 | -0,5 | 7,571 | -1,4 | 7,501 | -2,3 | 7,432 | -3,2 |
| Tb | 0,6 | 1,00 | 0,993 | -0,4 | 0,986 | -1,1 | 0,979 | -1,8 | 0,972 | -2,5 |
| Dy | 3,7 | 5,37 | 5,355 | -0,3 | 5,322 | -0,9 | 5,289 | -1,5 | 5,256 | -2,2 |
| Ho | 0,8 | 0,948 | 0,939 | -0,2 | 0,920 | -0,6 | 0,901 | -1,0 | 0,882 | -1,4 |
| Er | 2,1 | 2,53 | 2,528 | -0,2 | 2,519 | -0,5 | 2,510 | -0,9 | 2,501 | -1,2 |
| Tm | 0,3 | 0,321 | 0,318 | 0,1 | 0,311 | 0,2 | 0,305 | 0,3 | 0,299 | 0,5 |
| Yb | 2,2 | 1,92 | 1,920 | 0,2 | 1,926 | 0,5 | 1,932 | 0,8 | 1,938 | 1,1 |
| Lu | 0,3 | 0,275 | 0,276 | 0,2 | 0,277 | 0,6 | 0,278 | 1,1 | 0,279 | 1,5 |

Tableau 7.5 : Evolution de la composition chimique de l'horizon A , CA9JC4 pour des taux de contamination en loess variant entre 1 et 7%. Δ en % exprime la variation relative de concentration par rapport aux teneurs mesurées dans CA9JC4. Le loess moyen est calculé d'après les données de Gallet et al. (1998).

Avec :

C_{sol}^i = concentration de l'élément « i » dans l'horizon B_w ou A_1 , corrigée de la composante crustale

C_{pouss}^i = concentration de l'élément « i » dans les poussières sahariennes

$C_{mélange}^i$ = concentration de l'élément « i » dans le mélange = concentration mesurée dans l'horizon B_w ou A_1

X_{pouss} = proportion massique de poussière = taux de contamination déterminé à partir des variations isotopiques en Sr et en Nd

Nous recherchons C_{sol}^i :

$$C_{sol}^i = \frac{C_{mélange}^i - X_{pouss} C_{pouss}^i}{1 - X_{pouss}}$$

La correction des apports sahariens et son incidence sur la chimie des sols sera présentée à travers l'exemple de l'horizon A_1 CA9VC7 qui se présente le plus contaminé. Non corrigé, l'horizon A_1 CA9VC7 montre par rapport à l'horizon C sous jacent CA9VC6 (non contaminé par les poussières sahariennes) des pics de concentration positifs en Cs, Ba, Pb et P, et dans une moindre mesure en Rb, U et Th (fig.7.10). Ces enrichissements comprennent une composante absolue liée à la mobilité propre de l'élément (gains et pertes « nets ») et une composante relative liée à la mobilité de l'ensemble des autres constituants.

Nous distinguerons :

♦ d'une part, l'enrichissement en P : cet enrichissement ne semble pas imputable à un ajout de loess dans les sols. En effet, la concentration en P_2O_5 dans les loess est comprise dans une gamme allant de 0,05 à 0,23% (Gallet et al., 1998). Ces valeurs sont toujours inférieures aux concentrations mesurées dans les sols ($0,46\% < P_2O_5 < 1,43\%$). L'ajout de loess dans les sols provoque donc une chute de la teneur en P (fig.7.9) et non un enrichissement. L'enrichissement constaté paraît donc attribuable à une autre source d'apport en P ou à des poussières sahariennes qui seraient plus riches en apatite $[Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)]$ et donc en P qu'un loess « classique ».

♦ D'autre part, les enrichissements en Cs, Rb, Ba, Pb, U et Th : Il apparaît clairement dans la figure 7.9 que l'ajout de loess dans les sols a un impact positif sur les concentrations en Cs, Rb, et Pb, et dans une moindre mesure sur les concentrations en Ba, U et Th. Les enrichissements constatés pour ces éléments découlent donc probablement des apports sahariens.

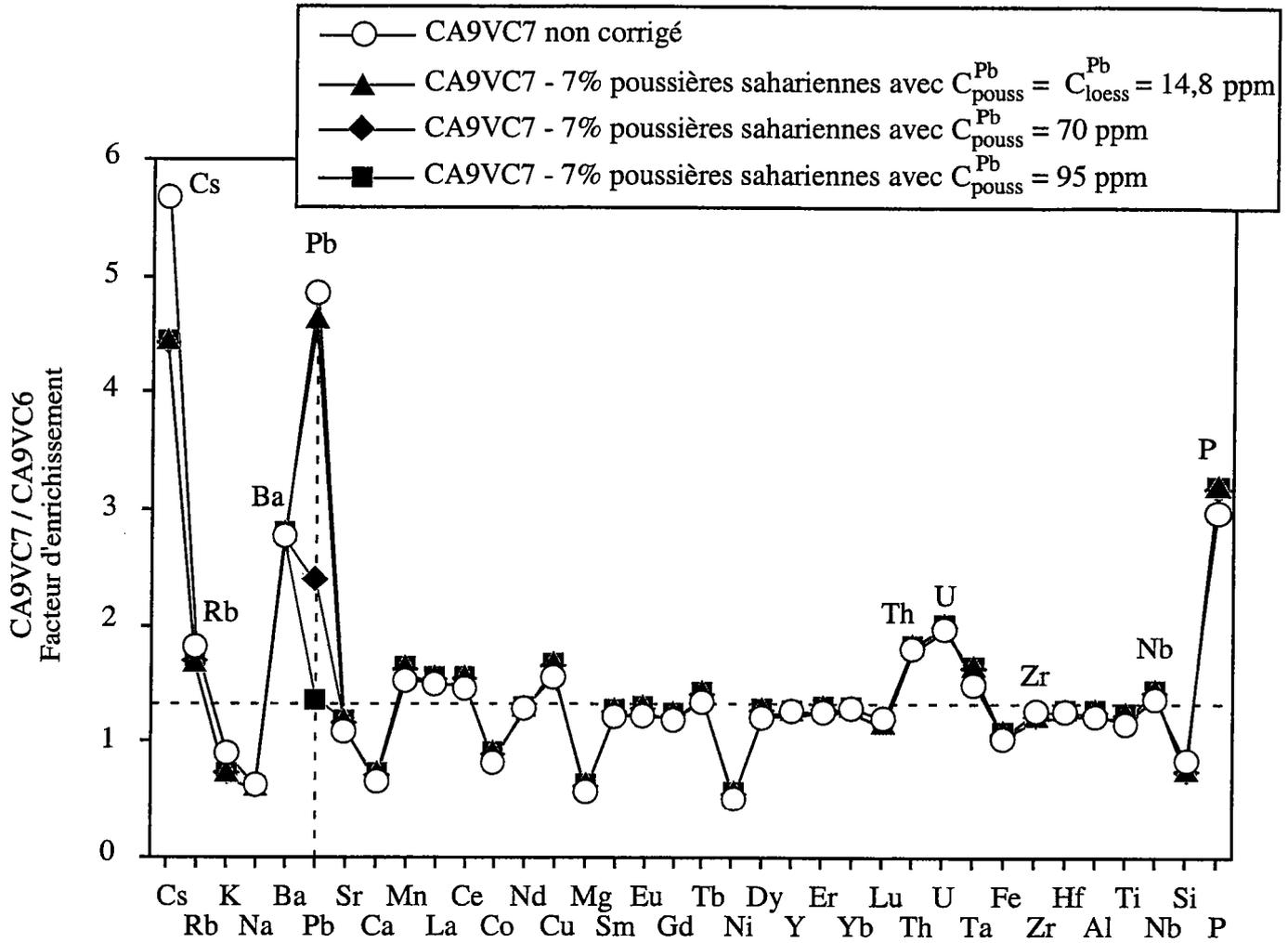


Fig.7.10 : Correction des apports sahariens dans l'horizon A_1 CA9VC7. Les concentrations dans l'horizon CA9VC7 sont normalisées aux concentrations dans l'horizon sous jacent CA9VC6. Si la concentration en Pb dans les poussières sahariennes est de 14,8 ppm (moyenne des loess) ou de 70 ppm (concentration estimée d'après les variations isotopiques en Pb), la correction ne permet pas d'écarter totalement le pic de Pb dans l'horizon CA9VC7. Compte tenu du taux de contamination de 7%, il est nécessaire de prendre en compte un contaminant possédant une concentration en Pb de 95 ppm pour éliminer le pic de Pb. Le Pb est ainsi ramené dans l'horizon CA9VC7 à un niveau d'enrichissement similaire à celui d'éléments immobiles au cours de l'altération tels Zr et Nb (voir texte).

Sur la base des variations isotopiques en Sr et en Nd, la proportion massique de poussières sahariennes dans l'horizon CA9VC7 est de 7% (cf. fig.6.10). En première approche, nous allouons aux poussières les concentrations moyennes des loess. Une correction à hauteur de 7% diminue légèrement l'amplitude des pics de Cs, de Rb et de Pb sans toutefois les éliminer (fig 7.10). Les pics de Ba, d'U et de Th ne sont pas significativement affectés.

La persistance d'un pic de Pb semblerait indiquer l'existence d'un apport en Pb autre que saharien qui n'aurait pas été mis en évidence avec les compositions isotopiques. Dès lors, nous pourrions envisager, compte tenu de la très forte affinité du Pb pour la matière organique (Bergkvist et al., 1989 ; Chlopecka, 1996), une redistribution du Pb magmatique dans les sols avec rétention de ce Pb dans les horizons organo-minéraux A₁. Cependant, aucune mobilité de Pb magmatique n'est relevée dans les horizons C et B/C (fig.7.7) invalidant l'hypothèse d'un transfert vertical vers les horizons A₁. Par conséquent, le fait que le pic de Pb ne soit pas éliminé après correction des apports sahariens suggère plutôt que l'on sous-estime :

- ◆ soit la concentration en Pb des poussières,
- ◆ soit le taux de contamination dans l'horizon CA9VC7,
- ◆ soit l'un et l'autre de ces paramètres.

La concentration en Pb des poussières sahariennes semble être le paramètre le plus mal défini. En effet, la concentration en Pb des poussières, estimée d'après les variations isotopiques dans l'horizon CA9VC7, est de 70 ppm (voir chapitre 6.2). Cette valeur se situe largement au-dessus de la teneur moyenne des loess qui est de 14,8 ppm. Elle s'explique probablement par l'abondance dans les poussières de feldspath potassique (voir chapitre 6.2). En assimilant les poussières sahariennes à un loess moyen, il est clair que nous sous-estimons leur concentration en Pb. Nous remarquerons cependant que même en prenant une teneur en Pb de 70 ppm pour les poussières, le pic de Pb dans l'horizon CA9VC7 n'est pas intégralement supprimé (fig.7.10). Toutefois, cette valeur de 70 ppm est elle-même entachée d'une forte incertitude puisqu'elle est calculée en considérant pour les poussières un pôle Pb isotopique théorique (voir chapitre 6.2). Nous proposons donc de réévaluer la concentration en Pb des poussières afin d'éliminer le pic de Pb dans l'horizon CA9VC7 et d'une manière générale dans tous les horizons B_w et A₁ contaminés par les apports sahariens. Dans le cas particulier de l'horizon CA9VC7, une concentration en Pb de 95 ppm dans les poussières permet de corriger le pic de Pb en ramenant cet élément à un niveau d'enrichissement

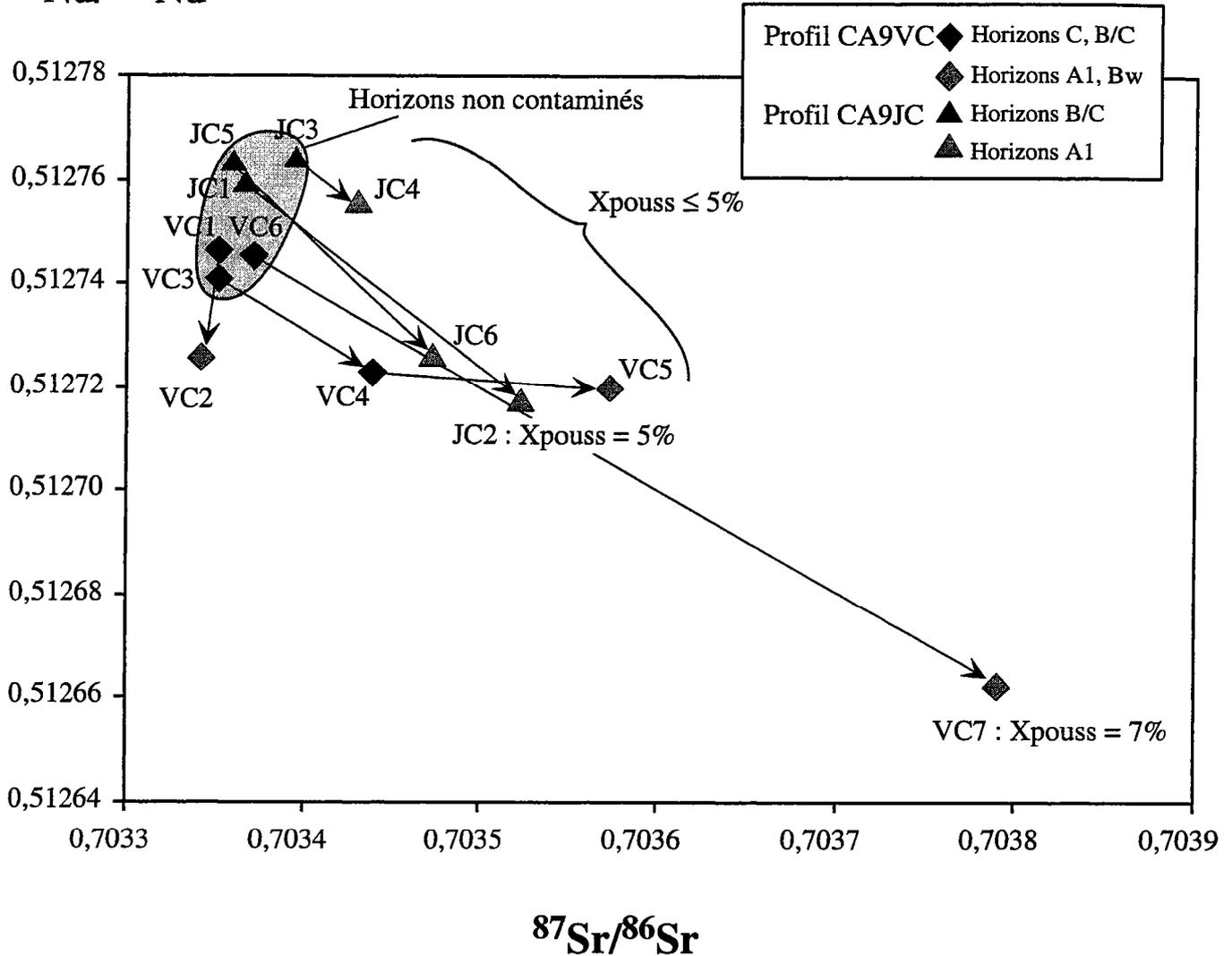
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 

Fig.7.11 : Variations isotopiques du Sr et du Nd dans les séquences de sol. Les taux de contamination par les poussières sahariennes (X_{pouss}) atteignent 7% dans l'échantillon CA9VC7 et 5% dans l'échantillon CA9JC2 (cf. fig.6.10). Nous les considérerons comme inférieurs ou égaux à 5% dans les autres échantillons. Les flèches relient les échantillons appartenant à une même séquence de sol.

| HORIZONS DES PROFILS CA9JC ET CA9VC CORRIGES DES APPORTS SAHARIENS | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | CA9JC2 | CA9JC4 | CA9JC6 | CA9VC2 | CA9VC4 | CA9VC5 | CA9VC7 |
| | Xpouss = 5% | Xpouss = 2% | Xpouss = 3% | Xpouss = 2% | Xpouss = 2% | Xpouss = 5% | Xpouss = 7% |
| SiO ₂ (%) | 28,47 | 32,99 | 33,23 | 25,48 | 40,08 | 24,29 | 33,23 |
| TiO ₂ | 2,96 | 2,59 | 2,08 | 2,90 | 2,64 | 2,67 | 3,21 |
| Al ₂ O ₃ | 14,81 | 13,50 | 9,93 | 14,01 | 12,44 | 13,37 | 14,48 |
| Fe ₂ O ₃ | 13,23 | 11,89 | 9,73 | 12,95 | 13,12 | 11,91 | 13,63 |
| MnO | 0,22 | 0,20 | 0,15 | 0,23 | 0,18 | 0,20 | 0,27 |
| MgO | 5,09 | 5,92 | 6,26 | 4,94 | 12,06 | 4,49 | 6,57 |
| CaO | 7,55 | 7,30 | 8,02 | 6,52 | 10,39 | 6,89 | 9,57 |
| Na ₂ O | 0,89 | 1,42 | 1,19 | 0,87 | 2,31 | 1,07 | 1,26 |
| K ₂ O | 0,18 | 0,44 | 0,35 | 0,29 | 0,80 | 0,24 | 0,50 |
| P ₂ O ₅ | 0,56 | 0,58 | 0,47 | 0,81 | 0,57 | 0,73 | 1,53 |
| Pb (ppm) | 3,5 | 2,7 | 1,4 | 3,1 | 2,3 | 2,6 | 2,7 |
| Co | 48,1 | 49,1 | 41,4 | 45,6 | 60,2 | 41,7 | 46,9 |
| Ni | 86,9 | 148 | 114 | 109 | 289 | 102 | 104 |
| Cu | 89,7 | 122 | 81,7 | 118 | 79,7 | 121 | 165 |
| Cs | 0,7 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 0,2 | 0,3 | 0,8 |
| Rb | 8,6 | 13,6 | 10,5 | 11,3 | 19,1 | 8,2 | 24,7 |
| Ba | 303 | 268 | 199 | 329 | 302 | 332 | 628 |
| Sr | 476 | 526 | 416 | 378 | 635 | 525 | 652 |
| Ta | 6,5 | 4,5 | 3,0 | 6,1 | 4,3 | 5,1 | 4,8 |
| Hf | 7,8 | 5,4 | 4,7 | 7,4 | 5,8 | 6,4 | 6,4 |
| Nb | 87,9 | 64,3 | 40,4 | 82,8 | 65,6 | 70,7 | 64,9 |
| Zr | 346 | 255 | 183 | 315 | 252 | 263 | 243 |
| Y | 26,4 | 26,6 | 20,4 | 27,8 | 21,9 | 27,8 | 25,0 |
| Th | 9,5 | 5,7 | 4,0 | 8,9 | 5,7 | 6,8 | 7,1 |
| U | 2,4 | 1,4 | 1,1 | 2,3 | 1,4 | 2,0 | 1,9 |
| La | 51,6 | 53,9 | 35,7 | 54,3 | 45,9 | 54,9 | 49,8 |
| Ce | 145 | 119 | 78 | 107 | 96 | 116 | 110 |
| Pr | 13,3 | 12,9 | 9,2 | 12,8 | 11,3 | 13,3 | 12,2 |
| Nd | 53,1 | 50,3 | 38,0 | 50,0 | 42,8 | 51,8 | 47,9 |
| Sm | 9,9 | 9,2 | 7,3 | 9,6 | 7,9 | 9,6 | 9,1 |
| Eu | 3,0 | 2,8 | 2,3 | 3,0 | 2,5 | 3,0 | 2,9 |
| Gd | 8,2 | 7,7 | 6,3 | 8,2 | 6,8 | 8,2 | 7,8 |
| Tb | 1,1 | 1,0 | 0,8 | 1,2 | 0,9 | 1,2 | 1,2 |
| Dy | 5,8 | 5,4 | 4,5 | 5,9 | 4,8 | 5,8 | 5,5 |
| Ho | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 1,0 | 0,8 | 1,0 | 1,0 |
| Er | 2,7 | 2,5 | 2,0 | 2,8 | 2,2 | 2,7 | 2,6 |
| Tm | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Yb | 2,1 | 1,9 | 1,5 | 2,1 | 1,7 | 2,0 | 1,8 |
| Lu | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |

Tableau 7.6 : Teneurs en éléments majeurs et en éléments traces corrigées des apports sahariens dans les horizons A₁ et B_w des profils CA9JC et CA9VC. Xpouss = taux de contamination par les poussières sahariennes.

similaire au Nb et au Zr dont on peut soupçonner une absence de mobilité au cours de l'altération (voir ci-après). Nous prenons ainsi le parti de considérer le Pb comme un élément immobile. Toutefois, il n'existe pas de réel argument pour étayer une absence de mobilité du Pb dans les horizons de type A₁. En effet, nous ne connaissons pas (ni ne pouvons connaître) la concentration en Pb dans ces horizons avant contamination par les poussières sahariennes.

La différence entre la teneur moyenne en Pb des loess (14,8 ppm) et la valeur qu'il convient de prendre en compte pour corriger des apports sahariens (95 ppm) nous conduit à nous interroger sur le bien fondé d'attribuer aux poussières sahariennes les concentrations des loess pour les autres éléments. En effet, si nous soupçonnons que les poussières sont particulièrement riches en feldspath potassique pour expliquer leur teneur élevée en Pb, ceci n'est pas sans conséquence sur le budget d'autres éléments traces. Ainsi, les éléments traces compatibles avec le feldspath potassique et donc préférentiellement concentrés dans ce minéral, tels le Cs, le Rb, le Ba et le Sr, sont susceptibles d'être apportés dans les sols en quantités plus importantes que dans le cas d'un loess moyen. Ceci explique vraisemblablement pourquoi en assimilant les poussières à un loess moyen, nous ne parvenons pas à entièrement corriger les pics de Cs, de Rb et de Ba dans l'échantillon CA9VC7 (fig. 7.10). Toutefois, en l'absence de données minéralogiques et géochimiques sur les aérosols sahariens qui puissent confirmer nos assertions, nous maintenons notre choix d'attribuer aux poussières sahariennes les concentrations moyennes des loess (excepté pour le Pb dont les variations isotopiques dénotent une origine exclusivement saharienne). **Ceci revient à potentiellement minimiser les pertes en Cs, Rb, Ba et Sr dans les sols.**

Les concentrations corrigées des apports sahariens dans les horizons B_w et A₁ des profils CA9JC et CA9VC sont reportées tableau 7.6. Ces concentrations seront utilisées pour la quantification des pertes et gains élémentaires dans ces horizons. Les taux de contamination considérés sont de 7 % pour l'horizon CA9VC7 (cf. fig.6.10), 5% pour l'horizon CA9JC2 (cf. fig.6.10) et ≤ 5% pour les autres horizons (fig.7.11). Dans le cas du profil CA9H, les taux de contamination des horizons B_w et A₁ par les poussières sahariennes sont indéterminés (voir chapitre 6.2.3.b). La part liée aux apports allochtones dans ces sols n'est donc pas déductible. Dès lors, l'étude des mobilités dans le profil CA9H ne sera pas l'objet d'une approche quantitative mais uniquement qualitative, visant à déterminer si les mobilités observées sont de même nature que dans les profils CA9VC et CA9JC.

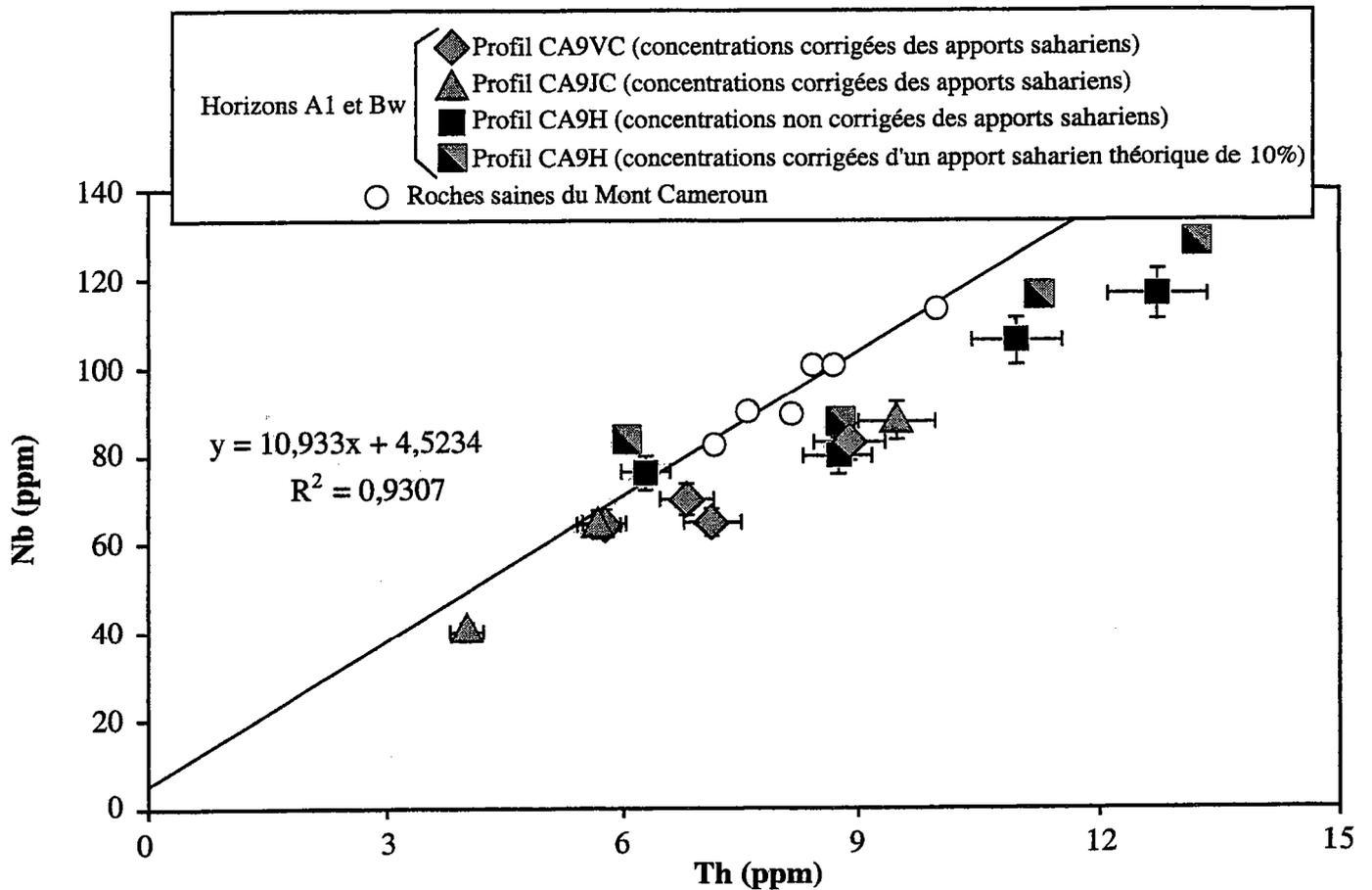


Fig.7.12 : Diagramme Nb vs. Th montrant l'enrichissement relatif en Th par rapport au Nb dans les horizons A₁ et B_w comparés aux roches saines du Mont Cameroun.

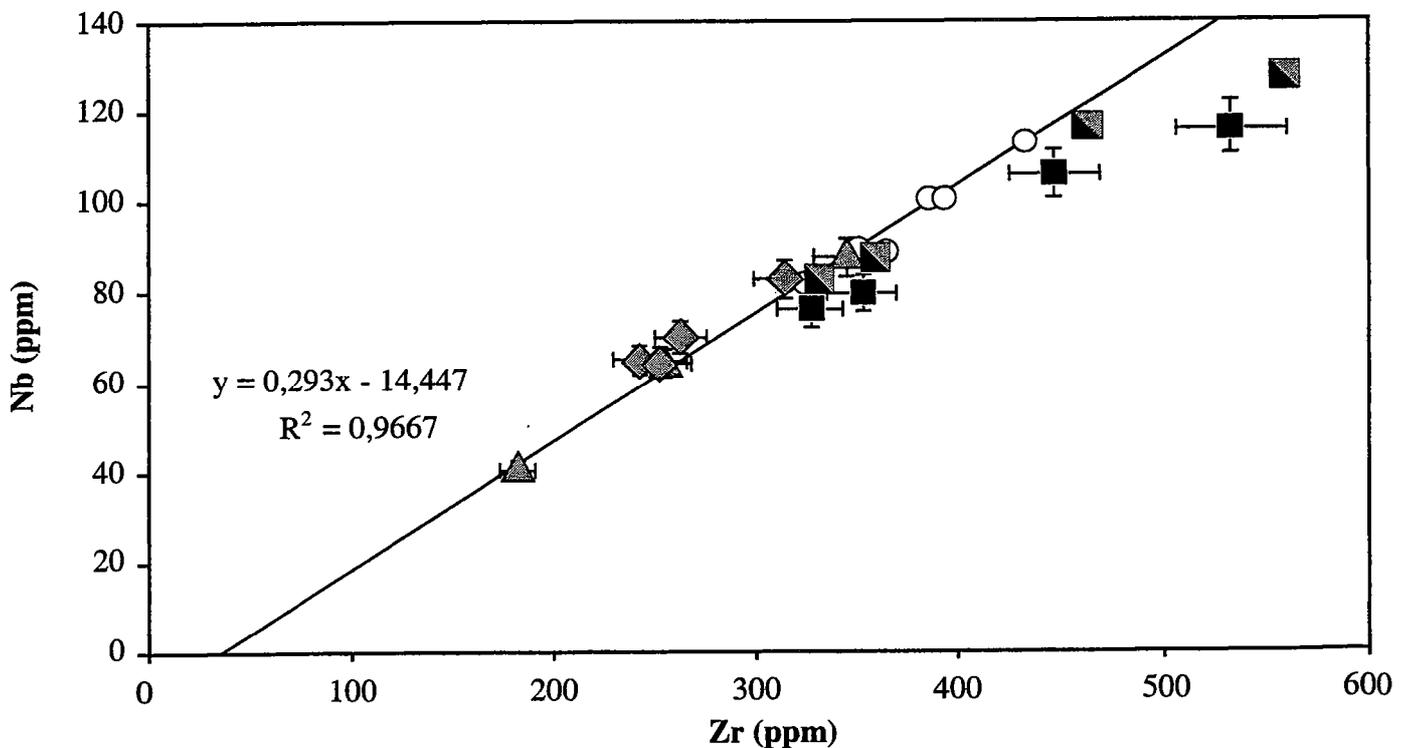


Fig.7.13 : Diagramme Nb vs. Zr montrant que les horizons A₁ et B_w des profils CA9VC et CA9JC se caractérisent par des abondances relatives en Nb et en Zr semblables à celles prévalant dans les roches saines du Mont Cameroun. A l'inverse, le Nb et le Zr apparaissent fractionnés dans les horizons A₁ et B_w du profil CA9H. Cependant, l'absence de correction des apports sahariens dans ces échantillons explique en partie le fractionnement constaté. En effet, après correction d'un apport saharien théorique de 10% (carrés gris et noir), trois des horizons du profil CA9H tendent à se rapprocher de la droite des roches saines.

7.4.2. Les mobilités chimiques dans les horizons A₁ et B_w des profils CA9JC et CA9VC

7.4.2.a. Quantification des pertes et gains élémentaires

Nous utiliserons l'équation de Kurtz et al. (2000), présentée chapitre 7.2, qui exprime la variation relative de masse d'un élément « j » au cours de l'altération :

$$\tau_{j,w} = \left(\frac{C_{j,w}}{C_{i,w}} \times \frac{C_{i,p}}{C_{j,p}} \right) - 1$$

Avec :

$C_{j,p}$ = concentration de l'élément mobile « j » dans la roche mère

$C_{j,w}$ = concentration de l'élément mobile « j » dans le sol

$C_{i,p}$ = concentration de l'élément immobile « i » dans la roche mère

$C_{i,w}$ = concentration de l'élément immobile « i » dans le sol

Dans le cadre de l'étude des mobilités dans les horizons C et B/C, l'élément immobile choisi était le Th (voir chapitre 7.3.1). Ce choix n'est plus judicieux en ce qui concerne les horizons B_w et A₁. Ainsi, dans un diagramme Nb vs. Th (fig.7.12), les horizons B_w et A₁ des profils CA9JC et CA9VC s'écartent sensiblement de la droite des roches saines, témoignant d'un enrichissement relatif en Th dans ces horizons. Il y a donc eu mobilité soit de l'un de ces deux éléments, soit de ces deux éléments. Dans un diagramme Nb vs. Zr, les horizons B_w et A₁ des profils CA9JC et CA9VC s'alignent sur la droite des roches saines (fig.7.13). Cette absence de fractionnement laisse supposer que le Nb et le Zr se sont comportés de façon immobile. En choisissant le Nb comme élément « i » immobile et connaissant $C_{Th,p}$ (voir chapitre 7.3.1), nous déterminons $C_{Nb,p}$ grâce à la corrélation Nb-Th caractérisant les roches saines du Mont Cameroun (cf. fig.7.13). Les rapports parentaux $C_{Nb,p}/C_{j,p}$ sont alors calculés en réutilisant les rapports $C_{Th,p}/C_{j,p}$ précédemment déterminés pour l'étude des horizons C et B/C :

$$\frac{C_{Nb,p}}{C_{j,p}} = \frac{C_{Nb,p}}{C_{Th,p}} \times \frac{C_{Th,p}}{C_{j,p}}$$

Cette démarche est utilisée dans les séquences de sol des profils CA9JC et CA9VC dont les horizons internes de type C ou B/C montrent des mobilités chimiques significatives ; c'est-

à-dire les séquences de sol inférieures de ces deux profils. Dans les autres séquences de sol, les rapports parentaux $C_{Nb,p}/C_{j,p}$ peuvent être considérés comme peu différents des rapports prévalant dans les horizons C et B/C. Ils sont donc directement établis à partir des concentrations mesurées dans ces horizons. Les valeurs des rapports $C_{Nb,p}/C_{j,p}$ sont reportées tableau 7.7. Les variations relatives de masse au cours de l'altération $\tau_{j,w}$ sont données tableau 7.8. L'examen des mobilités élémentaires dans les horizons A_1 et les horizons B_w révèle des caractéristiques géochimiques communes ainsi que des changements de composition plus marqués que dans les horizons C et B/C. Les traits les plus significatifs sont :

♦ un enrichissement quasi-systématique en Cs dans les horizons A_1 et B_w s'accompagnant, selon les horizons, d'enrichissements en Ba, U, Th et P (fig.7.14.a et b). Comme nous l'avons souligné précédemment dans le cas de l'horizon CA9VC7, ces pics sont probablement liés aux apports sahariens et leur présence dans les spectres des figures 7.14.a et b est due à une correction incomplète de ces apports. Afin de confirmer le lien entre les pics observés en Cs, Ba, U, Th et P et les apports sahariens, nous avons reportés dans la figure 7.15 les variations relatives de masse de ces éléments (i.e., $\tau_{Cs,w}$, $\tau_{Ba,w}$, $\tau_{U,w}$, $\tau_{Th,w}$ et $\tau_{P,w}$) en fonction des variations isotopiques du Pb dans les séquences de sol. Des corrélations convenables sont obtenues pour le Cs et le Th, corroborant l'origine saharienne de ces enrichissements (fig.7.15). L'U, le Ba et le P ne présentent pas des corrélations aussi satisfaisantes. Néanmoins, l'horizon CA9VC7 qui est le plus contaminé par les poussières sahariennes montre les enrichissements les plus forts en U, Ba et P (fig.7.15). Il existe donc un lien patent entre les pics en U, Ba et P et les apports sahariens.

♦ des enrichissements en métaux de transition Cu dans les horizons CA9JC4 et CA9VC5 et Ni dans l'horizon CA9VC2 (fig.7.14.a et b). Nous remarquerons que ces mêmes éléments peuvent par ailleurs afficher des pertes : pertes en Cu dans les horizons CA9JC1, CA9JC2, CA9VC1 ; pertes en Ni dans les horizons CA9JC4, CA9JC6, CA9VC5, CA9VC7. Cette double particularité ouvre l'hypothèse d'une redistribution, au moins partielle, du Cu et du Ni au sein des profils de sol.

♦ des pertes en éléments alcalins Na, Rb et K. Les pertes en Na et K excèdent constamment 40% dans les horizons A_1 et B_w (fig.7.14.a et b). Elles atteignent respectivement -80% et -90% dans l'horizon CA9JC2. Il s'agit incontestablement des deux éléments les plus mobiles. Les pertes en Rb sont généralement plus faibles et exceptionnellement nulle (horizon CA9VC7). Ceci est vraisemblablement le fait d'une correction incomplète des apports sahariens qui compense en partie les pertes en Rb.

| | Roche mère CA9JC2 | Roche mère CA9JC4 | Roche mère CA9JC6 | Roche mère CA9VC2 | R. m. CA9VC4-VC5 | Roche mère CA9VC7 |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| CNb,p/CSi,p | 3,46.10 ⁻⁴ | 3,39.10 ⁻⁴ | 2,03.10 ⁻⁴ | 3,55.10 ⁻⁴ | 3,19.10 ⁻⁴ | 2,18.10 ⁻⁴ |
| CNb,p/CTi,p | 3,84.10 ⁻³ | 4,06.10 ⁻³ | 2,71.10 ⁻³ | 3,99.10 ⁻³ | 4,10.10 ⁻³ | 2,79.10 ⁻³ |
| CNb,p/CAi,p | 9,53.10 ⁻⁴ | 9,56.10 ⁻⁴ | 6,96.10 ⁻⁴ | 9,70.10 ⁻⁴ | 9,45.10 ⁻⁴ | 7,19.10 ⁻⁴ |
| CNb,p/CFe,p | 8,33.10 ⁻⁴ | 7,29.10 ⁻⁴ | 4,70.10 ⁻⁴ | 8,71.10 ⁻⁴ | 7,11.10 ⁻⁴ | 5,02.10 ⁻⁴ |
| CNb,p/CMn,p | 4,63.10 ⁻² | 4,79.10 ⁻² | 3,15.10 ⁻² | 4,79.10 ⁻² | 4,61.10 ⁻² | 3,36.10 ⁻² |
| CNb,p/CMg,p | 1,91.10 ⁻³ | 1,07.10 ⁻³ | 0,59.10 ⁻³ | 2,03.10 ⁻³ | 0,96.10 ⁻³ | 0,68.10 ⁻³ |
| CNb,p/CCa,p | 9,34.10 ⁻⁴ | 8,82.10 ⁻⁴ | 4,37.10 ⁻⁴ | 9,80.10 ⁻⁴ | 8,14.10 ⁻⁴ | 4,52.10 ⁻⁴ |
| CNb,p/CK,p | 6,99.10 ⁻³ | 8,74.10 ⁻³ | 7,80.10 ⁻³ | 6,98.10 ⁻³ | 7,89.10 ⁻³ | 7,71.10 ⁻³ |
| CNb,p/CNa,p | 2,85.10 ⁻³ | 3,55.10 ⁻³ | 2,79.10 ⁻³ | 2,87.10 ⁻³ | 3,28.10 ⁻³ | 2,88.10 ⁻³ |
| CNb,p/CP,p | 3,04.10 ⁻² | 2,78.10 ⁻² | 2,07.10 ⁻² | 3,06.10 ⁻² | 2,58.10 ⁻² | 2,11.10 ⁻² |
| CNb,p/CCs,p | 225,80 | 264,76 | 260,82 | 225,37 | 234,34 | 245,50 |
| CNb,p/CRb,p | 2,56 | 2,97 | 2,83 | 2,56 | 2,72 | 2,86 |
| CNb,p/CBa,p | 1,98.10 ⁻¹ | 1,99.10 ⁻¹ | 2,07.10 ⁻¹ | 1,98.10 ⁻¹ | 1,92.10 ⁻¹ | 1,96.10 ⁻¹ |
| CNb,p/CPb,p | 24,70 | 25,07 | 27,26 | 24,65 | 24,78 | 23,25 |
| CNb,p/CCo,p | 1,78 | 1,22 | 0,72 | 1,91 | 1,12 | 0,82 |
| CNb,p/CNi,p | 0,92 | 0,30 | 0,21 | 1,03 | 0,26 | 0,24 |
| CNb,p/CCu,p | 5,52.10 ⁻¹ | 7,76.10 ⁻¹ | 4,62.10 ⁻¹ | 6,35.10 ⁻¹ | 7,50.10 ⁻¹ | 4,45.10 ⁻¹ |
| CNb,p/CSr,p | 7,90.10 ⁻² | 9,77.10 ⁻² | 7,62.10 ⁻² | 8,04.10 ⁻² | 9,29.10 ⁻² | 7,88.10 ⁻² |
| CNb,p/CTa,p | 13,86 | 15,06 | 14,55 | 13,95 | 15,29 | 14,68 |
| CNb,p/CHf,p | 10,26 | 11,46 | 8,58 | 10,36 | 10,96 | 8,71 |
| CNb,p/CZr,p | 2,12.10 ⁻¹ | 2,55.10 ⁻¹ | 2,11.10 ⁻¹ | 2,13.10 ⁻¹ | 2,54.10 ⁻¹ | 2,23.10 ⁻¹ |
| CNb,p/CU,p | 43,23 | 47,39 | 46,49 | 43,14 | 45,25 | 47,16 |
| CNb,p/CTh,p | 11,65 | 11,37 | 12,12 | 11,63 | 11,38 | 11,12 |
| CNb,p/CY,p | 2,44 | 2,83 | 2,11 | 2,48 | 2,74 | 2,21 |
| CNb,p/CLa,p | 1,25 | 1,31 | 1,35 | 1,24 | 1,33 | 1,37 |
| CNb,p/CCe,p | 6,76.10 ⁻¹ | 6,40.10 ⁻¹ | 5,97.10 ⁻¹ | 6,77.10 ⁻¹ | 6,35.10 ⁻¹ | 6,09.10 ⁻¹ |
| CNb,p/CPr,p | 4,87 | 5,45 | 4,86 | 4,90 | 5,46 | 4,94 |
| CNb,p/CNd,p | 1,27 | 1,42 | 1,19 | 1,28 | 1,45 | 1,24 |
| CNb,p/CSm,p | 7,82 | 7,89 | 5,95 | 7,95 | 7,70 | 6,07 |
| CNb,p/CEu,p | 21,55 | 24,95 | 18,44 | 21,86 | 25,00 | 19,40 |
| CNb,p/CGd,p | 8,85 | 9,11 | 6,69 | 8,95 | 9,11 | 6,98 |
| CNb,p/CTb,p | 65,13 | 70,08 | 50,82 | 66,17 | 69,27 | 53,11 |
| CNb,p/CDy,p | 11,65 | 13,03 | 9,44 | 11,86 | 12,98 | 9,94 |
| CNb,p/CEr,p | 27,73 | 28,12 | 20,92 | 28,03 | 27,89 | 21,92 |
| CNb,p/CYb,p | 32,74 | 36,76 | 27,89 | 33,26 | 37,46 | 30,60 |
| CNb,p/CLu,p | 246,54 | 226,17 | 170,66 | 249,21 | 236,94 | 191,30 |

Tableau 7.7 : Valeurs des rapports CNb,p/Cj,p dans les roches mères des horizons A₁ et B_w des profils CA9JC et CA9VC.

| | Horizon CA9JC2 | Horizon CA9JC4 | Horizon CA9JC6 | Horizon CA9VC2 | Horizon CA9VC4 | Horizon CA9VC5 | Horizon CA9VC7 |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| τ Si,w | -48% | -19% | -22% | -49% | -9% | -49% | -48% |
| τ Ti,w | -22% | -2% | -16% | -16% | -1% | -7% | -17% |
| τ Al,w | -15% | +6% | -9% | -13% | -5% | -5% | -15% |
| τ Fe,w | -12% | -6% | -21% | -5% | -1% | -16% | -26% |
| τ Mn,w | -10% | +15% | -9% | +3% | -2% | +1% | +8% |
| τ Mg,w | -33% | -41% | -45% | -27% | +7% | -63% | -59% |
| τ Ca,w | -43% | -28% | -38% | -45% | -8% | -43% | -52% |
| τ Na,w | -79% | -42% | -39% | -78% | -14% | -63% | -59% |
| τ K,w | -88% | -50% | -44% | -80% | -20% | -78% | -51% |
| τ P,w | -15% | +9% | +5% | +31% | -2% | +16% | +117% |
| τ Co,w | -2% | -7% | -26% | +5% | +2% | -34% | -41% |
| τ Ni,w | -9% | -32% | -42% | +36% | +13% | -63% | -62% |
| τ Cu,w | -44% | +47% | -6% | -9% | -9% | +29% | +13% |
| τ Cs,w | +73% | +23% | +47% | +104% | -44% | -13% | +201% |
| τ Rb,w | -75% | -37% | -27% | -65% | -21% | -68% | +9% |
| τ Ba,w | -32% | -17% | +2% | -21% | -12% | -10% | +90% |
| τ Sr,w | -57% | -20% | -22% | -63% | -10% | -31% | -21% |
| τ Ta,w | +2% | +6% | +6% | +2% | +1% | +10% | +9% |
| τ Hf,w | -9% | -4% | -1% | -7% | -3% | 0 | -14% |
| τ Nb,w | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| τ Zr,w | -16% | +1% | -4% | -19% | -2% | -5% | -17% |
| τ Y,w | -27% | +18% | +7% | -17% | -9% | +8% | -15% |
| τ Th,w | +25% | +1% | +21% | +25% | -1% | +10% | +22% |
| τ U,w | +16% | +6% | +30% | +21% | -7% | +26% | +35% |
| τ La,w | -27% | +10% | +20% | -18% | -7% | +3% | +5% |
| τ Ce,w | +11% | +18% | +15% | -12% | -7% | +4% | +3% |
| τ Pr,w | -26% | +10% | +11% | -24% | -6% | +3% | -7% |
| τ Nd,w | -23% | +11% | +12% | -23% | -6% | +6% | -9% |
| τ Sm,w | -12% | +13% | +8% | -8% | -7% | +5% | -15% |
| τ Eu,w | -26% | +9% | +4% | -21% | -6% | +8% | -13% |
| τ Gd,w | -17% | +10% | +4% | -12% | -5% | +5% | -17% |
| τ Tb,w | -19% | +9% | +5% | -4% | -6% | +16% | -5% |
| τ Dy,w | -23% | +10% | +5% | -16% | -6% | +6% | -15% |
| τ Er,w | -15% | +11% | +5% | -6% | -7% | +8% | -13% |
| τ Yb,w | -23% | +9% | +4% | -18% | -5% | +5% | -13% |
| τ Lu,w | -21% | -4% | +6% | -10% | -7% | -3% | -21% |

Tableau 7.8 : Variations relatives de masse des éléments au cours de l'altération ($\tau_{j,w}$) dans les horizons A₁ et B_w des profils CA9JC et CA9VC.

Cs K Ba Sr Mn Ce Nd Mg Eu Tb Dy Er Lu U Fe Hf Ti Si
 Rb Na Pb Ca La Co Cu Sm Gd Ni Y Yb Th Ta Zr Al Nb P

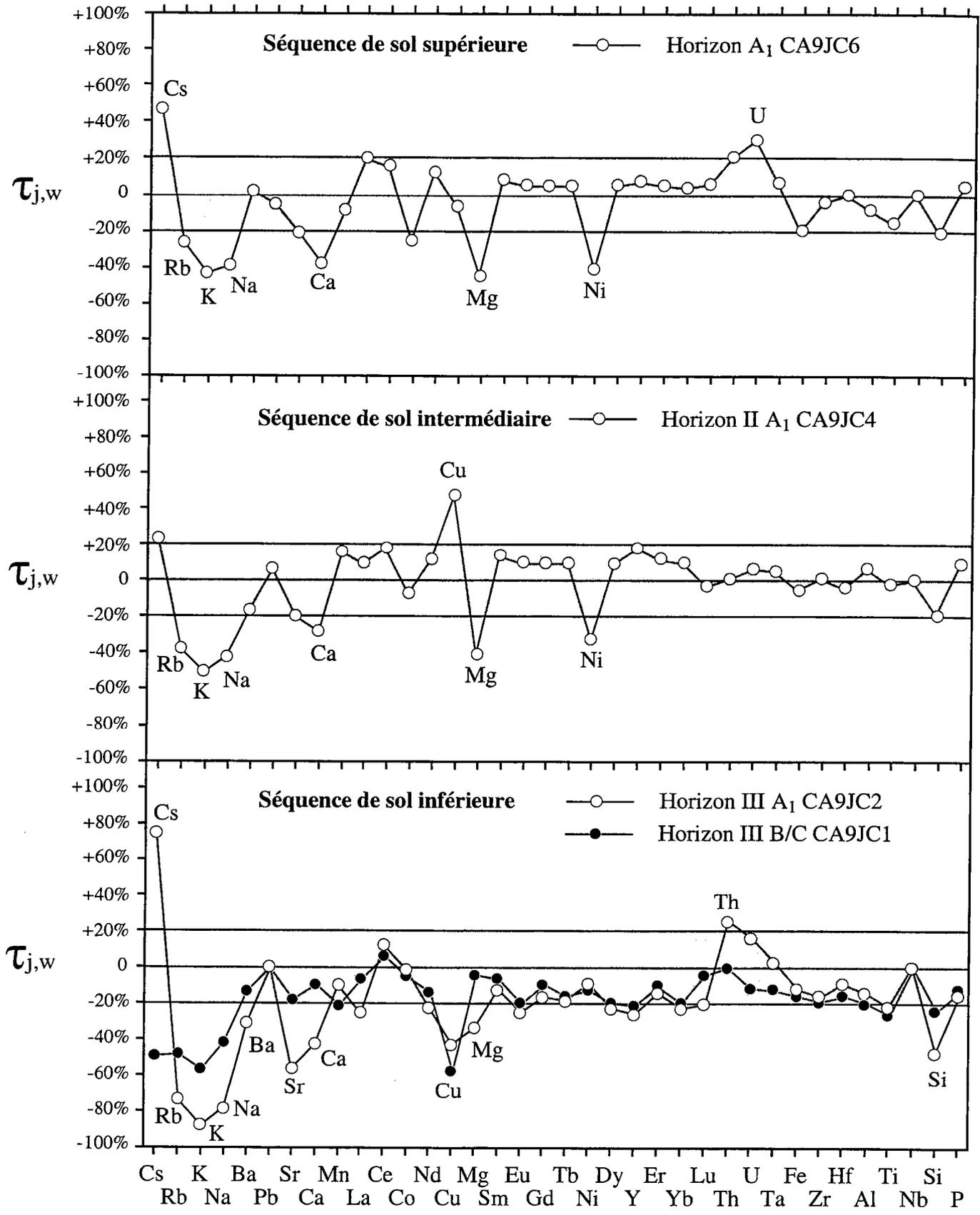


Fig.7.14.a : Spectres illustrant les mobilités élémentaires dans les horizons du profil CA9JC. Sont considérées comme significatives les variations relatives de masse $\tau_{j,w}$ supérieures à $\pm 20\%$ (zone grisée).

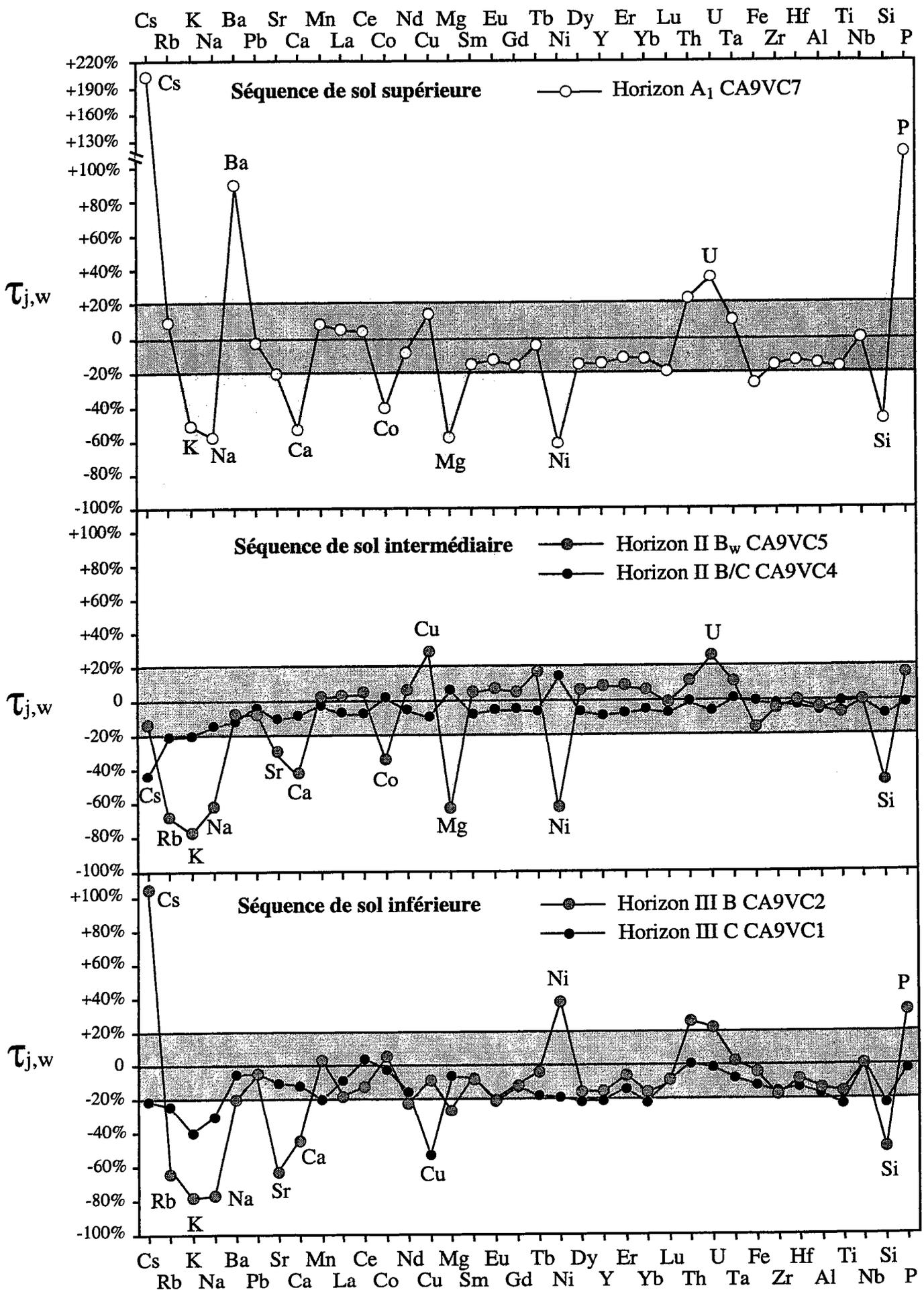


Fig.7.14.b : Spectres illustrant les mobilités élémentaires dans les horizons du profil CA9VC. Sont considérées comme significatives les variations relatives de masse $\tau_{j,w}$ supérieures à $\pm 20\%$ (zone grisée).

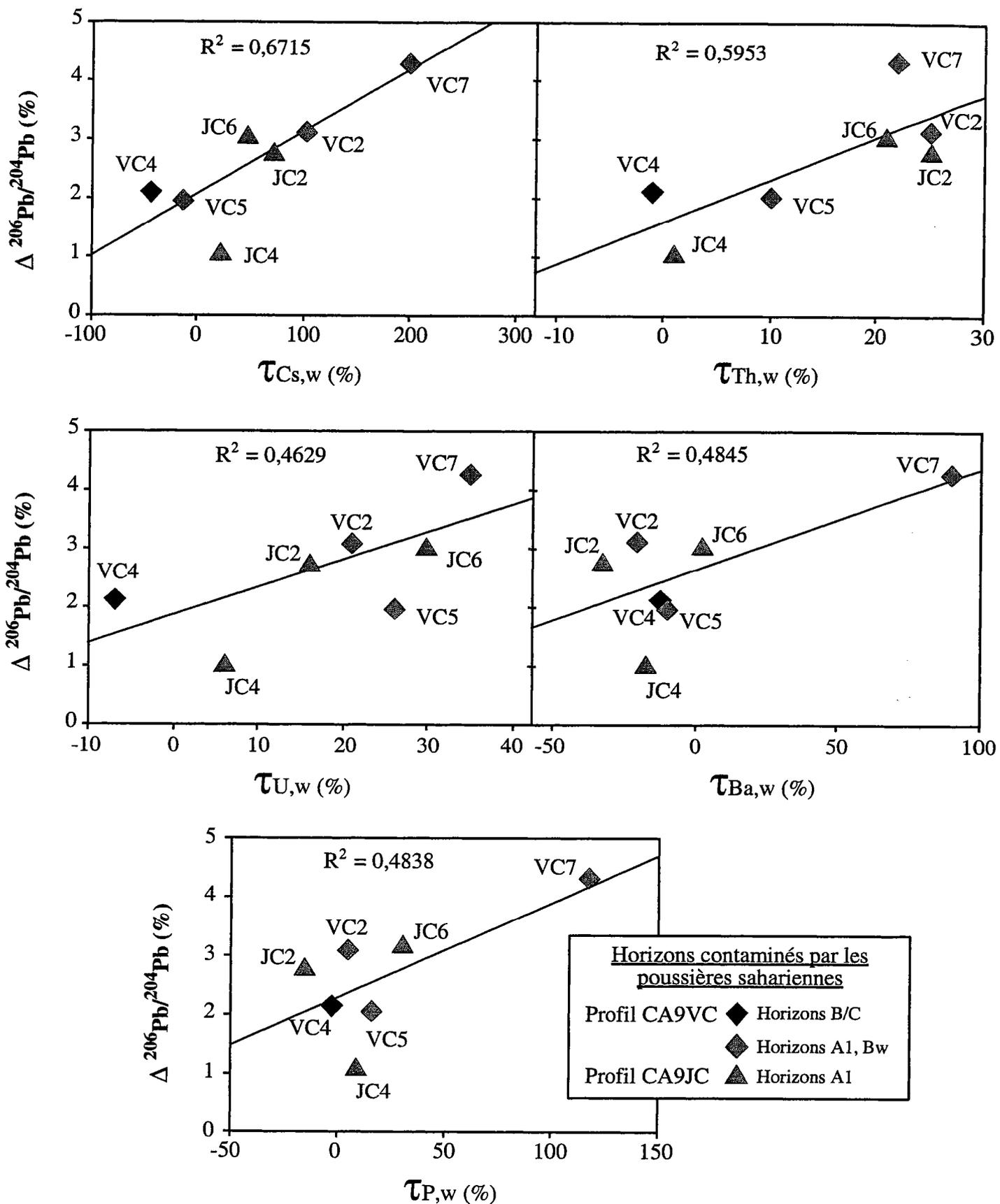


Fig.7.15 : Corrélations entre les variations isotopiques du Pb dans les séquences de sol et les variations relatives de masse du Cs, du Th, de l'U, du Ba et du P ($\tau_{j,w}$) dans les horizons contaminés par les poussières sahariennes.

♦ des pertes en éléments alcalino-terreux Sr, Mg et Ca. Ces éléments accusent des pertes allant de -10% à -65% selon le degré d'altération des sols. Leur mobilité est en règle générale moins importante que celles des éléments alcalins.

♦ des pertes en Co. Les horizons A₁, CA9JC6 et CA9VC7 ainsi que l'horizon II B_w CA9VC5 montrent des pertes significatives en Co comprises entre -25% et -45% (fig.7.14.a et b).

♦ des pertes en Si. Un appauvrissement systématique en Si est constaté. Les pertes les plus importantes (jusqu'à -50%) sont observées dans les horizons du profil CA9VC.

Le Na, le Mg et le Ca sont des éléments mobiles sur lesquels les apports sahariens ont, a priori, peu d'incidence (fig.7.9). Les variations relatives de masse calculées pour ces éléments ($\tau_{Na,w}$, $\tau_{Mg,w}$, $\tau_{Ca,w}$) traduisent donc sans ambiguïté les effets de l'altération. Elles témoignent de pertes nettement plus accentuées dans les horizons superficiels de type A₁ et B_w que dans les horizons internes de type C et B/C. Le Si, le Rb, le K, le Sr, le Ni et le Co s'inscrivent dans cette même tendance et présentent des pertes plus importantes dans les horizons superficiels que dans les horizons internes (fig.7.14.a et b). Ces mobilités chimiques accrues dans les horizons de surface sont le reflet d'une hydrolyse plus poussée des minéraux magmatiques primaires. En particulier, les pertes en Ni et Co suggèrent que les minéraux ferromagnésiens (olivine et augite) qui renferment ces éléments sont affectés. L'activité biologique dans les horizons de surface est un facteur essentiel permettant d'expliquer pourquoi l'altération y est plus forte que dans les horizons internes. En effet, les végétaux et leur microfaune associée favorisent la dissolution des minéraux à travers plusieurs processus tels :

- ♦ l'acidification du sol par la production de CO₂ et d'acides organiques (cf. chapitre 4.3.2)
- ♦ la formation d'agents complexants (cf. chapitre 4.3.2)

En dépit de ces conditions d'altération, un grand nombre d'éléments ne montre pas de mobilité apparente. C'est le cas des terres rares et d'éléments à fort potentiel ionique (Nb, Ta, Fe, Zr, Hf, Al, Ti). Comme nous l'avons fait précédemment pour les horizons internes de type C et B/C, nous proposons d'analyser plus finement la mobilité des terres rares en examinant la forme des spectres de ces éléments normalisés au manteau primitif.

7.4.2.b. Comportement des terres rares

Les spectres de terres rares des horizons des profils CA9VC et CA9JC sont reportés figures 7.16.a et b. Les concentrations utilisées pour leur tracé sont les données brutes non corrigées des apports sahariens. Nous avons établi dans le chapitre 7.3.4 que les terres rares étaient immobiles dans les horizons internes de type C et B/C. Les spectres de ces horizons serviront donc de référence à l'intérieur de chacune des séquences de sol et nous leur comparerons les spectres des horizons superficiels de type A₁ et B_w.

➤ Dans les séquences de sol supérieures : Le rapport La_N/Yb_N augmente de plus de 10% entre les horizons internes (CA9JC5 et CA9VC6) et les horizons superficiels (CA9JC6 et CA9VC7). Cet accroissement traduit un enrichissement relatif en terres rares légères qui ne peut être imputable aux apports sahariens. De fait, par analogie avec les loess, les poussières sahariennes possèdent vraisemblablement des rapports La_N/Yb_N inférieurs à ceux des laves : $6,3 < La_N/Yb_N < 9,2$ dans les loess (d'après les données de Gallet et al. (1998)) ; à comparer avec la gamme des laves : $13,9 < La_N/Yb_N < 21,1$. Par conséquent, l'ajout de poussières sahariennes dans les horizons superficiels des séquences de sol tend à diminuer leur rapport La_N/Yb_N . L'augmentation constatée relève donc d'un autre phénomène. Ainsi que nous l'avons précisé dans le chapitre 7.3.4, les processus d'altération sont capables de mobiliser et fractionner les terres rares. Les sols qui en résultent sont enrichis en terres rares légères par rapport à leur roche mère (Duddy, 1980 ; Braun et al., 1990). L'enrichissement relatif en terres rares légères (i.e., la hausse du rapport La_N/Yb_N) dans les horizons superficiels des séquences de sol supérieures des profils CA9VC et CA9JC semble donc constituer une preuve manifeste de mobilité des terres rares.

➤ Dans les séquences de sol intermédiaires : Les horizons superficiels (CA9JC4 et CA9VC5) montrent des rapports La_N/Yb_N légèrement plus faibles que les horizons internes (CA9JC3 et CA9VC3). Les variations (<10%) sont incluses dans les barres d'erreur. Cette absence de fractionnement significatif ne signifie pas pour autant une absence de mobilité des terres rares. En effet, nous avons vu que le rapport La_N/Yb_N des sols pouvait varier en fonction de deux phénomènes aux effets opposés :

- ◆ l'altération qui augmente le rapport La_N/Yb_N
- ◆ les apports sahariens qui diminuent le rapport La_N/Yb_N

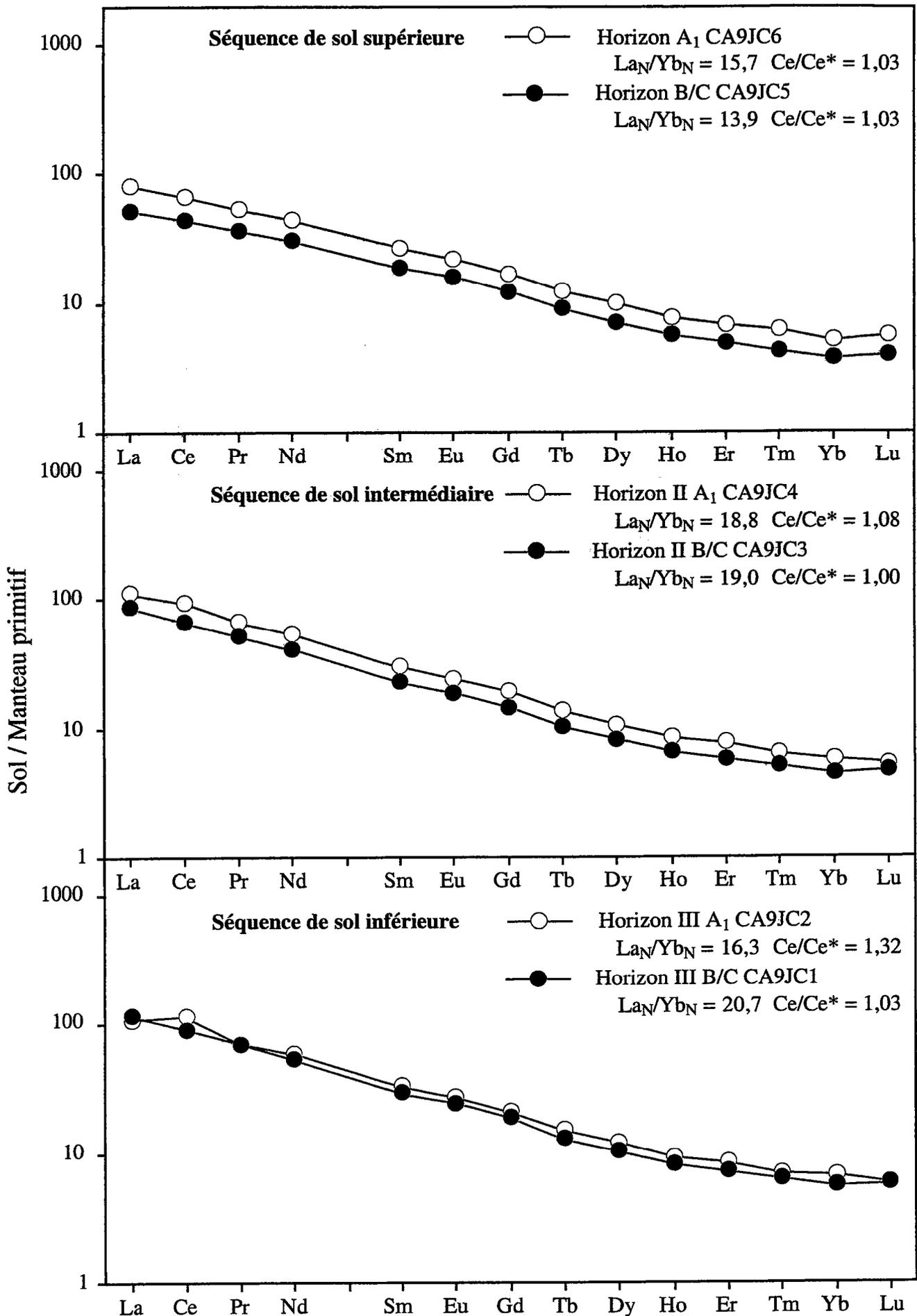


Fig.7.16.a : Spectres de terres rares des horizons du profil CA9JC normalisés au manteau primitif. Les valeurs de normalisation sont de Hofmann (1988). L'anomalie en Ce (Ce/Ce^*) est calculée comme suit : $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$. N = concentration normalisée au manteau primitif.

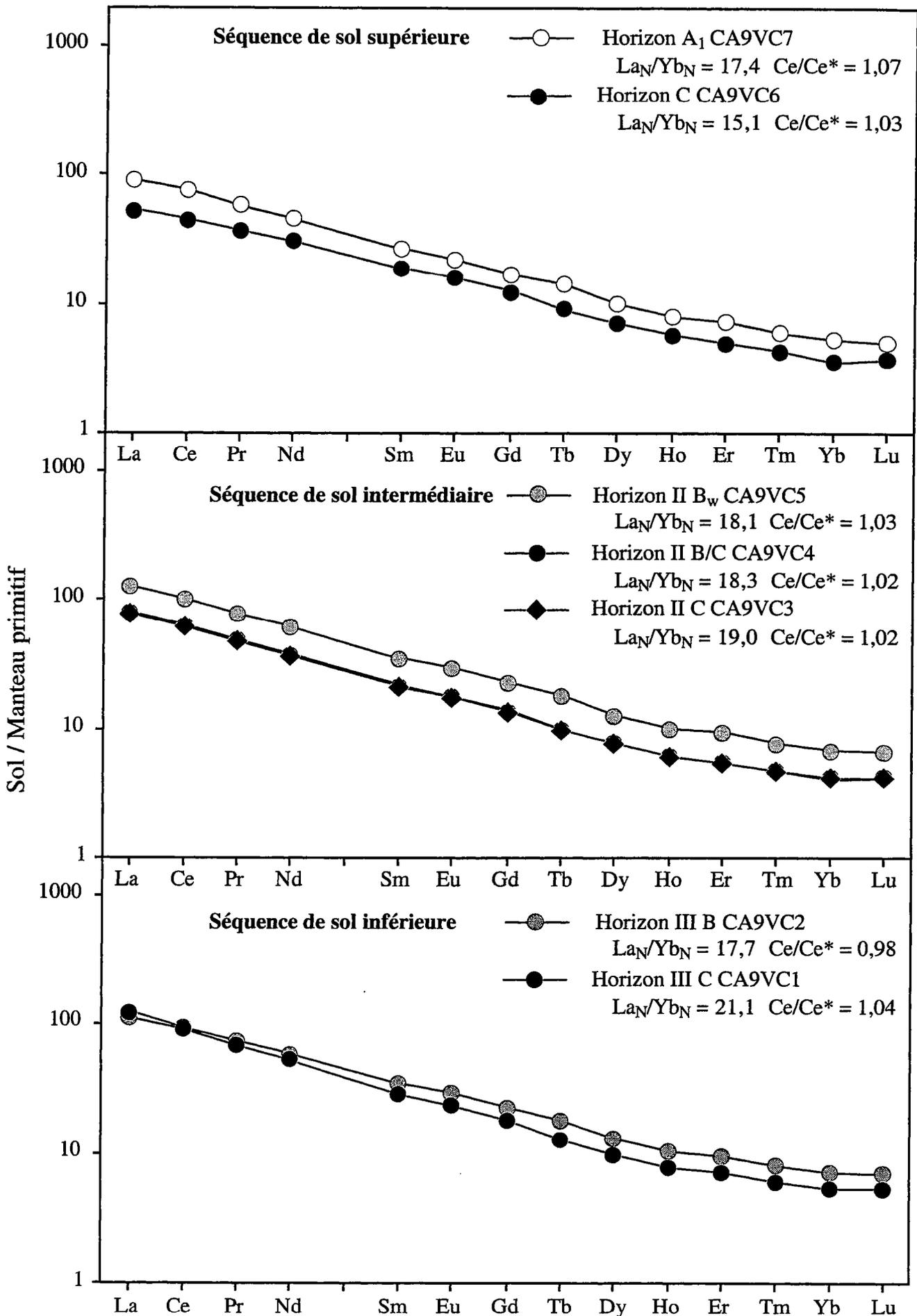


Fig.7.16.b : Spectres de terres rares des horizons du profil CA9VC normalisés au manteau primitif. Les valeurs de normalisation sont de Hofmann (1988). L'anomalie en Ce (Ce/Ce^*) est calculée comme suit : $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$. N = concentration normalisée au manteau primitif.

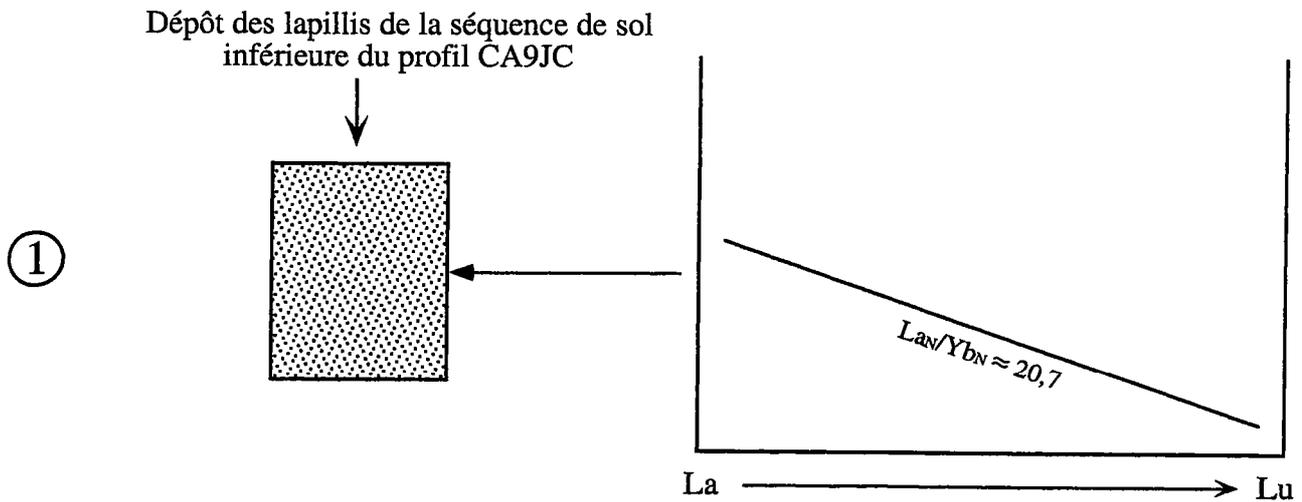
Si les deux phénomènes s'équilibrent, le rapport La_N/Yb_N ne variera pas de façon significative. Il est probable que les séquences de sol intermédiaires des profils CA9JC et CA9VC se situent dans un tel cas de figure. Par ailleurs, une petite anomalie positive en Ce semble poindre dans le spectre de l'horizon CA9JC4. Elle reste toutefois trop faible ($Ce/Ce^* = 1,08$) pour être l'objet d'une interprétation.

➤ Dans les séquences de sol inférieures : Nous observons une diminution de 15 à 20% du rapport La_N/Yb_N entre les horizons internes (CA9JC1 et CA9VC1) et les horizons superficiels (CA9JC2 et CA9VC2). Il semblerait qu'ici l'effet des apports sahariens l'emporte sur l'effet des processus d'altération. Cependant, si nous prenons en compte les taux de contamination en poussières sahariennes dans les séquences de sol inférieures des profils CA9JC et CA9VC (respectivement 5 et 2%), le calcul montre que le rapport La_N/Yb_N des laves ne peut diminuer de plus de 1 à 2 unités, soit une variation <10%. Pour expliquer la diminution observée, il est nécessaire de faire intervenir une autre source d'apport en terres rares. La possibilité d'un transfert de terres rares entre les séquences de sol via les eaux qui percolent au sein des profils doit être envisagé.

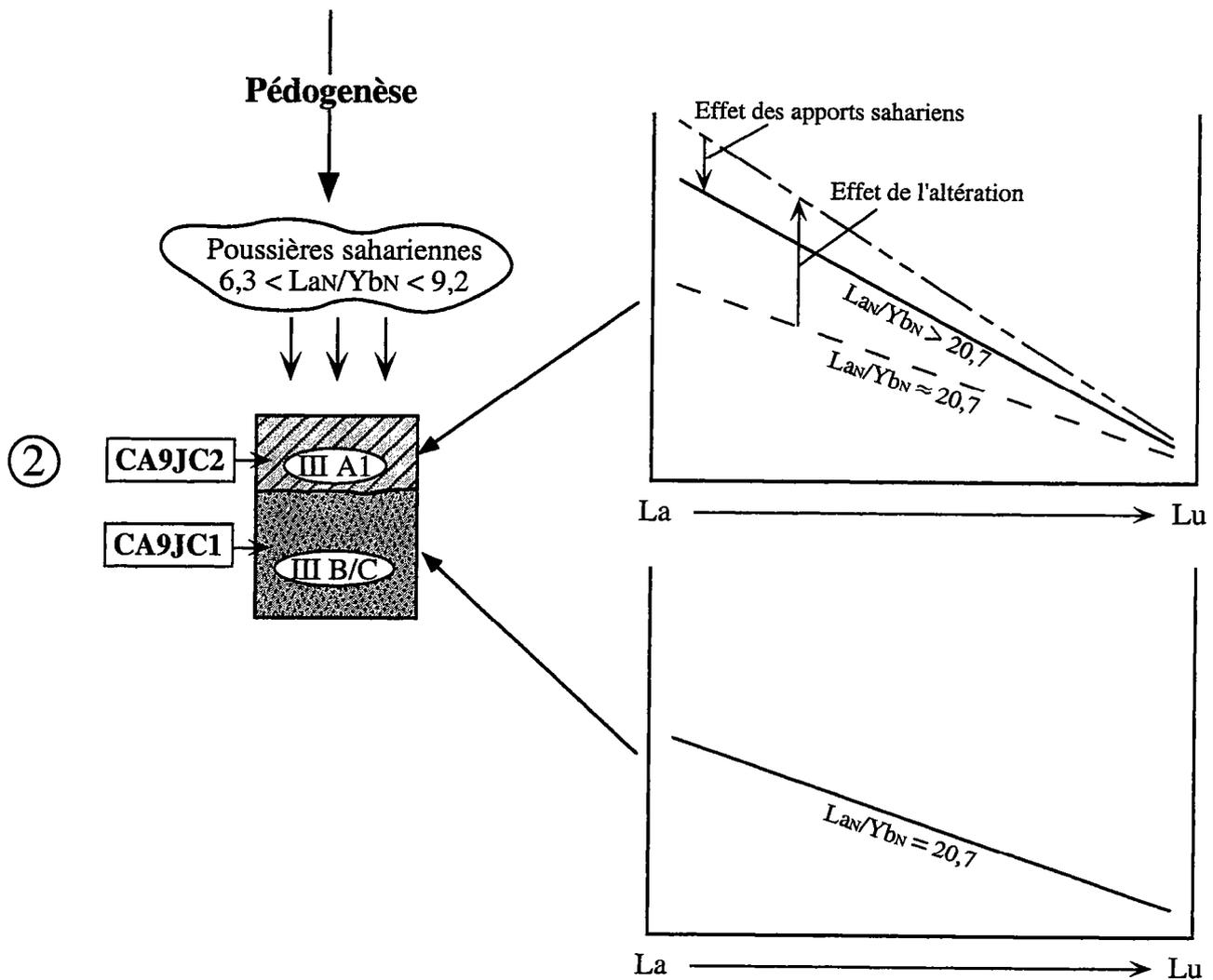
Indépendamment de tout apport allochtone, nous avons vu dans le chapitre 7.3.4 que les processus d'altération développaient dans les sols des enrichissements relatifs en terres rares légères par rapport à leur roche mère. Par effet de bilan, les solutions d'altération sont donc relativement enrichies en terres rares lourdes par rapport à cette même roche mère. La fraction mobile des terres rares se caractérise ainsi par des rapports La_N/Yb_N inférieurs à la roche mère.

Considérons l'exemple des séquences de sol intermédiaire et inférieure du profil CA9JC. La roche mère de la séquence de sol intermédiaire possédait au plus un rapport La_N/Yb_N égal à celui de l'horizon II B/C CA9JC3 (i.e., $La_N/Yb_N = 19$). La fraction mobile des terres rares issues de cette séquence de sol se caractérisait donc par un rapport La_N/Yb_N inférieur à 19. Si ces terres rares ont précipité plus en profondeur dans le profil au sein de l'horizon III A₁ CA9JC2, elles ont nécessairement abaissé le rapport La_N/Yb_N de ce dernier. En effet, il est fort vraisemblable qu'initialement le rapport La_N/Yb_N de l'horizon III A₁ CA9JC2 était au moins égal à celui de l'horizon III B/C CA9JC1 (i.e., $La_N/Yb_N = 20,7$) et donc supérieur à 19. Pour illustrer notre propos, un schéma d'évolution du rapport La_N/Yb_N dans les horizons du profil CA9JC est présenté figure 7.17.a, b, c, d et e.

Un modèle équivalent de transfert de terres rares entre les séquences de sol intermédiaire et inférieure du profil CA9VC (avec précipitation des terres rares dans l'horizon III B CA9VC2) peut aussi s'appliquer pour expliquer la forte diminution du rapport La_N/Yb_N entre l'horizon III C CA9VC1 et l'horizon III B CA9VC2.



Remarque : nous conférons aux lapillis sains de la séquence de sol inférieure (stade ①) un rapport La_N/Y_{bN} quasi égal à celui mesuré dans l'horizon interne CA9JC1 après pédogenèse. Cet horizon ne présente en effet aucune mobilité significative en terres rares. Nous procéderons de même pour les lapillis sains des séquences de sol intermédiaire et supérieure.



Remarque : nous supposons, par analogie avec ce qui observé dans les horizons CA9JC5 et CA9JC6 situés à la surface du profil CA9JC, que le rapport La_N/Y_{bN} augmente entre l'horizon interne CA9JC1 et l'horizon superficiel CA9JC2. Ceci revient à considérer que l'effet de l'altération l'emporte sur l'effet des apports sahariens. Cette règle sera aussi appliquée dans les autres séquences de sol du profil CA9JC.

Fig.7.17.a : Modèle d'évolution du fractionnement des terres rares dans les horizons du profil CA9JC.

③

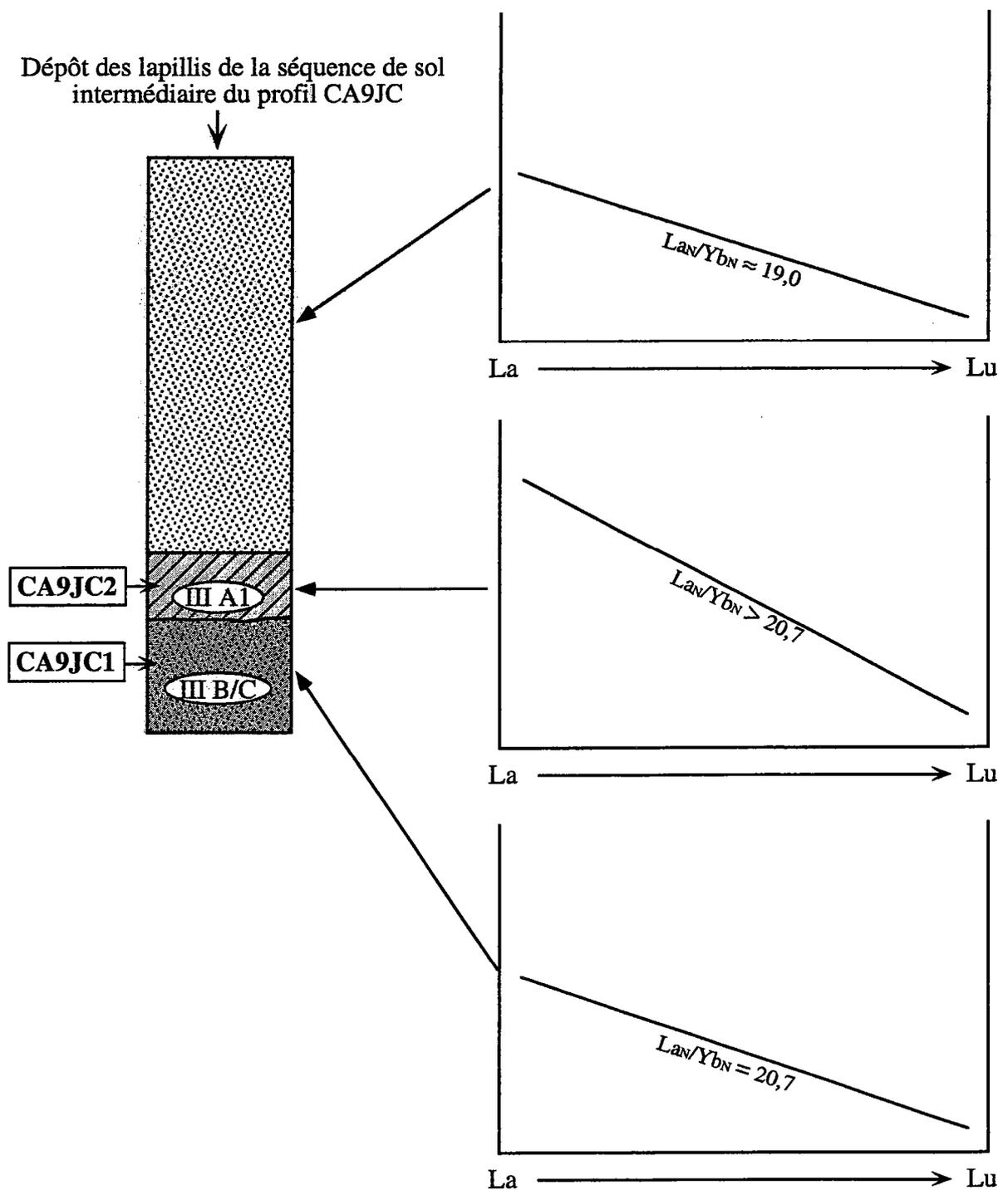


Fig.7.17.b : Modèle d'évolution du fractionnement des terres rares dans les horizons du profil CA9JC.

④

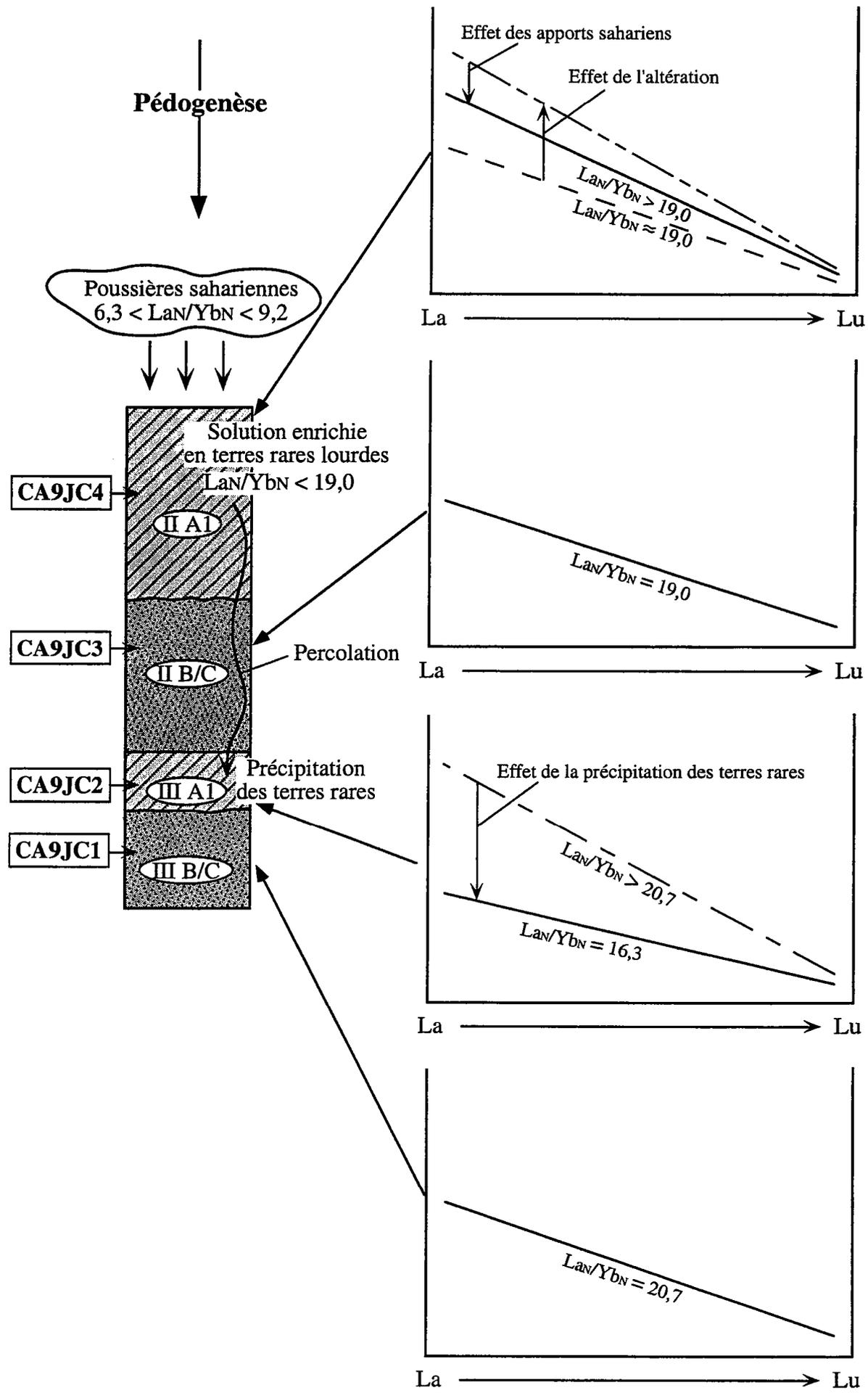


Fig.7.17.c : Modèle d'évolution du fractionnement des terres rares dans les horizons du profil CA9JC.

5

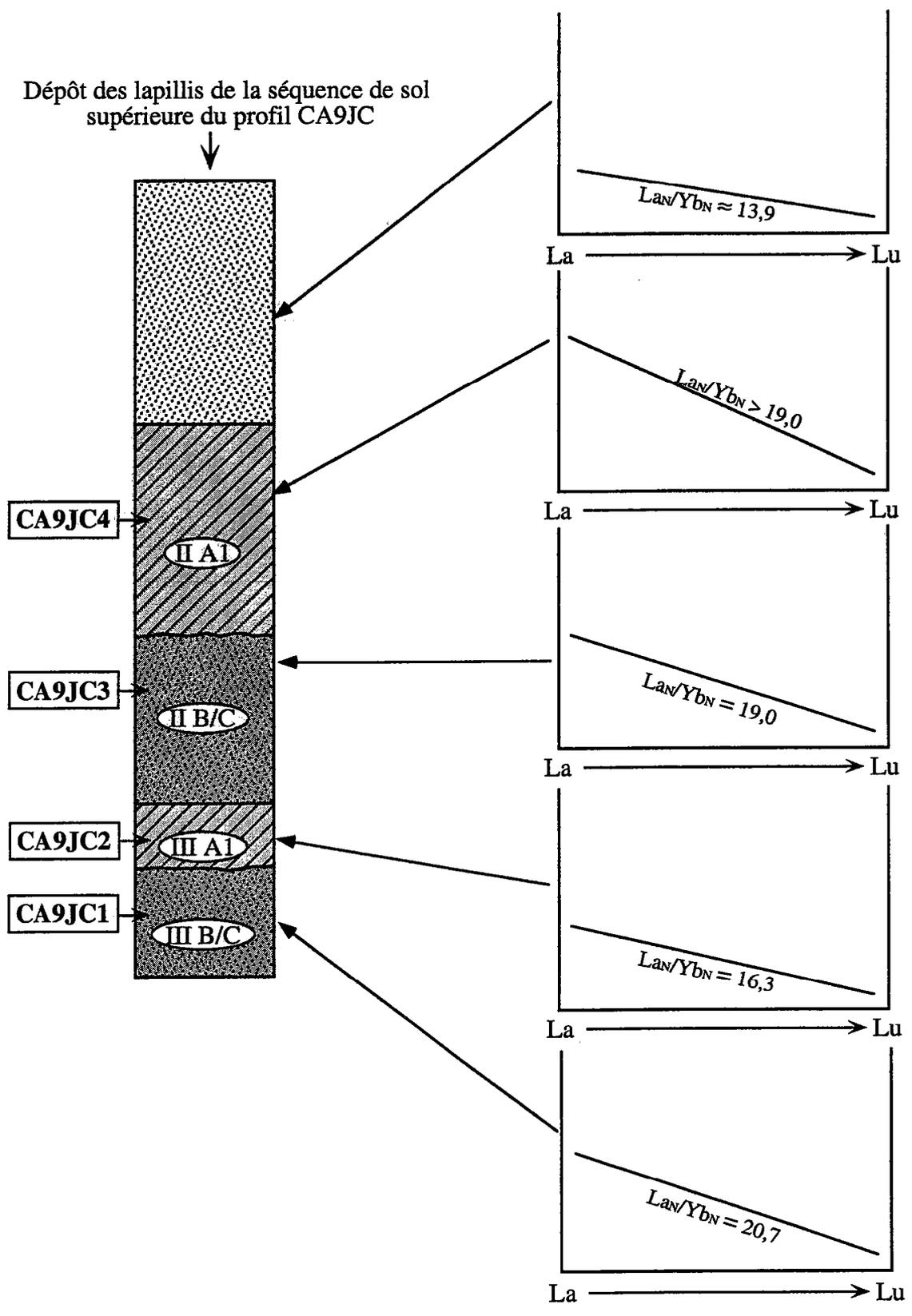


Fig.7.17.d : Modèle d'évolution du fractionnement des terres rares dans les horizons du profil CA9JC.

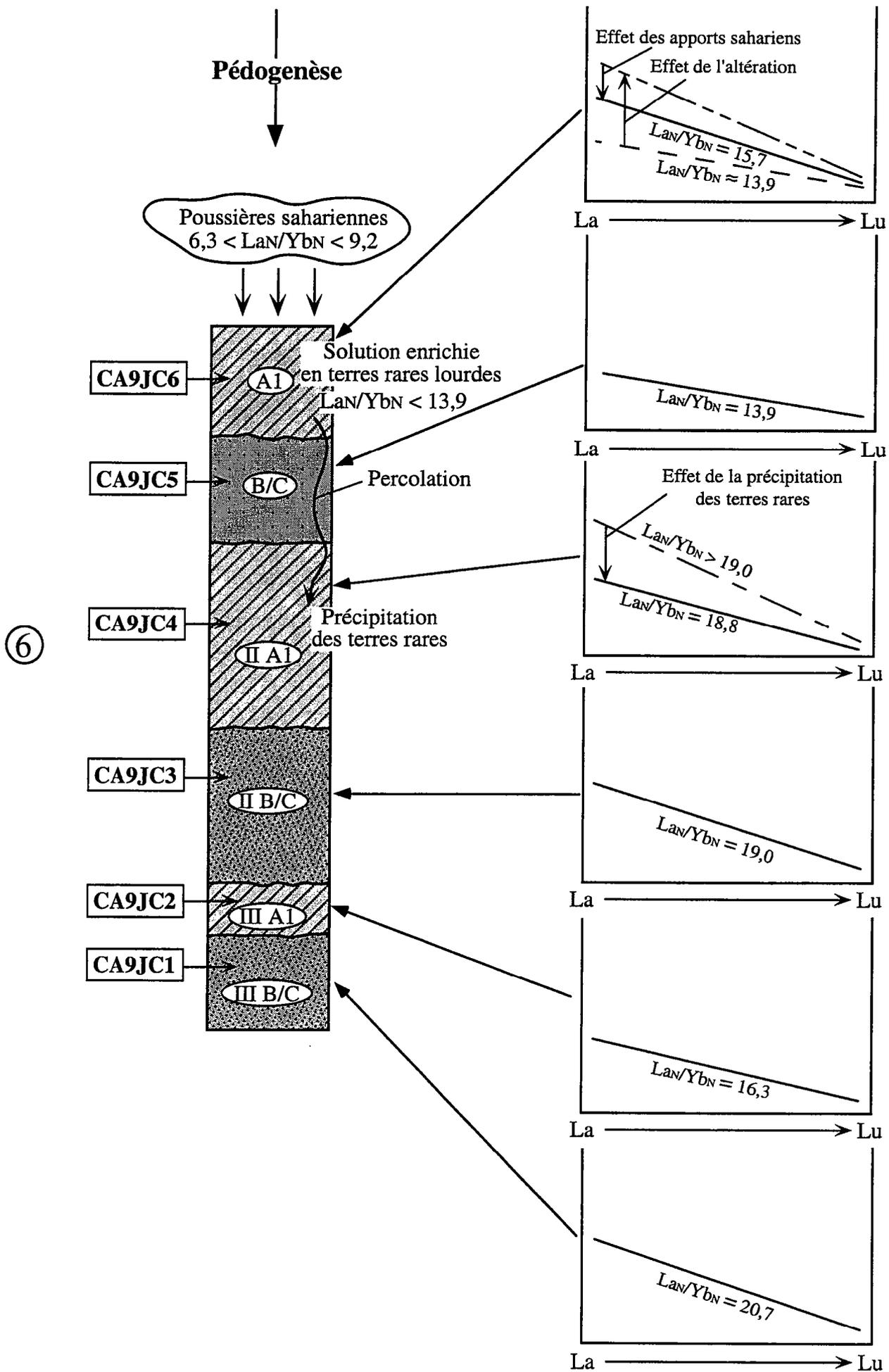


Fig.7.17.e : Modèle d'évolution du fractionnement des terres rares dans les horizons du profil CA9JC.

En outre, nous ne pouvons pas exclure que ces transferts existent entre les séquences de sol supérieures et les séquences de sol intermédiaires. Leur incidence serait de diminuer le rapport La_N/Yb_N de l'horizon II A_1 CA9JC4 (fig.7.17.e) et de l'horizon II B_w CA9VC5.

En résumé : Lorsque les horizons de type A_1 ou B_w sont en surface (cas des horizons CA9JC6 et CA9VC7), leur rapport La_N/Yb_N dépend à la fois des processus d'altération (qui augmentent le rapport La_N/Yb_N) et des apports sahariens (qui diminuent le rapport La_N/Yb_N). Une fois que ces horizons sont recouverts par de nouveaux dépôts volcaniques, leur rapport La_N/Yb_N peut encore évoluer par précipitation de terres rares issues de l'altération des roches sus-jacentes. Dans le cas particulier des profils CA9JC et CA9VC, ceci se traduit invariablement par une baisse du rapport La_N/Yb_N .

Par ailleurs, une petite anomalie positive en Ce est observée dans l'horizon CA9JC2 ($Ce/Ce^* = 1,32$). Cette anomalie reste faible comparée aux anomalies relevées par Braun et al. (1990) dans des profils latéritiques où se forme de la cérianite (CeO_2). Ces auteurs font état de rapports Ce/Ce^* atteignant une valeur de 7 dans la partie supérieure de l'horizon saprolitique. Toutefois, nous nous intéressons dans le cadre de cette étude à des profils de sol plus jeunes et moins évolués du point de vue des processus d'altération que Braun et al. (1990). Dès lors, nous ne pouvons pas exclure que la formation d'une petite quantité de cérianite soit à l'origine de l'anomalie en Ce dans l'horizon CA9JC2. Ceci implique des conditions suffisamment oxydantes qui puissent modifier l'état de valence de Ce (passage de l'état 3^+ à l'état 4^+) et autoriser la précipitation de CeO_2 .

Nous avons donc mis en évidence une mobilité des terres rares liée à l'altération dans les horizons superficiels de type A_1 ou B_w des profils CA9JC et CA9VC. Des transferts de terres rares entre séquences de sol ont clairement lieu. La mobilité des terres rares demeure cependant de faible amplitude et ne modifie pas profondément l'allure des spectres de ces éléments.

7.4.3. Les mobilités chimiques dans les horizons A_1 et B_w du profil CA9H

La détermination des mobilités chimiques liées à l'altération dans les horizons superficiels du profil CA9H s'avère compliquée pour les raisons suivantes :

♦ méconnaissance du taux de contamination en poussières sahariennes. Les variations isotopiques dans le profil CA9H ne permettent pas de déduire quelles quantités de poussières

sahariennes ont été apportées dans ces sols (cf. chapitre 6.2.3.b). Nous ne pouvons donc pas corriger de ces apports.

♦ absence d'élément immobile clairement identifié. Les horizons du profil CA9H présentent des abondances relatives en Nb et en Zr différentes des roches saines du Mont Cameroun suggérant une mobilité de l'un ou de ces deux éléments (cf. fig.7.13). Cependant, la déviation constatée par rapport aux roches saines s'explique, au moins en partie, par la présence de poussières sahariennes dans les horizons (cf. fig.7.13).

♦ apport de laves fraîches en surface au cours de la pédogénèse. Les horizons superficiels du profil CA9H ont été sujets à des apports de laves fraîches soit sous forme de poussières volcaniques, soit sous forme de dépôts de pente (cf. chapitres 5.2.2 et 6.2.3.b). De tels apports ont nécessairement une incidence sur les concentrations en éléments majeurs et traces des horizons.

En conséquence, nous adopterons pour le profil CA9H une approche uniquement qualitative dont l'objectif sera de déterminer quels éléments ont été affectés par les effets conjugués de l'altération, des apports sahariens et de l'ajout de laves fraîches. Pour cela, nous comparons, dans la figure 7.18, la composition des horizons de type de type A₁ ou B_w de ce profil à une moyenne des basaltes alcalins non altérés du Mont Cameroun. Les spectres élémentaires montrent tous une « ligne de base » située au-dessus de la moyenne des basaltes alcalins et formée par les éléments au caractère généralement peu ou pas mobile durant l'altération : éléments à fort potentiel ionique (e.g., Nb, Hf, Zr, Ta), terres rares (fig.7.18). La position de ces éléments au-dessus de la moyenne des basaltes alcalins est essentiellement le fait d'un enrichissement relatif lié au départ d'espèces chimiques plus mobiles (tels les alcalins et les alcalino-terreux). Pour distinguer les pertes et gains élémentaires absolus, nous ne prendront en compte que les pics qui sortent du domaine de variation de ces éléments (zone grisée dans la figure 7.18). Dès lors, les changements mis en évidence apparaissent de même nature que dans les profils CA9JC et CA9VC :

♦ des gains en Pb. Les enrichissements en Pb dans les horizons CA9H2, CA9H3 et CA9H4 (fig.7.18) sont le fait des apports sahariens. Aucun enrichissement en Pb n'est visible dans l'horizon CA9H5. Les poussières sahariennes sont sans doute présentes en trop faible proportion dans cet horizon pour avoir un impact notable sur sa chimie.

♦ des pertes en éléments alcalins et alcalino-terreux. Ces éléments accusent des pertes significatives dans les horizons CA9H2, CA9H3 et CA9H4, exception faite du Cs dont l'abondance dans les sols est principalement contrôlée par les apports sahariens (fig.7.18). Les

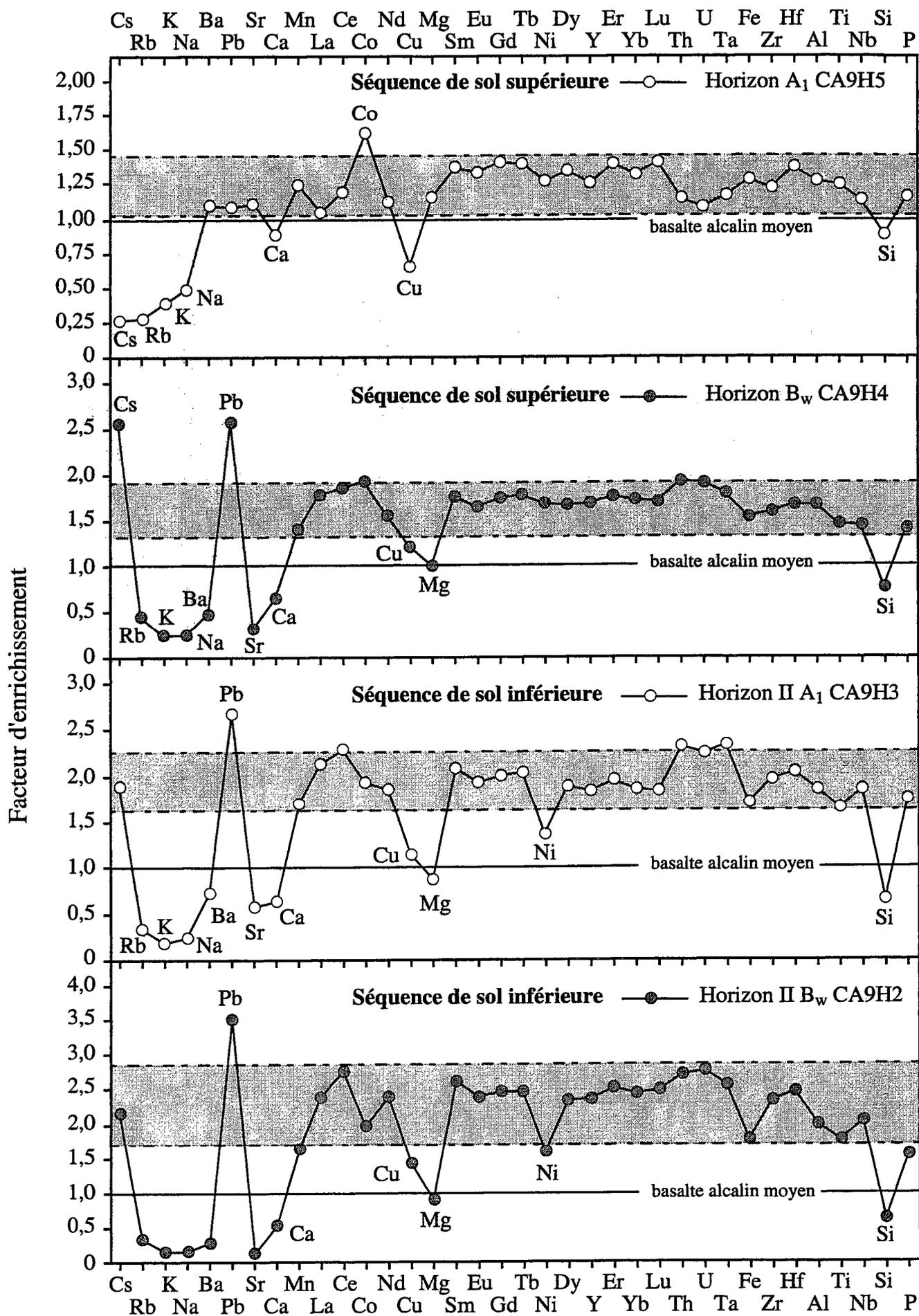


Fig.7.18 : Spectres multi-élémentaires des horizons A₁ et B_w du profil CA9H normalisés à une composition moyenne de basalte alcalin du Mont Cameroun. La zone grisée de chaque diagramme inclue les éléments au caractère généralement peu mobile : éléments à fort potentiel ionique, terres rares.

pertes en alcalins, et surtout en alcalino-terreux, semblent moindres dans l'horizon CA9H5. Paradoxalement, cet horizon est moins altéré, du point de vue de sa composition chimique, que l'horizon CA9H4 qu'il surmonte. Ceci témoigne de l'apport de laves fraîches dans l'horizon CA9H5 au cours de la pédogenèse.

♦ des pertes en métaux de transition. Ces pertes concernent le Ni et le Cu. Le caractère mobile de ces deux éléments a déjà été mis en exergue dans les profils CA9JC et CA9VC. Par contre, nous n'observons pas de pertes en Co comme dans ces deux profils. Un pic positif en Co est même apparent dans le spectre élémentaire de l'horizon CA9H5 (fig.7.18). Ce pic n'est vraisemblablement pas associé aux processus d'altération et traduit plus sûrement une déviation de la roche mère de l'horizon CA9H5 par rapport à la moyenne des basaltes alcalins.

♦ des pertes en Si. A l'instar des horizons des profils CA9JC et CA9VC, tous les horizons du profil CA9H montrent des pertes en Si (fig.7.18).

Par ailleurs, l'examen des spectres de terres rares des horizons du profil CA9H (fig.7.19) suscite les commentaires suivants :

➤ Dans la séquence de sol supérieure : Il n'existe pas d'horizon interne, indemne d'apport saharien et de mobilité en terres rares, dont le spectre puisse servir de référence à l'intérieur de cette séquence de sol. Néanmoins, une comparaison entre les spectres de terres rares des horizons CA9H5 et CA9H4 est toujours possible. Ce faisant, nous constatons une baisse de 23% du rapport La_N/Yb_N dans l'horizon CA9H5, ainsi qu'un décalage du spectre de cet horizon vers des valeurs de normalisation plus basses (fig.7.19). Cette dernière caractéristique peut s'expliquer par l'apport de laves fraîches durant la pédogenèse dans l'horizon CA9H5. En effet, l'incidence logique d'un tel apport est de rééquilibrer les abondances élémentaires dans le sol en diminuant l'enrichissement relatif en terres rares lié à la perte des éléments mobiles au cours de l'altération. En outre, si les laves ajoutées possédaient un rapport $La_N/Yb_N < 20,3$, il est normal que nous observions une baisse de ce rapport dans l'horizon CA9H5.

➤ Dans la séquence de sol inférieure : L'horizon II C CA9H1 constitue ici un matériel de référence n'ayant subi aucun apport saharien et ne montrant aucune mobilité significative en terres rares (cf. chapitre 7.3.4). De faibles variations du rapport $La_N/Yb_N (<15\%)$ sont enregistrées entre cet horizon et les deux horizons sus-jacents CA9H2 et CA9H3 (fig.7.19). L'étude des variations du rapport La_N/Yb_N dans les horizons CA9H2 et CA9H3 est rendue complexe par la multiplicité des phénomènes susceptibles d'agir sur ce paramètre : les

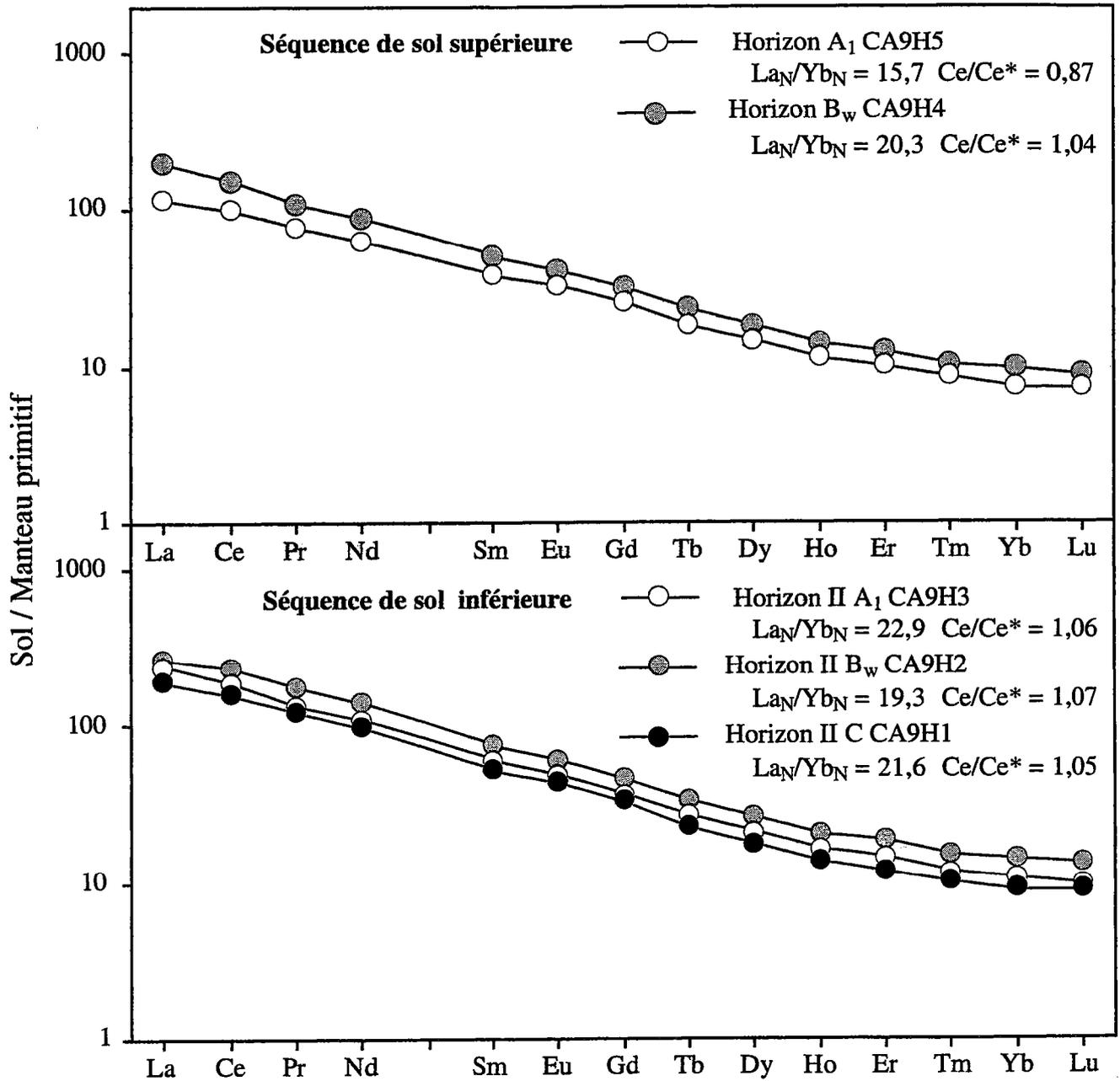


Fig.7.19 : Spectres de terres rares des horizons du profil CA9H normalisés au manteau primitif. Les valeurs de normalisation sont de Hofmann (1988). L'anomalie en Ce (Ce/Ce^*) est calculée comme suit : $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$. N = concentration normalisée au manteau primitif.

processus d'altération, les apports sahariens, l'adjonction de laves fraîches au cours de la pédogenèse et la possibilité de transferts de terres rares depuis la séquence de sol supérieure. Nous noterons cependant un point commun avec la séquence de sol supérieure, à savoir un décalage vers des valeurs de normalisation plus basse de l'horizon II A₁ CA9H3 par rapport à l'horizon II B_w CA9H2 (fig.7.19). Ceci témoigne de l'ajout de laves fraîches dans l'horizon CA9H3 au moment de la pédogenèse. Les spectres de terres rares corroborent ainsi d'autres critères géochimiques telles la baisse de la perte au feu et la diminution de l'index chimique d'altération ou C.I.A. (cf. chapitre 5.2.2) sur lesquels nous avons bâti l'hypothèse d'un apport de laves fraîches dans les horizons de surface du profil CA9H.

Concernant le profil CA9H, nous rappelons en conclusion que nous avons procédé à une analyse qualitative aboutissant aux résultats suivants :

♦ confirmation d'un ajout de laves fraîches dans les horizons de surface CA9H5 et CA9H3 durant la pédogenèse.

♦ mise en évidence de pertes et gains élémentaires dans les horizons affectant les mêmes éléments que dans les profils CA9JC et CA9VC. Nous décelons dans ces variations l'influence conjointe de l'altération, des apports sahariens et de l'ajout de laves fraîches.



CONCLUSION



Conclusion

Rappel des matériaux étudiés et des objectifs

L'étude de l'altération des basaltes du Mont Cameroun a été successivement menée sur deux types de matériaux :

➤ **des coulées de laves massives d'âge < 100 ans** : ces roches ont été analysées dans le but de caractériser les mobilités chimiques à des stades précoces d'altération. En outre, les différences de climat et de végétation rencontrées sur le Mont Cameroun devaient nous permettre d'apprécier l'incidence de ces deux paramètres sur l'altération. Parallèlement, notre objectif était aussi de tester si la composition chimique de laves centenaires, soumises à des conditions extrêmes d'altération, pouvait être malgré tout utilisée pour évaluer la composition de leur source mantellique.

➤ **des sols développés à partir de dépôts pyroclastiques d'âge < 10⁴ ans** : Ces matériaux sont plus vitreux et plus perméables que les précédents. Ils offrent une surface de contact plus importante avec l'eau et sont fortement mêlés à la matière organique dans les horizons de surface. Ainsi, la mobilité des éléments a été examinée dans un contexte encore plus favorable que celui des coulées massives.

Les résultats

Il se dégage de ce travail :

➤ **pour les coulées massives** :

◆ **une légère hydratation de la partie superficielle des coulées**. La perte au feu croît de façon faible, mais systématique, à la surface des coulées. Cette augmentation est la conséquence de deux phénomènes : (1) un échange de cations entre les ions Na^+ des minéraux magmatiques et les ions H^+ des eaux d'altération et (2) un changement partiel d'état d'oxydation du Fe de l'état ferreux (Fe^{2+}) à l'état ferrique (Fe^{3+}).

◆ **des mobilités chimiques restreintes**. A une échelle d'investigation centimétrique, les mobilités mises en évidence dans les laves massives sont très réduites. Seul le Na et peut-être l'U présentent des variations d'abondance liées à l'altération. La mobilité du

Na est certainement associée au processus d'hydratation tandis que celle de l'U est probablement contrôlée par la présence de ligands organiques en solution. Les autres éléments, y compris des éléments réputés très mobiles au cours de l'altération comme le Cs, le Rb, le K et le Sr, ne montrent pas de variation.

♦ des changements isotopiques négligeables. Les compositions isotopiques de l'U, du Sr et du Nd ne varient pas de façon significative à l'intérieur des coulées. De petites modifications de la composition isotopique du Pb sont décelées à la surface des coulées, mais ces changements ne sont pas attribuables avec certitude à l'altération ou à une contamination par du Pb allochtone. L'interaction eau/roche se marque uniquement par un enrichissement en ^{18}O de la partie superficielle des laves qui reste néanmoins modéré puisque l'augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ n'excède pas 0,4 unité.

L'absence de mobilité chimique significative et d'échange isotopique notable suggère une interaction très limitée entre l'eau et la roche. Ceci est en partie dû à la texture massive des laves qui réduit considérablement la surface de contact avec l'eau. En outre, du fait de l'âge récent des coulées, la durée d'interaction entre l'eau et la roche n'a pas été suffisamment longue pour avoir un effet remarquable sur la chimie des laves à une échelle centimétrique. Par conséquent, nous démontrons que, sur une période de 100 ans, les processus d'altération n'ont qu'un impact négligeable sur la composition chimique des roches basaltiques massives, même soumises à des conditions extrêmes de température et de pluviosité. Les caractéristiques chimiques de ces laves sont encore le reflet de leur composition magmatique originelle. Elles peuvent, à l'évidence, être utilisées pour évaluer la composition de leur source mantellique.

➤ pour les sols :

♦ des variations d'intensité de l'altération dépendantes de la durée d'exposition des matériaux sol en surface et des conditions climatiques concomitantes. Les sols considérés sont tous polyphasés et comportent de deux à trois séquences de sol correspondant à des dépôts volcaniques successifs. Nous avons établi que l'altération des matériaux sols s'opère principalement lorsqu'ils sont en surface et ne se poursuit pas de manière significative une fois qu'ils sont recouverts par les dépôts volcaniques de l'éruption suivante. Le degré d'altération des matériaux sol n'est donc pas proportionnel à leur âge. Il est à la fois fonction de leur durée d'exposition en surface et des conditions paléoclimatiques qui prévalaient lorsqu'ils étaient en surface.

♦ des changements isotopiques contrôlés par des apports allochtones d'origine saharienne. Des changements de composition isotopique du Pb, du Sr et du Nd sont observés à l'intérieur des séquences de sol. Ils n'affectent que les horizons superficiels de type A₁ ou B_w et témoignent de l'ajout d'un matériel à signature géochimique crustale dans les sols. Il s'agit assurément des aérosols sahariens apportés en période hivernale par l'Harmattan. Nous montrons que la proportion massique de poussières sahariennes dans les sols étudiés est au maximum de 7%.

♦ des mobilités chimiques plus accentuées que dans les coulées massives mais variables selon le type d'horizon considéré.

Dans les horizons internes des séquences de sol (horizons de type C et B/C), les mobilités chimiques constatées sont caractéristiques des stades initiaux d'altération. Elles se marquent essentiellement par un lessivage préférentiel des éléments alcalins (Cs, Rb, K, Na) et alcalino-terreux (Ba, Ca, Mg), accompagné de pertes en Si. Nous notons en outre des pertes en Cu probablement liées à la dégradation rapide de phases hôtes très labiles comme les sulfures. Aucun gain élémentaire n'est mis en évidence indiquant une prééminence des processus de lixivation dans ces horizons.

Dans les horizons superficiels des séquences de sol (horizons de type A₁ et B_w), les mobilités chimiques sont plus prononcées que dans les horizons internes et concernent un plus grand nombre d'éléments. Des gains en Cs, Pb, Ba, U, Th et P sont enregistrés et résultent des apports sahariens. De plus, il est probable que l'ajout de poussières sahariennes influe notablement sur les bilans de masse du Sr, du Rb et du K en compensant partiellement les pertes de ces éléments dans les sols. Par ailleurs, les horizons de type A₁ et B_w montrent des pertes importantes en Na, Mg, Ca, Si, Ni et Co qui sont la marque d'une hydrolyse poussée des minéraux primaires magmatiques. La vigueur des processus d'altération dans les horizons superficiels est à associer à l'activité biologique intense régnant (ou ayant régné, pour les paléosols) au sein de ces couches. En effet, celle-ci favorise la dissolution des minéraux à travers plusieurs processus tels (1) la production de CO₂ et d'acides organiques et (2) la formation d'agents complexants. Notons que dans ces conditions d'altération, les terres rares présentent des indices indéniables de mobilité : fractionnement entre les terres rares lourdes et les terres rares légères, anomalie positive en Ce. A l'inverse, nous remarquons que des éléments à fort potentiel ionique comme le Nb et le Zr demeurent immobiles (aux échelles de temps considérées ; i.e., < 10⁴ ans).

Perspectives

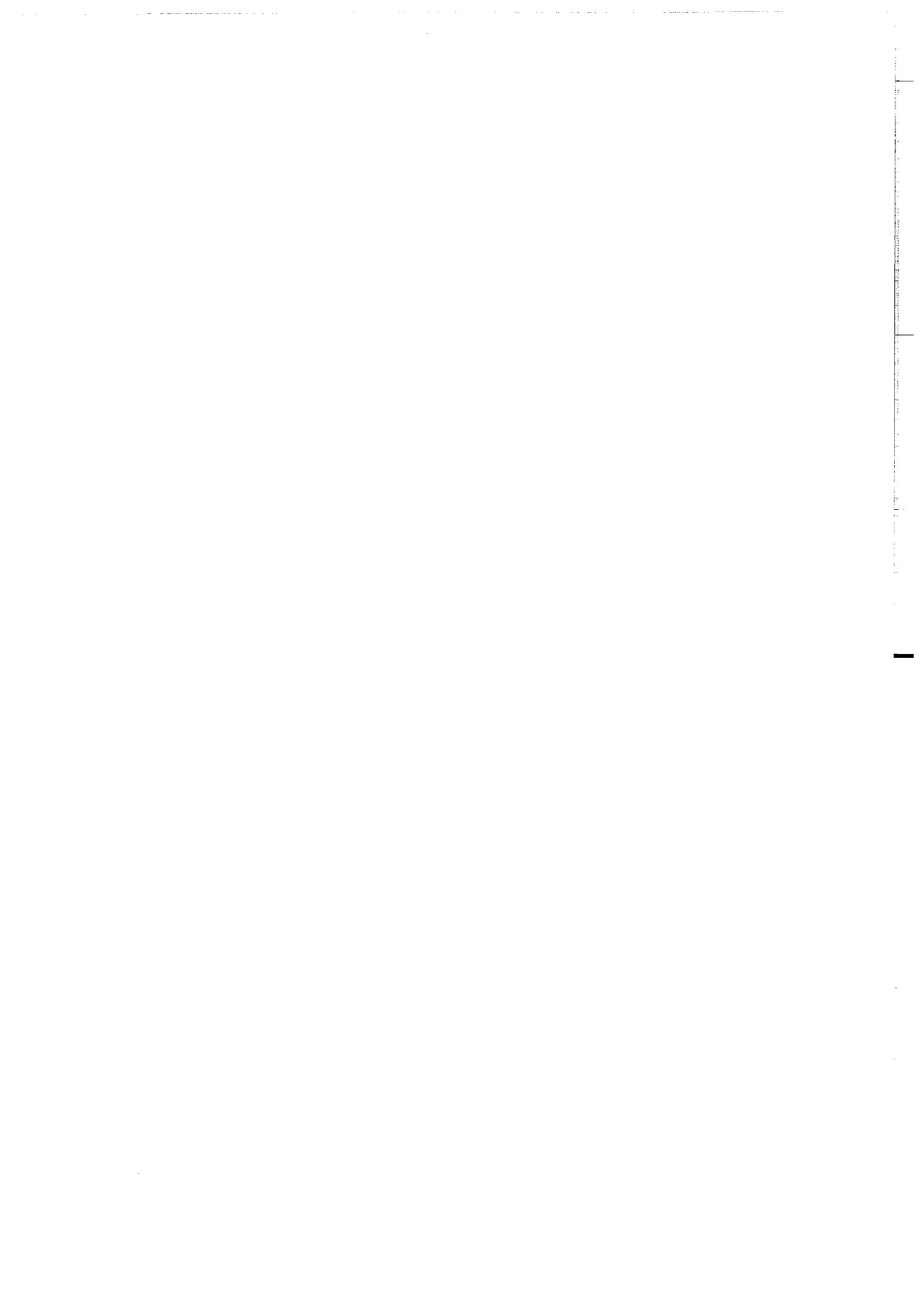
Il conviendrait de prolonger cette étude par des travaux visant d'une part à la valider et d'autre part à la compléter.

Afin de quantifier précisément l'influence des apports sahariens sur la chimie des sols, il serait utile de lever les incertitudes quant à la composition chimique et isotopique des poussières sahariennes qui se déposent dans la région du Mont Cameroun. Nous pourrions ainsi dresser des bilans d'altération intégralement corrigés de ces apports allochtones et ne prenant en compte que l'altération du substrat basaltique. Une comparaison avec les mobilités observées dans d'autres contextes climatiques ou avec les simulations expérimentales réalisées sur des verres synthétiques serait alors possible.

Par ailleurs, une étude géochimique fine des minéraux primaires, des composés secondaires amorphes et de la fraction organique des sols permettrait une meilleure compréhension des mécanismes gouvernant la mobilité des éléments. L'objectif serait de (1) déterminer quels minéraux primaires contribuent aux mobilités observées et dans quelle proportion et (2) juger de l'incidence des processus d'adsorption à la surface des constituants amorphes et des substances humiques sur les mobilités.

Enfin, il conviendrait de poursuivre ce travail par une étude complémentaire de la chimie des eaux afin de dresser un bilan chimique plus global intégrant les données sur les sols et roches altérées et les données sur les eaux de ruissellement et les sources. Une estimation du taux de CO₂ consommé par l'altération des roches basaltiques du Mont Cameroun serait dès lors envisageable.

BIBLIOGRAPHIE



Bibliographie

- Abd-Elfattah, A. et Wada, K., 1981. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.*, **32** : 271-283.
- Amiotte Suchet, P. et Probst, J.-L., 1993. Flux de CO₂ consommé par altération chimique continentale : influences du drainage et de la lithologie. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **317** (Série II) : 615-622.
- Bacon, J.R., Berrow, M.L. et Shand, C.A., 1995. The use of isotopic composition in field studies of lead in upland Scottish soils (U.K.). *Chem. Geol.*, **124** : 125-134.
- Bartschat, B.M., Cabaniss, S.E. et Morel, F.M.M., 1992. Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **26** : 284-294.
- Batjes, N.H. et Dijkshoorn, J.A., 1999. Carbon and nitrogen stocks in the soils of the Amazon Region. *Geoderma*, **89** : 273-286.
- Benedetti, M.F., Menard, O., Noack, Y. et Carvalho, A., 1994. Water-rock interactions in tropical catchments : Field rates of weathering and biomass impact. *Chem. Geol.*, **118** : 203-220.
- Bergkvist, B., Folkesson, L. et Berggreen, D., 1989. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water, Air and Soil Poll.*, **47** : 217-286.
- Berner, E.K. et Berner, R.A., 1987. *The global water cycle - Geochemistry and environment*. Prentice - Hall, 397 pp.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. et Garrels, R.M., 1983. The carbonate - silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Amer. J. Sci.*, **283** : 641-683.
- Bluth, G.J.S. et Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (10) : 2341-2359.
- Boeglin, J.-L. et Probst, J.-L., 1998. Physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption in a tropical lateritic environment : The upper Niger basin. *Chem. Geol.*, **148** : 137-156.

- Bollhöfer, A. et Rosman, K.J.R., 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead : The Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64** (19) : 3251-3262.
- Bouhnik-Le Coz, M., Petitjean, P. et Serrat, E., 2000. Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. *Cahiers Techniques*, 1. Géosciences Rennes, 70 pp.
- Boulvais, P., 1997. Sources et bilans chimiques des circulations fluides dans la croûte profonde : exemples des zones métasomatiques de Tranomaro (Sud-Est de Madagascar). Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A. et Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** : 781-795.
- Brimhall, G.H., Chadwick, O.A., Lewis, C.J., Compston, W., Williams, I.S., Danti, K.J., Dietrich, W.E., Power, M.E., Hendricks, D. et Bratt, J., 1991. Deformational mass transport and invasive processes in soil evolution. *Science*, **255** : 695-702.
- Bulourde, M., Chauvel, C., Dia, A.N., Chabaux, F., Durand, S., Ildefonse, P., Gérard, M., Déruelle, B. et Ngounouno, I., 2001. Decades of tropical rainfall do not affect the chemical composition of basaltic lava flows in Mount Cameroon. (soumis à *Chemical Geology*).
- Buurman, P., de Boer, K. et Pape, T., 1997. Laser diffraction grain-size characteristics of andisols in perhumid Costa Rica : The aggregate size of allophane. *Geoderma*, **78** : 71-91.
- Caillère, S., Henin, S. et Rautureau, M., 1989. Les argiles. *Septima*, Paris, 126 pp.
- Cantrell, K.J. et Byrne, R.H., 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51** : 597-605.
- Carlson, L. et Schwertmann, U., 1981. Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45** : 421-429.
- Cerling, T.H., Brown, F.H. et Bowman, J.R., 1985. Low-temperature alteration of volcanic glass : Hydration, Na, K, ^{18}O and Ar mobility. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, **52** : 281-293.
- Chadwick, O.A., Brimhall, G.H. et Hendricks, D.M., 1990. From a black to a gray box : A mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*, **3** : 369-390.

BIBLIOGRAPHIE

- Chamayou, H. et Legros, J.-P., 1989. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Agence de Coopération Culturelle et Technique. Presses universitaires de France.
- Chesworth, W., Dejou, J. et Larroque, P., 1981. The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45** : 1235-1243.
- Childs, C.W., 1992. Ferrihydrite : A review of structure, properties and occurrence in relation to soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **155** : 441-448.
- Childs, C.W., Matsue, N. et Yoshinaga, N., 1991. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutri.*, **37** : 299-311.
- Chlopecka, A., 1996. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland. *The Science of the Total Environment*, **188** : 253-262.
- Cochran, M.F. et Berner, R.A., 1996. Promotion of chemical weathering by higher plants : Field observations on Hawaiian basalts. *Chem. Geol.*, **132** : 71-77.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. et Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts : Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.*, **119** : 115-138.
- Cradwick, P.D.G., Farmer, V.C., Russel, J.D., Masson, C.R., Wada, K. et Yoshinaga, N., 1972. Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.*, **240** : 187-189.
- Crovisier, J.-L., Atassi, H., Daux, V. et Eberhart, J.-P., 1990. Hydrolyse d'un verre basaltique tholéiitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation du pH. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **310** (Série II) : 941-946.
- Dahlgren, R.A., Dragoo, J.P. et Ugolini, F.C., 1997. Mt. St. Helens tephra under a Cryic-Udic climate regime. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61** : 1519-1525.
- Daux, V., 1992. Comportement du strontium, des terres rares, de l'uranium et du thorium pendant l'altération de verres basaltiques d'Islande. Thèse de 3^{ème} cycle, Strasbourg, 135 pp.

BIBLIOGRAPHIE

- Daux, V., Crovisier, J.L., Hemond, C. et Petit, J.C., 1994. Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering : Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (22) : 4941-4954.
- de Jong, B.H.W.S., van Hoek, J., Veeman, W.S. et Manson, D.V., 1987. X-ray diffraction and ²⁹Si magic-angle-spinning NMR of opals : Incoherent long- and short-range order in opal-CT. *Amer. Miner.*, **72** : 1195-1203.
- Déruelle, B., Moreau, C., Nkoumbou, C., Kambou, R., Lissom, J., Njonfang, E., Ghogomu, R.T. et Nono, A., 1991. The Cameroon Line : A review. In : A.B. Kampunzu et R.T. Lubala (Editors), *Magmatism in extensional structural settings*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 274-327.
- Déruelle, B., N'ni, J. et Kambou, R., 1987. Mount Cameroon : An active volcano of the Cameroon Line. *Journal of African Earth Sciences*, **6** (N°2) : 197-214.
- Dobbs, J.C., Susetyo, W., Carreira, L.A. et Azarraga, L.V., 1989. Competitive binding of protons and metal ions in humic substances by lanthanide ion probe spectroscopy. *Anal. Chem.*, **61** : 1519-1524.
- Drever, J.I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (10) : 2325-2332.
- Duchaufour, P., 1991. *Abrégé de Pédologie*. Masson, Paris, 289 pp.
- Duddy, I.R., 1980. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.*, **30** : 363-381.
- Dumort, J.-C., 1968. Caractères géochimiques de trois volcanismes du Cameroun. *Bull. B.R.G.M.*, **3** : 21-75.
- Dzombak, D.A., Fish, W. et Morel, F.M.M., 1986. Metal-humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution models. *Environ. Sci. Technol.*, **20** : 669-675.
- Eggins, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.G., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M. et Handler, M.R., 1997. A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation. *Chem. Geol.*, **134** : 311-326.
- Erel, Y., Veron, A. et Halicz, L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (21) : 4495-4505.

BIBLIOGRAPHIE

- Farmer, V.C., Fraser, A.F. et Tait, J.M., 1979. Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** : 1417-1420.
- Faure, G., 1986. Principles of isotope geology. Second edition. John Wiley & Sons, 589 pp.
- Flegal, A.R., Maring, H. et Niemeyer, S., 1993. Anthropogenic lead in Antarctic sea water. *Nature*, **365** : 242-244.
- Fripiat, J.J., 1982. Advanced techniques for clay mineral analysis. Elsevier, Amsterdam.
- Gaillardet, J., Dupré, B. et Allègre, C.J., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (17) : 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. et Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.*, **159** : 3-30.
- Gallet, S., Jahn, B.-M., Van Vliet Lanoë, B., Dia, A. et Rossello, E., 1998. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **156** : 157-172.
- Gérard, M., Bertaux, J., Ildefonse, P., Bulourde, M., Chauvel, C., Dia, A., Benedetti, M., Boulègue, J., Chabaux, F., Fritz, B., Etame, J., Ngounouno, I. et Déruelle, B., 1999. Weathering of Mount Cameroon : 1. Mineralogy and geochemistry. In : H. Ármannsson (Editor), 5th International Symposium on Geochemistry of the Earth's Surface, Reykjavík - Iceland, pp. 381-384.
- Gíslason, S.R., Arnórsson, S. et Ármannsson, H., 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland : Effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Amer. J. Sci.*, **296** : 837-907.
- Govindaraju, K., 1994. *Geostand. Newslett.*, **18** (Special Issue).
- Graetsch, H., Gies, H. et Topalovic, I., 1994. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Phys. Chem. Miner.*, **21** : 166-175.
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., Zindler, A., Prospero, J. et Chester, R., 1988. Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols : North Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **87** : 367-378.

- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F. et Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles : Northwest Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, **48** : 291-310.
- Grousset, F.E., Rognon, P., Coudé-Gaussen, G. et Pédemay, P., 1992. Origins of peri-Saharan dust deposits traced by their Nd and Sr isotopic composition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **93** : 203-212.
- Gustafsson, J.P., Bhattacharya, P. et Karlton, E., 1999. Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden. *Appl. Geochem.*, **14** : 707-718.
- Halliday, A.N., Davidson, J.P., Holden, P., DeWolf, C., Lee, D.-C. et Fitton, J.G., 1990. Trace-element fractionation in plumes and the origin of HIMU mantle beneath the Cameroon Line. *Nature*, **347** : 523-528.
- Halliday, A.N., Dickin, A.P., Fallick, A.E. et Fitton, J.G., 1988. Mantle dynamics : A Nd, Sr, Pb and O isotopic study of the Cameroon Line volcanic chain. *J. Petrol.*, **29** (part 1) : 181-211.
- Hamelin, B., Grousset, F.E., Biscaye, P.E. et Zindler, A., 1989. Lead isotopes in trade wind aerosols at Barbados : The influence of European emissions over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **94** (C11) : 16243-16250.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth : The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **90** : 297-314.
- Jenner, G.A., Longerich, H.P., Jackson, S.E. et Fryer, B.J., 1990. ICP-MS - A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences : Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chem. Geol.*, **83** : 133-148.
- Kalu, A.E., 1979. The African dust plume : Its characteristics and propagation across West Africa in winter. In : C. Morales (Editor), *Saharan dust : mobilization, transport, deposition*. Wiley, New York, pp. 27-48.
- Kawano, M. et Tomita, K., 1992. Formation of allophane and beidellite during hydrothermal alteration of volcanic glass below 200°C. *Clays Clay Miner.*, **40** (6) : 666-674.
- Kawano, M., Tomita, K. et Kamino, Y., 1993. Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian. *Clays Clay Miner.*, **41** (4) : 431-441.

- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A. et Alfano, M.J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*, **28** (8) : 683-686.
- Langmuir, C.H., Vocke, R.D., Jr., Hanson, G.N. et Hart, S.R., 1978. A general mixing equation with applications to icelandic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37** : 380-392.
- Launer, P.J., 1952. Regularities in the infra-red absorption spectra of silicate minerals. *Am. Miner.*, **37** : 764-784.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., Fitton, J.G. et Poli, G., 1994. Isotopic variations with distance and time in the volcanic islands of the Cameroon Line : Evidence for a mantle plume origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **123** : 119-138.
- Loughnan, F.C., 1969. *Chemical weathering of the silicate minerals*. American Elsevier, New York.
- Louvat, P. et Allègre, C.J., 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (17) : 3645-3669.
- Louvat, P. et Allègre, C.J., 1998. Riverine erosion rates on São Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chem. Geol.*, **148** : 177-200.
- Maley, J. et Brenac, P., 1998. Vegetation dynamics, palaeoenvironments and climatic changes in the forests of western Cameroon during the last 28,000 years B.P. *Rev. Palaeobot. Palynol.*, **99** : 157-187.
- Malucelli, F., Terribile, F. et Colombo, C., 1999. Mineralogy, micromorphology and chemical analysis of andosols on the Island of São Miguel (Azores). *Geoderma*, **88** : 73-98.
- Manhès, G., Allègre, C.J. et Provost, A., 1984. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas" : Precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** : 2247-2264.
- Maring, H., Settle, D.M., Buat-Ménard, P., Dulac, F. et Patterson, C.C., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature*, **300** : 154-156.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Géol. Bull.*, **39** : 3-77.

- Middelburg, J.J., Van Der Weijden, C.H. et Woittiez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, **68** : 253-273.
- Mizota, C. et Van Reeuwijk, L.P., 1989. Clay mineralogy and chemistry of soils formed under volcanic material in diverse climatic regions. *Soil Monograph 2*. International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Mongelli, G., 1997. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chem. Geol.*, **140** : 69-79.
- Monna, F., Ben Othman, D. et Luck, J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France) : Constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *The Sciences of the Total Environment*, **166** : 19-34.
- Moore, D.M. et Reynolds, R.C., 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford.
- Moreau, C., Regnault, J.-M., Déruelle, B. et Robineau, B., 1987. A new tectonic model for the Cameroon Line, Central Africa. *Tectonophysics*, **139** : 317-334.
- Moulton, K.L. et Berner, R.A., 1998. Quantification of the effect of plants on weathering : Studies in Iceland. *Geology*, **26** : 895-898.
- Naidu, R., Morrison, R.J., Janik, L. et Asghar, M., 1997. Clay mineralogy and surface charge characteristics of basaltic soils from Western Samoa. *Clay Minerals*, **32** : 545-556.
- Nanzyo, M., Dahlgren, R. et Shoji, S., 1993. Chemical characteristics of volcanic ash soils. In : S. Shoji, M. Nanzyo et R.A. Dahlgren (Editors), *Volcanic Ash Soils. Genesis, Properties and Utilization*. *Dev. Soil Sci.* 21, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Négre, P., Allègre, C.J., Dupré, B. et Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water : The Congo Basin case. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **120** : 59-76.
- Nesbitt, H.W. et Wilson, R.E., 1992. Recent chemical weathering of basalts. *Amer. J. Sci.*, **292** : 740-777.
- Nesbitt, H.W. et Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, **299** : 715-717.

BIBLIOGRAPHIE

- Nguetsop, V.-F., Servant, M. et Servant-Vildary, S., 1998. Paléolimnologie et paléoclimatologie de l'Ouest - Cameroun au cours des 5000 dernières années, à partir de l'étude des diatomées du lac Ossa. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **t. 327** : 39-45.
- Nieuwenhuysse, A., Verburg, P.S.J. et Jongmans, A.G., 2000. Mineralogy of a soil chronosequence on andesitic lava in humid tropical Costa Rica. *Geoderma*, **98** : 61-82.
- Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, **279** : 409-411.
- Nriagu, J.O. et Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333** : 134-139.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Bertaux, J. et Muller, J.-P., 2000. Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chem. Geol.*, **170** : 113-131.
- Parfitt, R.L. et Henmi, T., 1980. Structure of some allophanes from New Zealand. *Clays Clay Miner.*, **28** (4) : 285-294.
- Parfitt, R.L. et Wilson, A.D., 1985. Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils. In : E. Fernández Caldas et D.H. Yaalon (Editors), *Volcanic soils. Catena Supplement vol. 7*, Braunschweig, pp. 1-8.
- Perdue, E.M., 1985. Acidic functional groups of humic substances. In : G.R. Aiken et al. (Editors), *Humic substances in soil, sediment, and water*. Wiley, pp. 493-527.
- Perdue, E.M., Reuter, J.H. et Parrish, R.S., 1984. A statistical model of proton binding by humus. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** : 1257-1263.
- Peucat, J.-J., Capdevila, R., Drareni, A., Choukroune, P., Fanning, C.M., Bernard-Griffiths, J. et Fourcade, S., 1996. Major and trace element geochemistry and isotope (Sr, Nd, Pb, O) systematics of an Archaean basement involved in a 2.0 Ga very high-temperature (1000°C) metamorphic event : In Ouzal Massif, Hoggar, Algeria. *J. metamorphic Geol.*, **14** : 667-692.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C. et Poitrasson, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **298** : 209-217.

- Plesko, E.P., Scheetz, B.E. et White, W.B., 1992. Infrared vibrational characterization and synthesis of a family of hydrous alkali uranyl silicates and hydrous uranyl silicate minerals. *Am. Miner.*, **77** : 431-437.
- Price, R.C., Gray, C.M., Wilson, R.E., Frey, F.A. et Taylor, S.R., 1991. The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia. *Chem. Geol.*, **93** : 245-265.
- Prudêncio, M.I., Braga, M.A.S. et Gouveia, M.A., 1993. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts. *Chem. Geol.*, **107** : 251-254.
- Quantin, P., 1992. Les sols de l'archipel volcanique des Nouvelles-Hébrides (Vanuatu). Collection Etudes et Thèses. ORSTOM, Paris, 498 pp.
- Reynolds, R.C. et Johnson, N.M., 1972. Chemical weathering in a temperate glacial environment of the Northern Cascade Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36** : 537-544.
- Richard, P., Shimizu, N. et Allègre, C.J., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer : An application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31** : 269-278.
- Riotte, J. et Chabaux, F., 1999. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters : Tracing hydrological processes or bed-rock weathering? Case of the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** : 1263-1275.
- Riou, C., 1999. Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes - Application au traçage hydrologique. Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1.
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data : Evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical, 352 pp.
- Schnitzer, M. et Khan, S.U., 1979. Soil organic matter. Elsevier, Amsterdam.
- Sieffermann, G., 1973. Les sols de quelques régions volcaniques du Mont Cameroun - Variations pédologiques et minéralogiques du milieu équatorial au milieu tropical. Mémoires ORSTOM, **66**, 183 pp.
- Sieffermann, G., Jehl, G. et Millot, G., 1968. Allophanes et minéraux argileux des altérations récentes des basaltes du Mont Cameroun. *Bull. Groupe franç. Argiles*, **20** : 109-129.

BIBLIOGRAPHIE

- Sigg, L., Stumm, W. et Behra, P., 1992. Chimie des milieux aquatiques ; chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson, Paris, 391 pp.
- Steinmann, M. et Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Appl. Geochem.*, **12** : 607-623.
- Stevenson, F.J., 1985. Geochemistry of soil humic substances. In : G.R. Aiken et al. (Editors), *Humic substances in soil, sediment, and water*. Wiley, pp. 13-52.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Plicht, J.v.D. et Spurk, M., 1998. INTCAL 98 Radiocarbon Age Calibration. *Radiocarbon*, **40** (3) : 1040-1083.
- Suess, H.E., 1965. Secular variations of the cosmic-ray produced carbon-14 in the atmosphere and their interpretation. *J. Geophys. Res.*, **70** : 5937-5952.
- Taylor, S.R. et McLennan, S.M., 1985. *The continental crust : Its composition and evolution*. Blackwell, Cambridge, Mass., 312 pp.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S. et van der Gaast, S.J., 1989. Growth of clay minerals in natural and synthetic glasses. *Clays Clay Miner.*, **37** (4) : 348-354.
- Ter Haar, G.L. et Bayard, M.A., 1971. Composition of airborne lead particles. *Nature*, **232** : 553.
- Theng, B.K.G., Russell, M., Churchman, J.G. et Parfitt, R.L., 1982. Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite. *Clays Clay Mineral.*, **30** (2) : 143-149.
- Tipping, E. et Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56** : 3627-3641.
- Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A. et Hofmann, A.W., 1995. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high - precision lead isotope analysis. *Earth Processes : Reading the isotopic code*. Geophysical Monograph 95.
- Van Der Weijden, C., Arthur, R.C. et Langmuir, D., 1976. Sorption of uranyl by hematite : Theoretical and geochemical implications. *Geol. Soc. Amer., Abstr. with Programs*, **8** : 1152.
- Vidal, P., 1994. *Géochimie*. Dunod, 190 pp.

BIBLIOGRAPHIE

- Wada, K., 1977. Allophane and imogolite. In : J.B. Dixon et S.B. Weed (Editors), Minerals in the soil environment. Amer. Soc. Agron., Madison, Wisconsin, 948 pp.
- Wada, K., 1980. Mineralogical characteristics of andisols. In : B.K.G. Theng (Editor), Soils with variable charge. New Zealand Soc. Soil Sci. Lower Hutt, pp. 87-107.
- Wada, K., Henmi, T., Yoshinaga, N. et Patterson, S.H., 1972. Imogolite and allophane formed in saprolite of basalt on Maui, Hawaii. *Clays Clay Miner.*, **20** : 375-380.
- Walraven, N., van Os, B.J.H., Klaver, G.T., Baker, J.H. et Vriend, S.P., 1997. Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graft-De Rijp, the Netherlands. *J. Geochem. Expl.*, **59** : 47-58.
- Wanatabe, M., Aoki, K. et Sakagami, K., 1998. Humus accumulation in Holocene paleosols formed in Japanese tephra. *Catena*, **34** : 35-46.
- White, A.F. et Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (9) : 1729-1747.
- White, J.L., 1971. Interpretation of infrared spectra of soil minerals. *Soil Sci.*, **112** (1) : 22-31.

ANNEXE A

| |
|-------------------------------------|
| <h2>TABLEAUX DE DONNEES</h2> |
|-------------------------------------|

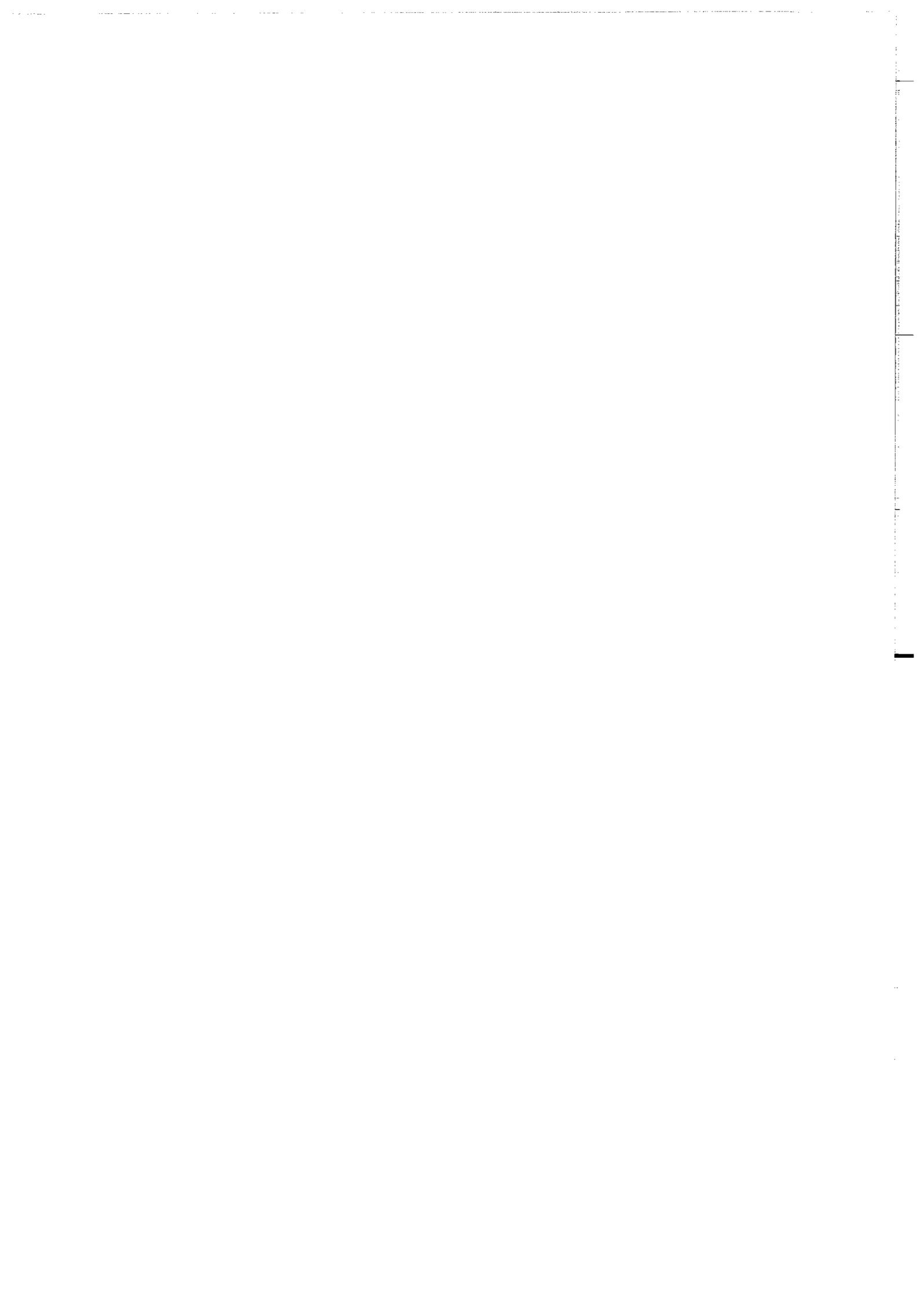


| Profil CA9JC | | | | | | |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | CA9JC1 | CA9JC2 | CA9JC3 | CA9JC4 | CA9JC5 | CA9JC6 |
| Oxydes (%) | | | | | | |
| SiO ₂ | 42,70 | 30,76 | 42,16 | 33,82 | 43,70 | 34,46 |
| TiO ₂ | 2,92 | 2,85 | 2,74 | 2,55 | 2,55 | 2,04 |
| Al ₂ O ₃ | 14,45 | 14,65 | 13,19 | 13,46 | 11,25 | 9,98 |
| Fe ₂ O ₃ | 13,19 | 12,77 | 13,09 | 11,73 | 12,61 | 9,56 |
| MnO | 0,20 | 0,21 | 0,18 | 0,20 | 0,17 | 0,15 |
| MgO | 7,52 | 4,89 | 10,34 | 5,82 | 11,65 | 6,11 |
| CaO | 12,41 | 7,37 | 10,58 | 7,23 | 13,29 | 7,90 |
| Na ₂ O | 2,49 | 0,93 | 2,53 | 1,43 | 2,00 | 1,21 |
| K ₂ O | 0,71 | 0,28 | 0,92 | 0,47 | 0,64 | 0,40 |
| P ₂ O ₅ | 0,60 | 0,54 | 0,55 | 0,57 | 0,46 | 0,46 |
| Perte au feu 1000°C | 2,76 | 24,69 | 3,68 | 22,66 | 1,63 | 27,67 |
| Total | 99,95 | 99,94 | 99,96 | 99,94 | 99,95 | 99,94 |

| Profil CA9VC | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|
| | CA9VC1 | CA9VC2 | CA9VC3 | CA9VC4 | CA9VC5 | CA9VC6 | CA9VC6 | CA9VC7 |
| Oxydes (%) | | | | | | | Δ (%) | |
| SiO ₂ | 43,38 | 26,46 | 43,03 | 40,76 | 26,79 | 43,45 | 43,40 | -0,1 |
| TiO ₂ | 2,95 | 2,86 | 2,61 | 2,60 | 2,57 | 2,64 | 2,64 | 0,0 |
| Al ₂ O ₃ | 14,99 | 13,96 | 12,84 | 12,42 | 13,29 | 11,61 | 11,55 | -0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 13,48 | 12,77 | 12,91 | 12,94 | 11,52 | 12,58 | 12,53 | -0,4 |
| MnO | 0,20 | 0,23 | 0,18 | 0,18 | 0,19 | 0,17 | 0,17 | 0,0 |
| MgO | 7,02 | 4,86 | 11,07 | 11,84 | 4,32 | 10,81 | 10,73 | -0,7 |
| CaO | 11,62 | 6,47 | 11,04 | 10,26 | 6,75 | 13,68 | 13,68 | 0,0 |
| Na ₂ O | 2,99 | 0,89 | 2,64 | 2,30 | 1,10 | 2,07 | 2,09 | 1,0 |
| K ₂ O | 0,99 | 0,33 | 0,98 | 0,83 | 0,34 | 0,69 | 0,69 | 0,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,68 | 0,80 | 0,57 | 0,56 | 0,70 | 0,48 | 0,46 | -4,2 |
| Perte au feu 1000°C | 1,66 | 30,33 | 2,08 | 5,27 | 31,80 | 1,78 | 2,02 | 13,5 |
| Total | 99,96 | 99,96 | 99,95 | 99,96 | 99,37 | 99,96 | 99,96 | 99,95 |

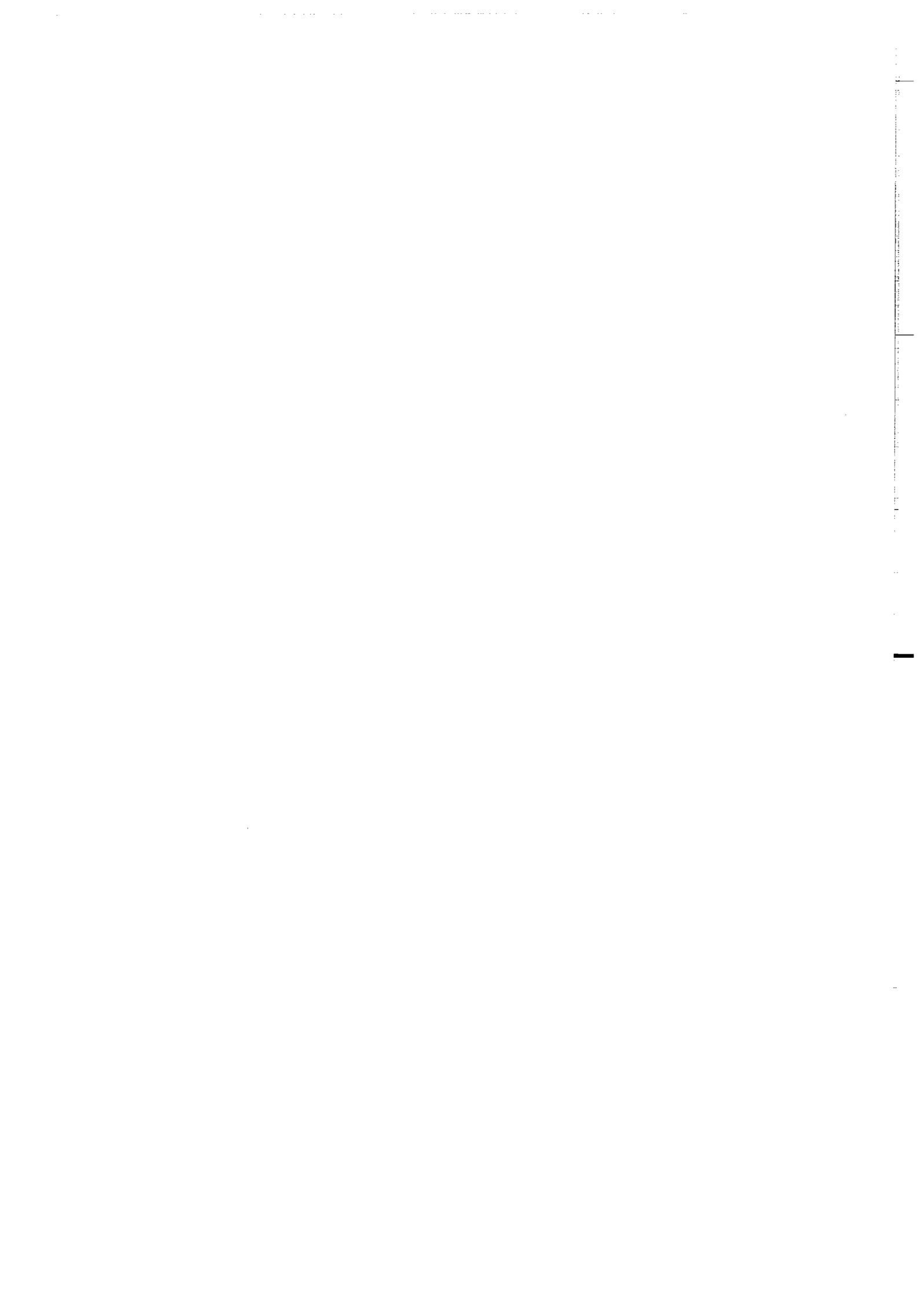
| Profil CA9H | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | CA9H1 | CA9H2 | CA9H3 | CA9H4 | CA9H5 |
| Oxydes (%) | | | | | |
| SiO ₂ | 22,91 | 17,05 | 18,44 | 20,66 | 28,88 |
| TiO ₂ | 3,40 | 3,62 | 3,40 | 2,89 | 2,99 |
| Al ₂ O ₃ | 19,04 | 18,45 | 17,29 | 15,04 | 13,85 |
| Fe ₂ O ₃ | 13,13 | 14,17 | 13,65 | 11,86 | 12,07 |
| MnO | 0,20 | 0,19 | 0,20 | 0,16 | 0,17 |
| MgO | 3,71 | 3,38 | 3,39 | 3,77 | 5,22 |
| CaO | 5,03 | 3,46 | 4,28 | 4,31 | 7,01 |
| Na ₂ O | 0,76 | 0,33 | 0,52 | 0,48 | 1,20 |
| K ₂ O | 0,22 | 0,15 | 0,18 | 0,22 | 0,44 |
| P ₂ O ₅ | 0,77 | 0,61 | 0,69 | 0,54 | 0,54 |
| Perte au feu 1000°C | 30,62 | 38,27 | 37,64 | 39,80 | 27,33 |
| Total | 99,79 | 99,68 | 99,68 | 99,73 | 99,7 |

Tableau A.1 : Compositions chimiques en éléments majeurs des horizons des profils CA9JC, CA9VC et CA9H. L'échantillon dupliqué est indiqué en grisé.



| Profil CA9H | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | CA9H1 | CA9H2 | CA9H3 | CA9H4 | CA9H5 | CA9H5 | |
| Elements traces | | | | | | | Δ (%) |
| Sc (ppm) | 17,0 | 27,2 | 23,0 | 27,6 | 24,7 | 24,8 | 0,3 |
| V | 319 | 353 | 320 | 298 | 321 | 330 | 2,8 |
| Cr | 41,5 | 199 | 176 | 330 | 184 | 178 | -3,4 |
| Co | 40,6 | 43,8 | 43,2 | 42,0 | 42,5 | 43,0 | 1,2 |
| Ni | 44,3 | 69,1 | 60,0 | 71,7 | 64,9 | 62,4 | -3,8 |
| Cu | 43,1 | 71,7 | 58,1 | 59,7 | 39,7 | 41,1 | 3,6 |
| Cs | 0,060 | 0,501 | 0,441 | 0,578 | 0,072 | 0,062 | -13,9 |
| Rb | 4,08 | 6,95 | 7,18 | 9,26 | 6,67 | 7,02 | 5,3 |
| Sr | 959 | 68,1 | 341 | 184 | 778 | 764 | -1,8 |
| Nb | 118 | 116 | 106 | 79,8 | 76,0 | 74,3 | -2,2 |
| Ta | 8,19 | 9,46 | 8,68 | 6,44 | 5,08 | 5,01 | -1,3 |
| Ba | 421 | 77,0 | 205 | 132 | 365 | 367 | 0,5 |
| Hf | 9,46 | 11,7 | 9,81 | 7,71 | 7,68 | 7,66 | -0,3 |
| Zr | 434 | 533 | 447 | 353 | 327 | 323 | -1,3 |
| Y | 34,1 | 48,4 | 37,9 | 33,5 | 30,3 | 30,2 | -0,2 |
| Th | 9,89 | 12,7 | 11,0 | 8,74 | 6,31 | 6,14 | -2,6 |
| U | 2,37 | 3,40 | 2,80 | 2,29 | 1,58 | 1,46 | -7,7 |
| Pb | 4,17 | 7,85 | 6,02 | 5,62 | 2,85 | 2,79 | -2,1 |
| La | 80,1 | 101 | 91,3 | 73,1 | 52,4 | 51,7 | -1,2 |
| Ce | 175 | 227 | 189 | 149 | 116 | 115 | -0,6 |
| Pr | 20,1 | 25,9 | 20,2 | 16,2 | 13,9 | 13,7 | -1,3 |
| Nd | 77,2 | 99,5 | 78,1 | 63,3 | 55,2 | 55,1 | -0,1 |
| Sm | 13,8 | 17,7 | 14,2 | 11,7 | 10,9 | 10,7 | -1,9 |
| Eu | 4,21 | 5,30 | 4,29 | 3,55 | 3,47 | 3,39 | -2,2 |
| Gd | 11,5 | 14,3 | 11,7 | 9,78 | 9,62 | 9,47 | -1,6 |
| Tb | 1,45 | 1,89 | 1,57 | 1,32 | 1,26 | 1,24 | -1,9 |
| Dy | 7,52 | 10,1 | 8,17 | 6,99 | 6,81 | 6,64 | -2,4 |
| Ho | 1,31 | 1,76 | 1,42 | 1,21 | 1,19 | 1,17 | -1,8 |
| Er | 3,37 | 4,69 | 3,68 | 3,20 | 3,06 | 2,98 | -2,7 |
| Tm | 0,436 | 0,591 | 0,459 | 0,402 | 0,402 | 0,393 | -2,2 |
| Yb | 2,50 | 3,53 | 2,69 | 2,43 | 2,26 | 2,19 | -3,0 |
| Lu | 0,387 | 0,518 | 0,383 | 0,342 | 0,344 | 0,345 | 0,3 |

Tableau A.2.a : Composition chimique en éléments traces des horizons du profil CA9H. L'échantillon dupliqué est indiqué en grisé.



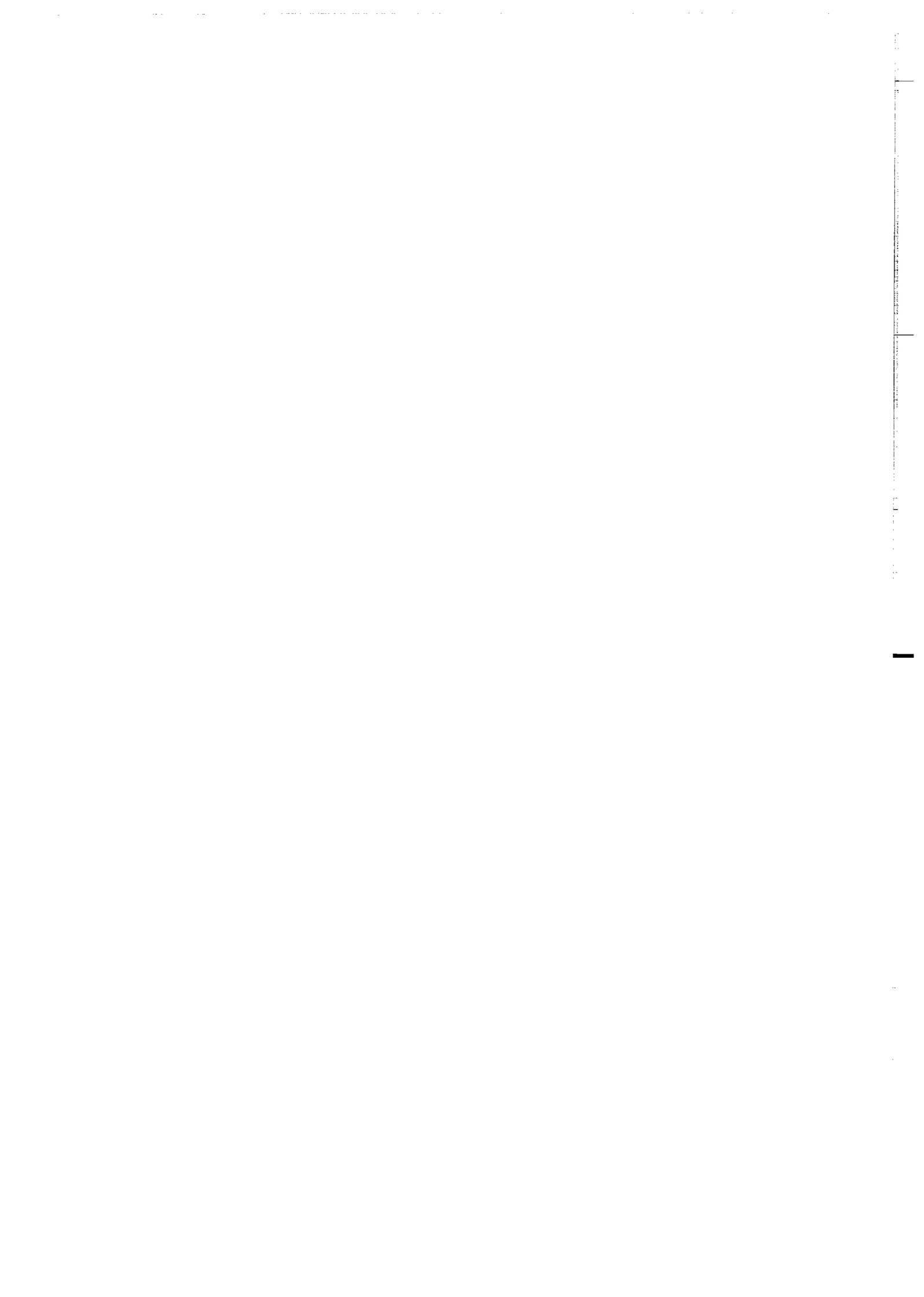
| Profil CA9VC | | | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | CA9VC1 | CA9VC1 | CA9VC2 | CA9VC3 | CA9VC4 | CA9VC5 | CA9VC6 | CA9VC7 | |
| Elements traces | | Δ (%) | | | | | | | |
| Sc (ppm) | 24,4 | 23,7 | -2,9 | 25,2 | 29,4 | 28,7 | 21,0 | 39,7 | 27,2 |
| V | 333 | 335 | 0,6 | 309 | 289 | 281 | 255 | 306 | 252 |
| Cr | 126 | 120 | -4,8 | 246 | 584 | 814 | 244 | 567 | 301 |
| Co | 47,4 | 47,7 | 0,7 | 44,9 | 57,6 | 59,3 | 40,3 | 53,6 | 44,4 |
| Ni | 72,7 | 73,6 | 1,3 | 107 | 249 | 283 | 97,4 | 185 | 97,9 |
| Cu | 67,2 | 66,1 | -1,6 | 116 | 85,6 | 78,3 | 116 | 99,3 | 155 |
| Cs | 0,324 | 0,307 | -5,2 | 0,813 | 0,274 | 0,234 | 0,448 | 0,180 | 1,02 |
| Rb | 26,8 | 26,4 | -1,6 | 12,5 | 23,6 | 20,1 | 11,4 | 15,5 | 28,1 |
| Sr | 1021 | 1036 | 1,5 | 375 | 691 | 626 | 509 | 561 | 621 |
| Nb | 92,0 | 91,9 | -0,1 | 81,4 | 64,2 | 64,6 | 67,8 | 44,2 | 61,3 |
| Ta | 6,12 | 6,06 | -1,0 | 5,95 | 4,20 | 4,25 | 4,88 | 3,01 | 4,56 |
| Ba | 450 | 440 | -2,2 | 332 | 334 | 306 | 340 | 226 | 619 |
| Hf | 7,77 | 7,51 | -3,3 | 7,36 | 5,86 | 5,78 | 6,40 | 5,07 | 6,35 |
| Zr | 366 | 356 | -2,8 | 314 | 253 | 253 | 265 | 198 | 246 |
| Y | 29,6 | 28,4 | -4,2 | 27,7 | 23,4 | 21,9 | 27,5 | 20,0 | 24,8 |
| Th | 8,02 | 8,24 | 2,8 | 8,87 | 5,64 | 5,77 | 6,89 | 3,98 | 7,24 |
| U | 2,11 | 2,08 | -1,6 | 2,32 | 1,42 | 1,37 | 1,97 | 0,94 | 1,87 |
| Pb | 3,59 | 3,52 | -2,0 | 6,26 | 2,59 | 2,58 | 5,49 | 1,90 | 9,18 |
| La | 67,5 | 67,8 | 0,4 | 53,7 | 48,3 | 45,5 | 53,4 | 32,4 | 48,1 |
| Ce | 142 | 144 | 1,1 | 106 | 101 | 95,2 | 113 | 72,6 | 106 |
| Pr | 16,2 | 16,2 | 0,0 | 12,7 | 11,8 | 11,2 | 13,0 | 8,94 | 11,8 |
| Nd | 60,8 | 61,0 | 0,3 | 49,5 | 44,4 | 42,4 | 50,4 | 35,6 | 46,2 |
| Sm | 10,8 | 10,8 | 0,0 | 9,51 | 8,34 | 7,88 | 9,36 | 7,28 | 8,80 |
| Eu | 3,34 | 3,35 | 0,4 | 2,96 | 2,57 | 2,45 | 2,94 | 2,28 | 2,77 |
| Gd | 9,01 | 9,05 | 0,5 | 8,08 | 7,05 | 6,75 | 7,98 | 6,33 | 7,50 |
| Tb | 1,15 | 1,15 | -0,1 | 1,19 | 0,927 | 0,885 | 1,16 | 0,832 | 1,13 |
| Dy | 6,10 | 6,15 | 0,8 | 5,82 | 4,95 | 4,73 | 5,67 | 4,45 | 5,41 |
| Ho | 1,09 | 1,09 | 0,0 | 1,02 | 0,874 | 0,840 | 1,00 | 0,793 | 0,950 |
| Er | 2,86 | 2,84 | -0,7 | 2,76 | 2,30 | 2,19 | 2,70 | 2,02 | 2,56 |
| Tm | 0,379 | 0,378 | -0,3 | 0,351 | 0,308 | 0,297 | 0,341 | 0,269 | 0,324 |
| Yb | 2,16 | 2,18 | 1,0 | 2,05 | 1,71 | 1,67 | 2,00 | 1,44 | 1,86 |
| Lu | 0,334 | 0,346 | 3,6 | 0,300 | 0,271 | 0,259 | 0,293 | 0,231 | 0,274 |

Tableau A.2.b : Composition chimique en éléments traces des horizons du profil CA9VC. L'échantillon dupliqué est indiqué en grisé.



| Profil CA9JC | | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| | CA9JC1 | CA9JC2 | CA9JC3 | CA9JC4 | CA9JC4 | | CA9JC5 | CA9JC6 |
| Elements traces | | | | | | Δ (%) | | |
| Sc (ppm) | 28,3 | 23,5 | 29,5 | 23,9 | 23,5 | -1,7 | 38,9 | 26,7 |
| V | 320 | 343 | 298 | 297 | 274 | -7,7 | 297 | 231 |
| Cr | 193 | 213 | 716 | 452 | 410 | -9,3 | 522 | 331 |
| Co | 48,3 | 46,3 | 54,8 | 48,4 | 48,0 | -0,8 | 57,2 | 40,5 |
| Ni | 86,8 | 83,5 | 226 | 145 | 155 | 6,8 | 201 | 111 |
| Cu | 69,9 | 85,9 | 86,0 | 119 | 114 | -4,5 | 89,7 | 79,7 |
| Cs | 0,206 | 0,840 | 0,252 | 0,372 | 0,386 | 3,8 | 0,159 | 0,340 |
| Rb | 18,1 | 11,8 | 22,5 | 14,7 | 14,9 | 1,2 | 14,7 | 12,3 |
| Sr | 953 | 462 | 683 | 519 | 531 | 2,3 | 544 | 409 |
| Nb | 87,8 | 84,1 | 66,7 | 63,2 | 63,0 | -0,3 | 41,5 | 39,5 |
| Ta | 5,74 | 6,20 | 4,43 | 4,44 | 4,61 | 3,8 | 2,85 | 2,89 |
| Ba | 401 | 313 | 336 | 273 | 290 | 6,2 | 201 | 208 |
| Hf | 7,44 | 7,66 | 5,82 | 5,40 | 6,00 | 11,0 | 4,84 | 4,70 |
| Zr | 347 | 344 | 262 | 256 | 257 | 0,4 | 196 | 186 |
| Y | 29,6 | 26,2 | 23,5 | 26,6 | 26,9 | 1,2 | 19,6 | 20,5 |
| Th | 7,81 | 9,43 | 5,87 | 5,75 | 6,31 | 9,8 | 3,42 | 4,16 |
| U | 1,88 | 2,35 | 1,41 | 1,45 | 1,71 | 17,7 | 0,892 | 1,16 |
| Pb | 3,67 | 6,20 | 2,66 | 4,58 | 4,65 | 1,5 | 1,52 | 4,36 |
| La | 68,7 | 50,3 | 51,0 | 53,3 | 54,9 | 3,0 | 30,7 | 35,3 |
| Ce | 144 | 140 | 104 | 118 | 117 | -0,4 | 69,4 | 76,8 |
| Pr | 16,5 | 12,9 | 12,2 | 12,8 | 13,2 | 3,0 | 8,53 | 9,15 |
| Nd | 62,2 | 51,6 | 47,0 | 49,8 | 51,7 | 3,8 | 34,9 | 37,6 |
| Sm | 10,9 | 9,62 | 8,46 | 9,13 | 9,51 | 4,1 | 6,98 | 7,22 |
| Eu | 3,41 | 2,93 | 2,67 | 2,77 | 2,92 | 5,3 | 2,25 | 2,25 |
| Gd | 9,30 | 8,01 | 7,32 | 7,68 | 7,94 | 3,5 | 6,20 | 6,23 |
| Tb | 1,18 | 1,07 | 0,952 | 0,996 | 1,09 | 9,4 | 0,816 | 0,828 |
| Dy | 6,27 | 5,72 | 5,12 | 5,37 | 5,65 | 5,2 | 4,39 | 4,45 |
| Ho | 1,12 | 1,00 | 0,916 | 0,948 | 0,993 | 4,7 | 0,781 | 0,783 |
| Er | 2,93 | 2,66 | 2,37 | 2,53 | 2,66 | 5,1 | 1,98 | 2,03 |
| Tm | 0,393 | 0,338 | 0,319 | 0,321 | 0,336 | 4,7 | 0,265 | 0,282 |
| Yb | 2,24 | 2,08 | 1,82 | 1,92 | 1,98 | 3,3 | 1,49 | 1,52 |
| Lu | 0,354 | 0,283 | 0,295 | 0,275 | 0,293 | 6,5 | 0,243 | 0,252 |

Tableau A.2.c : Composition chimique en éléments traces des horizons du profil CA9JC. L'échantillon dupliqué est indiqué en grisé.



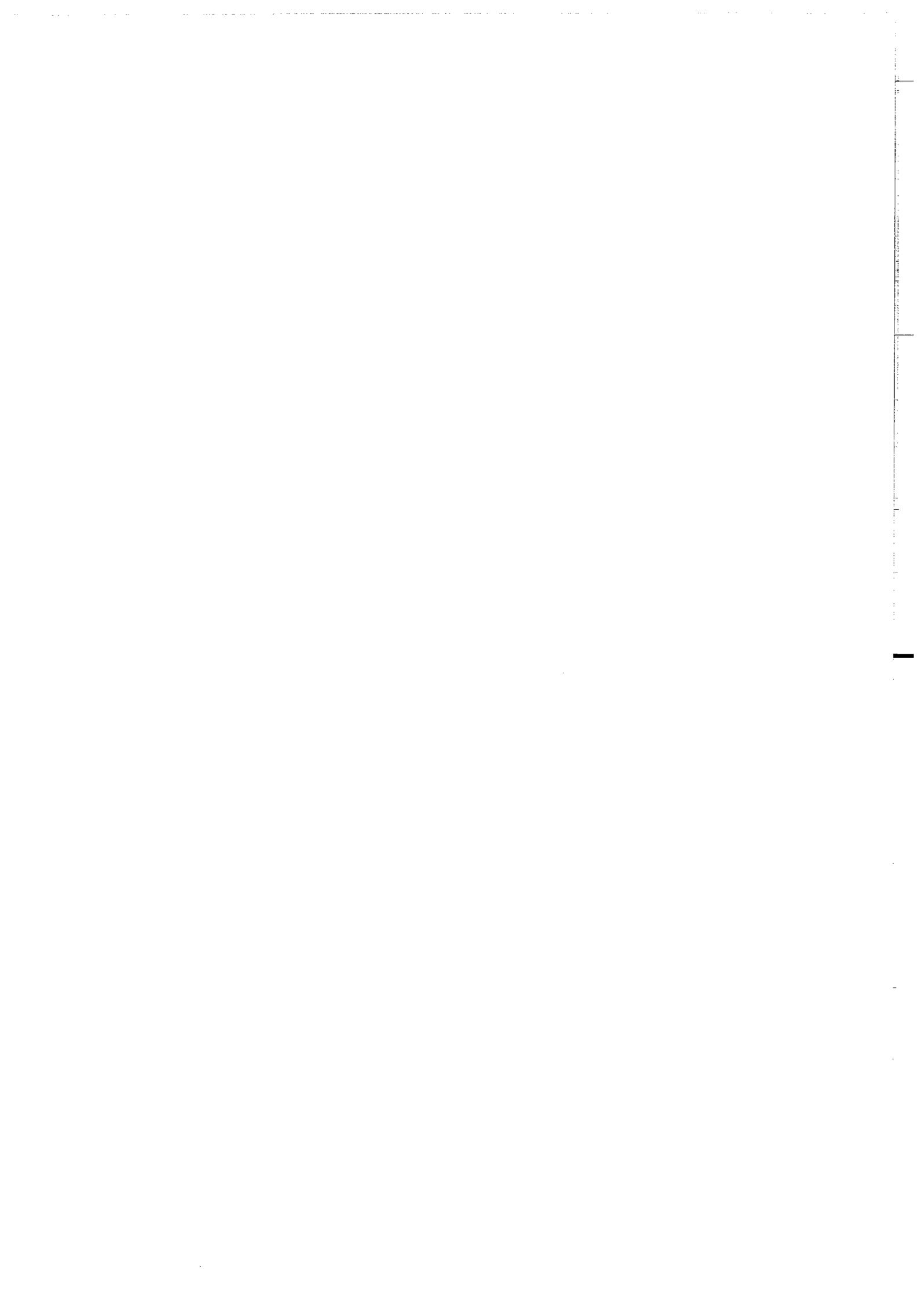
| | $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ | $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$ | $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Profil CA9JC | | | | | |
| CA9JC1 | 0,703366 ± 7 | 0,512759 ± 5 | 20,368 | 15,642 | 40,109 |
| CA9JC2 | 0,703522 ± 8 | 0,512717 ± 4 | 19,808 | 15,664 | 39,773 |
| CA9JC3 | 0,703395 ± 7 | 0,512764 ± 5 | 20,169 | 15,628 | 39,956 |
| CA9JC4 | 0,703430 ± 7 | 0,512755 ± 5 | 20,026 | 15,652 | 39,905 |
| CA9JC4 | 0,703414 ± 7 | 0,512742 ± 4 | 19,901 | 15,643 | 39,767 |
| CA9JC4 | - | - | 19,957 | 15,646 | 39,826 |
| CA9JC5 | 0,703360 ± 7 | 0,512763 ± 4 | 20,259 | 15,673 | 40,107 |
| CA9JC6 | 0,703472 ± 6 | 0,512726 ± 5 | 19,644 | 15,666 | 39,607 |
| Profil CA9VC | | | | | |
| CA9VC1 | 0,703352 ± 8 | 0,512746 ± 5 | 20,449 | 15,658 | 40,224 |
| CA9VC1 | 0,703363 ± 7 | - | 20,434 | 15,643 | 40,169 |
| CA9VC2 | 0,703342 ± 7 | 0,512726 ± 5 | 19,811 | 15,679 | 39,806 |
| CA9VC3 | 0,703352 ± 7 | 0,512741 ± 4 | 20,315 | 15,645 | 40,128 |
| CA9VC4 | 0,703439 ± 8 | 0,512723 ± 4 | 19,886 | 15,654 | 39,770 |
| CA9VC5 | 0,703573 ± 7 | 0,512720 ± 4 | 19,909 | 15,672 | 39,875 |
| CA9VC6 | 0,703371 ± 7 | 0,512745 ± 4 | 20,175 | 15,644 | 39,964 |
| CA9VC7 | 0,703790 ± 6 | 0,512662 ± 5 | 19,307 | 15,699 | 39,419 |
| Profil CA9H | | | | | |
| CA9H1 | 0,703337 ± 7 | 0,512787 ± 4 | 20,395 | 15,659 | 40,189 |
| CA9H2 | 0,703775 ± 12 | 0,512762 ± 4 | 20,181 | 15,667 | 40,048 |
| CA9H3 | 0,703408 ± 6 | 0,512804 ± 7 | 20,137 | 15,644 | 39,955 |
| CA9H4 | 0,703642 ± 6 | 0,512729 ± 4 | 19,882 | 15,664 | 39,819 |
| CA9H5 | 0,703303 ± 6 | 0,512799 ± 4 | 20,364 | 15,656 | 40,142 |
| CA9H5 | 0,703318 ± 8 | 0,512781 ± 4 | 20,371 | 15,654 | 40,147 |

Tableau A.3 : Compositions isotopiques du strontium, du néodyme et du plomb dans les échantillons des profils CA9JC, CA9VC et CA9H. L'erreur associée à la mesure des rapports $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$ correspond à l'incertitude analytique $\pm 2 \sigma$ m. Les échantillons dupliqués apparaissent en grisé.



ANNEXE B

**RAPPORT MASSIQUE Al/Fe
ET
INDEX CHIMIQUE D'ALTERATION (C.I.A.)
DANS LES SOLS ET ROCHES SAINES DU
MONT CAMEROUN**



| MATERIAUX SOLS | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------------|-------|-------|-------|
| | Profil CA9VC | | | | | | | Profil CA9JC | | | | | | | Profil CA9H | | | |
| | CA9VC1 | CA9VC2 | CA9VC3 | CA9VC4 | CA9VC5 | CA9VC6 | CA9VC7 | CA9JC1 | CA9JC2 | CA9JC3 | CA9JC4 | CA9JC5 | CA9JC6 | CA9H1 | CA9H2 | CA9H3 | CA9H4 | CA9H5 |
| g/100g | 14,99 | 13,96 | 12,84 | 12,42 | 13,29 | 11,61 | 14,28 | 14,45 | 14,65 | 13,19 | 13,46 | 11,25 | 9,98 | 19,04 | 18,45 | 17,29 | 15,04 | 13,85 |
| Al ₂ O ₃ | 13,48 | 12,77 | 12,91 | 12,94 | 11,52 | 12,58 | 12,96 | 13,19 | 12,77 | 13,09 | 11,73 | 12,61 | 9,56 | 13,13 | 14,17 | 13,65 | 11,86 | 12,07 |
| Fe ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| FeO | 11,62 | 6,47 | 11,04 | 10,26 | 6,75 | 13,68 | 9,18 | 12,41 | 7,37 | 10,58 | 7,23 | 13,29 | 7,90 | 5,03 | 3,46 | 4,28 | 4,31 | 7,01 |
| CaO | 2,99 | 0,89 | 2,64 | 2,30 | 1,10 | 2,07 | 1,29 | 2,49 | 0,93 | 2,53 | 1,43 | 2,00 | 1,21 | 0,76 | 0,33 | 0,52 | 0,48 | 1,20 |
| Na ₂ O | 0,99 | 0,33 | 0,98 | 0,83 | 0,34 | 0,69 | 0,62 | 0,71 | 0,28 | 0,92 | 0,47 | 0,64 | 0,40 | 0,22 | 0,15 | 0,18 | 0,22 | 0,44 |
| K ₂ O | 7,93 | 7,39 | 6,80 | 6,57 | 7,03 | 6,15 | 7,56 | 7,65 | 7,75 | 6,98 | 7,12 | 5,95 | 5,23 | 10,08 | 9,77 | 9,15 | 7,96 | 7,33 |
| Al | 9,43 | 8,93 | 9,03 | 9,05 | 8,06 | 8,80 | 9,06 | 9,23 | 8,93 | 9,16 | 8,20 | 8,82 | 6,69 | 9,18 | 9,91 | 9,55 | 8,29 | 8,44 |
| Fe | 0,84 | 0,83 | 0,75 | 0,73 | 0,87 | 0,70 | 0,83 | 0,83 | 0,87 | 0,76 | 0,87 | 0,67 | 0,78 | 1,10 | 0,99 | 0,96 | 0,96 | 0,87 |
| Al/Fe | 0,147 | 0,137 | 0,126 | 0,122 | 0,130 | 0,114 | 0,140 | 0,142 | 0,144 | 0,129 | 0,132 | 0,110 | 0,098 | 0,187 | 0,181 | 0,170 | 0,148 | 0,136 |
| mol/100g | 0,207 | 0,115 | 0,197 | 0,183 | 0,120 | 0,244 | 0,164 | 0,221 | 0,131 | 0,189 | 0,129 | 0,237 | 0,141 | 0,090 | 0,062 | 0,076 | 0,077 | 0,125 |
| Al ₂ O ₃ | 0,048 | 0,014 | 0,043 | 0,037 | 0,018 | 0,033 | 0,021 | 0,040 | 0,015 | 0,041 | 0,023 | 0,032 | 0,020 | 0,012 | 0,005 | 0,008 | 0,008 | 0,019 |
| CaO | 0,011 | 0,004 | 0,010 | 0,009 | 0,004 | 0,007 | 0,007 | 0,008 | 0,003 | 0,010 | 0,005 | 0,007 | 0,004 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,005 |
| K ₂ O | 35,6 | 50,7 | 53,5 | 54,7 | 47,9 | 28,6 | 42,3 | 34,5 | 49,0 | 35,1 | 45,7 | 28,6 | 37,3 | 64,2 | 72,3 | 66,2 | 62,9 | 47,7 |
| C.I.A. | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

N.B. : Le C.I.A. est donné par le rapport molaire Al₂O₃ / (Al₂O₃ + CaO + Na₂O + K₂O).

Tableau B.1 : Calcul du rapport massique Al/Fe et de l'index chimique d'altération (C.I.A.) dans les échantillons de sol.



| | Basaltes alcalins | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3 | 5M | 1F | N4H | NG24 | 5W | 2 | 5B | C25 | D528 | 1 | C26 | Ng6F | Ng27 | 2A | N6V | N4C | D | N6N | N5A | N6P | N4J | Ng22 | C | NSB |
| g/100g | 11,18 | 11,30 | 11,69 | 13,17 | 12,64 | 12,41 | 11,19 | 12,08 | 12,17 | 15,73 | 13,65 | 13,25 | 13,63 | 13,64 | 15,09 | 14,35 | 14,98 | 13,80 | 14,76 | 15,26 | 15,35 | 14,70 | 15,14 | 15,18 | 15,74 |
| Al ₂ O ₃ | 4,13 | 12,90 | 1,92 | 2,41 | 4,03 | 14,21 | 3,14 | 13,82 | 3,51 | 1,59 | 4,46 | 3,60 | 2,17 | 4,57 | 14,21 | 2,55 | 2,50 | 4,83 | 2,72 | 3,52 | 3,38 | 4,02 | 4,01 | 4,48 | 4,01 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,658 | - | 9,81 | 9,242 | 7,923 | - | 10,03 | - | 9,20 | 9,68 | 8,37 | 9,30 | 9,55 | 7,47 | - | 10,09 | 8,83 | 8,62 | 10,63 | 8,53 | 10,32 | 7,13 | 7,82 | 7,00 | 8,45 |
| CaO | 13,30 | 10,26 | 12,07 | 12,11 | 11,03 | 12,23 | 12,33 | 11,56 | 11,76 | 11,15 | 12,44 | 11,80 | 10,07 | 11,62 | 12,10 | 11,80 | 11,15 | 11,16 | 11,54 | 11,62 | 10,83 | 11,30 | 10,76 | 10,23 | 11,45 |
| Na ₂ O | 1,94 | 2,26 | 2,61 | 2,36 | 2,05 | 3,60 | 2,75 | 3,30 | 3,22 | 2,99 | 2,98 | 3,43 | 2,85 | 2,64 | 3,64 | 3,04 | 3,59 | 3,27 | 3,15 | 3,45 | 2,79 | 3,03 | 2,95 | 3,07 | 3,71 |
| K ₂ O | 1,145 | 0,81 | 0,823 | 1,284 | 1,15 | 1,33 | 1,623 | 1,38 | 1,414 | 1,46 | 1,89 | 1,55 | 0,87 | 1,36 | 1,36 | 1,31 | 1,54 | 1,48 | 1,73 | 1,53 | 1,50 | 1,42 | 1,37 | 1,95 | 1,51 |
| Al | 5,92 | 5,98 | 6,19 | 6,97 | 6,69 | 6,57 | 5,93 | 6,39 | 6,44 | 8,33 | 7,22 | 7,01 | 7,22 | 7,22 | 7,99 | 7,60 | 7,93 | 7,30 | 7,81 | 8,07 | 8,12 | 7,78 | 8,02 | 8,04 | 8,33 |
| Fe | 8,84 | 9,02 | 8,97 | 8,87 | 8,97 | 9,94 | 9,99 | 9,67 | 9,61 | 8,64 | 9,63 | 9,75 | 8,94 | 9,00 | 9,94 | 9,63 | 8,61 | 10,08 | 10,16 | 9,09 | 10,39 | 8,36 | 8,88 | 8,57 | 9,38 |
| Al/Fe | 0,669 | 0,663 | 0,69 | 0,786 | 0,746 | 0,661 | 0,593 | 0,661 | 0,674 | 0,96 | 0,75 | 0,72 | 0,81 | 0,80 | 0,80 | 0,79 | 0,92 | 0,72 | 0,77 | 0,89 | 0,78 | 0,93 | 0,90 | 0,94 | 0,89 |
| mol/100g | 0,110 | 0,111 | 0,115 | 0,129 | 0,124 | 0,122 | 0,110 | 0,118 | 0,119 | 0,154 | 0,134 | 0,130 | 0,134 | 0,134 | 0,148 | 0,141 | 0,147 | 0,135 | 0,145 | 0,150 | 0,151 | 0,144 | 0,149 | 0,149 | 0,154 |
| Al ₂ O ₃ | 0,237 | 0,183 | 0,215 | 0,216 | 0,197 | 0,218 | 0,220 | 0,206 | 0,210 | 0,199 | 0,222 | 0,210 | 0,179 | 0,207 | 0,216 | 0,199 | 0,199 | 0,199 | 0,206 | 0,207 | 0,193 | 0,202 | 0,192 | 0,182 | 0,204 |
| CaO | 0,031 | 0,036 | 0,042 | 0,038 | 0,033 | 0,058 | 0,044 | 0,053 | 0,052 | 0,048 | 0,048 | 0,055 | 0,046 | 0,043 | 0,059 | 0,049 | 0,058 | 0,053 | 0,051 | 0,056 | 0,045 | 0,049 | 0,048 | 0,050 | 0,060 |
| Na ₂ O | 0,012 | 0,009 | 0,009 | 0,014 | 0,012 | 0,014 | 0,017 | 0,015 | 0,015 | 0,016 | 0,020 | 0,016 | 0,009 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,016 | 0,016 | 0,018 | 0,016 | 0,016 | 0,015 | 0,015 | 0,021 | 0,016 |
| K ₂ O | 28,09 | 32,71 | 30,11 | 32,56 | 33,88 | 29,84 | 28,06 | 30,18 | 30,14 | 37,0 | 31,6 | 31,5 | 36,3 | 33,6 | 33,9 | 34,0 | 35,0 | 33,6 | 34,5 | 34,9 | 37,2 | 35,2 | 36,9 | 37,1 | 35,5 |
| ClA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | Basaltes alcalins | | | | | | | | | | | Hawaïites | | | | Mugearites | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|--|
| | N7P | IE | A | N4U | ID | 4 | MC9 | N3C | CI | B | N6J | IC | NG21 | N4V | N4Z | NG23 | 1B | N4F | 1A | N4X | N4Y | | | |
| g/100g | 15,58 | 1,82 | 1,40 | 3,78 | 1,88 | 1,19 | 3,73 | 4,61 | 4,16 | 2,50 | 3,25 | 1,59 | 3,04 | 2,81 | 2,35 | 2,67 | 1,55 | 3,09 | 16,95 | 17,61 | 17,55 | | | |
| Al ₂ O ₃ | 2,35 | 9,27 | 10,31 | 7,95 | 9,56 | 8,88 | 7,49 | 7,23 | 6,86 | 8,49 | 7,70 | 8,10 | 7,66 | 7,75 | 7,88 | 8,28 | 7,92 | 6,88 | 1,45 | 4,18 | 4,27 | | | |
| FeO | 11,44 | 10,65 | 9,86 | 10,99 | 10,65 | 10,23 | 10,03 | 10,14 | 10,20 | 9,86 | 9,86 | 9,51 | 9,00 | 9,17 | 9,43 | 8,97 | 8,77 | 9,18 | 7,40 | 4,80 | 4,43 | | | |
| CaO | 3,51 | 3,35 | 3,50 | 3,36 | 3,72 | 3,13 | 4,52 | 4,24 | 4,63 | 4,18 | 4,47 | 4,71 | 4,09 | 4,61 | 4,78 | 4,40 | 5,04 | 4,55 | 7,644 | 8,704 | 7,469 | | | |
| Na ₂ O | 1,51 | 1,40 | 1,57 | 1,95 | 1,52 | 1,69 | 1,74 | 1,84 | 1,78 | 1,93 | 1,94 | 1,81 | 1,86 | 2,14 | 1,97 | 2,03 | 2,15 | 2,06 | 4,945 | 6,422 | 4,579 | | | |
| K ₂ O | 8,24 | 8,13 | 8,73 | 8,02 | 7,99 | 8,364 | 8,927 | 8,599 | 8,561 | 8,761 | 8,96 | 9,114 | 8,981 | 8,756 | 8,79 | 8,86 | 8,903 | 8,664 | 8,971 | 9,321 | 9,287 | | | |
| Al | 8,21 | 8,48 | 8,99 | 8,83 | 8,74 | 7,735 | 8,428 | 8,845 | 8,243 | 8,344 | 8,261 | 7,409 | 8,085 | 7,984 | 7,772 | 8,3 | 7,238 | 7,509 | 6,768 | 6,652 | 6,424 | | | |
| Fe | 1,00 | 0,96 | 0,97 | 0,91 | 0,91 | 1,08 | 1,06 | 0,97 | 1,04 | 1,05 | 1,08 | 1,23 | 1,11 | 1,10 | 1,13 | 1,07 | 1,23 | 1,16 | 1,33 | 1,40 | 1,45 | | | |
| Al/Fe | 0,153 | 0,151 | 0,162 | 0,149 | 0,148 | 0,155 | 0,165 | 0,159 | 0,159 | 0,162 | 0,166 | 0,166 | 0,166 | 0,162 | 0,163 | 0,164 | 0,165 | 0,161 | 0,166 | 0,173 | 0,172 | | | |
| Al ₂ O ₃ | 0,204 | 0,190 | 0,176 | 0,196 | 0,190 | 0,182 | 0,179 | 0,181 | 0,182 | 0,176 | 0,176 | 0,170 | 0,160 | 0,164 | 0,168 | 0,160 | 0,156 | 0,164 | 0,136 | 0,155 | 0,133 | | | |
| CaO | 0,057 | 0,054 | 0,057 | 0,054 | 0,060 | 0,051 | 0,073 | 0,069 | 0,075 | 0,068 | 0,072 | 0,076 | 0,066 | 0,074 | 0,077 | 0,071 | 0,081 | 0,074 | 0,080 | 0,104 | 0,074 | | | |
| Na ₂ O | 0,016 | 0,015 | 0,017 | 0,021 | 0,016 | 0,018 | 0,018 | 0,020 | 0,019 | 0,021 | 0,021 | 0,019 | 0,020 | 0,023 | 0,021 | 0,022 | 0,023 | 0,022 | 0,021 | 0,033 | 0,029 | | | |
| K ₂ O | 35,57 | 36,8 | 39,38 | 35,41 | 35,73 | 38,18 | 38,6 | 37,2 | 36,53 | 38,09 | 38,2 | 38,94 | 40,34 | 38,37 | 38,0 | 39,4 | 38,77 | 38,26 | 41,25 | 37,2 | 42,19 | | | |
| ClA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tableau B.2.a : Calcul du rapport massique Al/Fe et de l'index chimique d'altération (C.I.A.) dans des roches saines du Mont Cameroun. Données de Déruelle et al. (1987).



| LAVES MASSIVES | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|--------|
| | Coulée 1909 | Coulée 1922 | Coulée 1959 | Coulée 1982 | Eruption 1999 | |
| | C10F | C8N | C8C | C10W | MC9902 | MC9903 |
| g/100g | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 16,45 | 12,11 | 16,00 | 15,20 | 16,05 | 15,63 |
| Fe ₂ O ₃ | 11,49 | 13,89 | 11,86 | 13,57 | 12,10 | 12,29 |
| FeO | - | - | - | - | - | - |
| CaO | 9,70 | 11,73 | 10,04 | 11,32 | 10,28 | 11,03 |
| Na ₂ O | 4,50 | 3,15 | 4,43 | 3,60 | 4,24 | 4,07 |
| K ₂ O | 1,83 | 1,44 | 1,85 | 1,40 | 1,67 | 1,58 |
| Al | 8,71 | 6,41 | 8,47 | 8,05 | 7,22 | 7,01 |
| Fe | 8,04 | 9,71 | 8,29 | 9,49 | 9,63 | 9,75 |
| Al/Fe | 1,08 | 0,66 | 1,02 | 0,85 | 0,75 | 0,72 |
| mol/100g | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 0,161 | 0,119 | 0,157 | 0,149 | 0,157 | 0,153 |
| CaO | 0,173 | 0,209 | 0,179 | 0,202 | 0,183 | 0,197 |
| Na ₂ O | 0,073 | 0,051 | 0,072 | 0,058 | 0,068 | 0,066 |
| K ₂ O | 0,019 | 0,015 | 0,020 | 0,015 | 0,018 | 0,017 |
| CIA | 37,8 | 30,1 | 36,7 | 35,2 | 36,9 | 35,4 |

Tableau B.2.b : Calcul du rapport massique Al/Fe et du C.I.A. dans un échantillonnage de laves saines massives du Mont Cameroun. Données de Bulourde et al. (soumis).



MEMOIRES DE GEOSCIENCES RENNES
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cédex
Tél : (33) 02-23-23-60-80 - Fax (33) 02-23-23-56-80

N° 1 - H. MARTIN - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). **140 F - 21.34 €**

N° 2 - G. QUERRE - Palingénèse de la croûte continentale à l'Archéen : Les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74, fig., 41 tabl., 3 pl. (1985). **85 F - 12.96 €**

N° 3 - J. DURAND - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9, tabl., 19 pl. (1985). **55 F - 8.38 €**

N° 4 - D. PRIOUR - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl. (1985). **55 F - 8.38 €**

N° 5 - V. NGAKO - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli", segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16, tabl., 12 pl. (1986). **70 F - 10.67 €**

N° 6 - J. DE POULPIQUET - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). **55 F - 8.38 €**

N° 7 - P. BARBEY - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). **115 F - 17.53 €**

N° 8 - Ph. DAVY - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). **95 F - 14.48 €**

N° 9 - Y. GEORGET - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemple des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl. (1986). **Epuisé**

N° 10 - D. MARQUER - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes Centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). **Epuisé**

N° 11 - J.S. SALIS - Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000-70.000 BP dans la Chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987). **90 F - 13.72 €**

N° 12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). **75 F - 11.43 €**

N° 13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987). 95 F - 14.48 €

N° 14 - J.L. PAQUETTE - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne hercynienne et chaîne alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987). 95 F - 14.48 €

N° 15 - B. VENDEVILLE - Champs de failles et tectonique en extension; modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987). 265 F - 40.40 €

N° 16 - J. TAILLEBOIS - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). 110 F - 16.77 €

N° 17 - J.P. COGNE - Contribution à l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl. (1987). 90 F - 13.72 €

N° 18 - J. DENIS - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). 140 F - 21.34 €

N° 19 - M. BALLEVRE - Collision continentale et chemins P-T : l'Unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). Epuisé

N° 20 - J.P. GRATIER - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). 85 F - 12.96 €

N° 21 - R.P. MENOT - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). Epuisé

N° 22 - S. BLAIS - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11 pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). 160 F - 24.39 €

N° 23 - A. CHAUVIN - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du Quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100 F - 15.24 €

N° 24 - J.P. VUICHARD - La marge austroalpine durant la collision alpine; évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170 F - 25.95 €

N° 25 - C. GUERROT - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989). 90 F - 13.72 €

- N° 26 - J.L. LAGARDE - Granites tardi-carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méseta marocaine. 353 p., 244 fig., 15pl. (1989). 210 F - 32.01 €
- N° 27 - Ph. BARDY - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricaïn et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175 F - 26.68 €
- N° 28 - D. GAPAIS - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab. (1989). 275 F - 41.92 €
- N° 29 - J. LE GOFF - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150 F - 22.87 €
- N° 30 - D. KHATTACH - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100 F - 15.24 €
- N° 31 - A. HAIDER - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F - 19.82 €
- N° 32 - T. DANIEL - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab. (1989). 210 F - 32.01 €
- N° 33 - C. LECUYER - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab. (1989). 200 F - 30.49 €
- N° 34 - P. RICHARD - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig. (1989). 400 F - 60.98 €
- N° 35 - J. de BREMOND d'ARS - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl. (1989). 180 F - 27.44 €
- N° 36 - A. LE CLEACH - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl. (1989). 100 F - 15.24 €
- N° 37 - O. MERLE - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl. (1990). 160 F - 24.39 €
- N° 38 - P. ALLEMAND - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl. (1990). 160 F - 24.39 €
- N° 39 - Ch. BASILE - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl. (1990). Epuisé

N° 40 - M. AUDIBERT - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). 150 F - 22.87 €

N° 41 - G. RUFFET - Paléomagnétisme et $40\text{Ar}/39\text{Ar}$: étude combinée sur des intrusions précambriennes et paléozoïques du Trégor (Massif Armoricaïn). 261 p., 80 fig., 19 tabl. (1991). 120 F - 18.29 €

N° 42 - P. SUZANNE - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl. (1991). 210 F - 32.01 €

N° 43 - G. FIQUET - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl. (1991). 130 F - 19.82 €

N° 44 - J. MARTINOD - Instabilités périodiques de la lithosphère (Flambage, Boudinage en compression et en extension). 283 p., 117 fig., 3 tabl., 2 pl. couleur. (1991). 170 F - 25.92 €

N° 45 - M.O. BESLIER - Formation des marges passives et remontée du manteau: Modélisation expérimentale et exemple de la marge de la Galice. 257 p., 86 fig., 5 tab., 2 pl. noir/blanc, 2 Pl. couleur. (1991). 1 80 F - 27.44 €

N° 46 - J.B.L. FRANCOLIN - Analyse structurale du Bassin du Rio Do Peixe. (Brésil). 250 p., 83 fig., 3 tab., 9 pl. couleur. (1992). 300 F - 45.73 €

N° 47 - S. TOURPIN - Perte des mémoires isotopiques (Nd, Sr, O) et géochimiques (REE) primaires des komatiites au cours du métamorphisme : exemple de la Finlande Orientale. 85 p., 53 fig., 23 tabl. (1992). 100 F - 15.24 €

N° 48 - J.A. BARRAT - Genèse des magmas associés à l'ouverture d'un domaine océanique : Géochimie des laves du Nord-Est de l'Afrique (Mer Rouge - Afar) et d'Arabie. 175 p., 47 fig., 23 tab. (1992). 100 F - 15.24 €

N° 49 - J. HALLOT - Injection dans les réservoirs magmatiques. Contraintes pétrologiques (Massifs de Fort La Latte et de Saint Briec, Bretagne Nord) et modélisation analogique. 331 p., 101 fig., 30 tabl. (1993). 180 F - 27.44 €

N° 50 - T. SOURIOT - Cinématique de l'extension post-pliocène en Afar. Imagerie SPOT et modélisation analogique. 225 p., 2 pl. coul., 1 tabl., 91 fig., 16 pl. photo., 1 carte H.Texte. (1993). 190 F - 28.97 €

N° 51 - T. EUZEN - Pétrogenèse des granites de collision post- épaisissement. Le cas des granites crustaux et mantelliques du Complexe de Pontivy-Rostrenen (Massif Armoricaïn, France). 350 p., 2 pl. coul., 34 tabl. En annexe, (1993). 190 F - 28.97 €

N° 52 - J. LE GALL - Reconstitution des dynamismes éruptifs d'une province paléovolcanique : l'exemple du graben cambrien du Maine (Est du Massif Armoricaïn). Pétrogenèse des magmas andésitiques et ignimbritiques et leur signification dans l'évolution géodynamique cadomienne. 370 p., 30pl. photo., 1 pl. coul. (1993). 350 F - 53.36 €

- N° 53 - J. C. THOMAS** - Cinématique tertiaire et rotations de blocs dans l'ouest de l'Asie Centrale (Tien Shan Kirghiz et dépression Tadjik). Etude structurale paléomagnétique. 330 p., 107 fig., 2 pl. coul., 18 tabl., 1 carte, annexes. (1993).
220 F - 33.54 €
- N° 54 - F. LAFONT** - Influences relatives de la subsidence et de l'eustatisme sur la localisation et la géométrie des réservoirs d'un système deltaïque. Exemple de l'Eocène du bassin de Jaca, Pyrénées Orientales. 270 p., 115 fig., dont 17 pl. couleur. (1994).
150 F - 22.87 €
- N° 55 - C. BIELLMANN** - Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du Carbone dans le manteau terrestre. 230 p., 74 fig., 11 tabl., 1 pl. couleur (1993). 175F - 26.68 €
- N° 56 - A. POTREL** - Evolution tectono-métamorphique d'un segment de croûte continentale archéenne. Exemple de l'Amsaga (R.I. Mauritanie), dorsale Réguibat (Craton Ouest Africain). 400 p., (dont annexes) 125 fig., 21 tabl., 1 pl. couleur, 43 pl. photo (1994).
270 F - 41.16 €
- N° 57 - M. KUNTZ** - Approche expérimentale de la déformation dans les systèmes préfracturés : Contribution à l'étude de l'inversion tectonique des bassins sédimentaires. 220 p., 19 pl., 87 fig., 3 tabl. (1994). 155 F - 23.63 €
- N° 58 - D. ROUBY** - Restauration en carte des domaines faillés en extension. Méthode et applications. 266 p., 98 fig. dont annexes (1994). 180 F - 27.44 €
- N° 59 - J.J. TONDJI-BIYO** - Chevauchements et bassins compressifs. Influence de l'érosion et de la sédimentation. Modélisation analogique et exemples naturels. 426 p., 141, fig., 4 pl. couleur, 21 tableaux, dont annexes (1995).
270 F - 41.16 €
- N° 60 - H. BOUHALLIER** - Evolution structurale et métamorphique de la croûte continentale archéenne (Craton de Dharwar, Inde du Sud). 277 p., 100 fig., dont 5 pl. coul., 7 tab., dont annexes (1995).
150 F - 22.87 €
- N° 61 - P. GAUTIER** - Géométrie crustale et cinématique de l'extension tardi-orogénique dans la domaine centre-égéen îles des Cyclades et d'Eubée, Grèce). 430 p., 89 fig., dont 4 pl. coul., 1 tabl., dont annexes (1995). 220 F - 33.54 €
- N° 62 - M.T. ROMAN BERDIEL** - Mécanismes d'intrusion des granites supracrustaux. Modèles analogiques et exemples naturels. 270 p., 75 fig., 5 pl. laser, 9 tabl. (1995).
160 F - 24.39 €
- N° 63 - M. JULLIEN** - Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. 226 p., 61 fig., 8 tabl. (1995).
150 F - 22.87 €
- N° 64 - Y. LAHAYE** - L'altération des komatiites. 224 p., 70 fig., 29 tabl., + annexes (1995).
150 F - 22.87 €
- N° 65 - A. CRAVE** - Quantification de l'Organisation des réseaux hydrographiques. 210 p., 68 fig., dont annexe (1995).
Epuisé

N° 66 - A. ESSAIFI - Relations entre magmatisme-déformation et altération hydrothermale : L'exemple des Jebilet centrales (Hercynien, Maroc). 331 p., 248 fig., 4 tabl., dont annexes (1995). 170 F - 25.92 €

N° 67 - M. LE RAVALEC - Vitesses et perméabilité des roches : modélisation du rôle des fluides et des fissures. 276 p., 119 fig. 3 pl. couleur, 5 tabl., dont annexe (1996). 140 F - 21.34 €

N° 68 - A. SEMIANI - Métallogénie de la zone de cisaillement aurifère est-ouzzalienne : structure, pétrologie et géochimie des gisements d'or de Tirek-Amesmess (Hoggar occidental, Algérie). 262 p., 72 fig., 36 tabl., 4 pl. couleur + annexes, (1996). 130 F - 19.82 €

N° 69 - F. MOREAU - Méthodes de traitement de données géophysiques par transformée en ondelettes. 177 p., 57 fig., + annexes. (1996). 100 F - 15.24 €

N° 70 - B. TOURNERIE - Imagerie de réflecteurs électromagnétiques en régime diffusif : Méthode et applications en Géophysique. 165 p., 45 fig., 8 tabl., + annexes, (1996). 100 F - 15.24 €

N° 71 - T. NALPAS - Inversion des grabens du Sud de la Mer du Nord. Données de sub-surface et modélisation analogique. 245 p., 110 fig., dont 10 pl. coul., (1996). 120 F - 18.29 €

N° 72 - M. URREIZTIETA - Tectonique néogène et bassins transpressifs en bordure méridionale de l'Altiplano-Puna (27°S), Nord-Ouest argentin. 311 p., 111 fig., 5 tabl., 6 pl. couleur, dont annexe. (1996). 200 F - 30.49 €

N° 73 - A.N. KOUAMELAN - Géochronologie et Géochimie des Formations Archéennes et Protérozoïques de la Dorsale de Man en Côte d'Ivoire. Implications pour la Transition Archéen-Protérozoïque. 290 p., 99 fig., 23 tabl., 2 pl. couleur, dont annexe (1996). 120 F - 18.29 €

N° 74 - Y. GARCIA - Variation de l'intensité du champ magnétique en France durant les deux derniers millénaires. 331 p., 122 fig., 35 tab., dont annexe. (1996). 150 F - 22.87 €

N° 75 - M. A. SANTOS PINTO - Le recyclage de la croûte continentale archéenne : Exemple du bloc du Gavião- Bahia, Brésil. 193 p., 102 fig., 51 tab. (1996). 100 F - 15.24 €

N° 76 - D. CHARDON - Les déformations continentales archéennes : Exemples naturels et modélisation hermomécanique. 300 p., 127 fig., 6 tabl., 4 pl. photo; dont annexes. (1997). 130 F - 19.82 €

N° 77 - C. ROBIN - Mesure stratigraphique de la déformation : Application à l'évolution jurassique du Bassin de Paris. 293 p., 129 fig., 9 pl. couleur, dont annexes. (1997). 180 F - 27.44 €

N° 78 - D. GRANJEON - Modélisation stratigraphique déterministe : Conception et applications d'un modèle diffusif 3D multilithologique. 197 p., 56 fig., 22 tabl., 8 pl. couleur. (1997). 100 F - 15.24 €

Hors Série N°1 - P. DAVY, F. GUILLOCHEAU, B. HAMELIN (Coordinateurs) - Géomorphologie : Processus et modélisation. Ecole thématique du CNRS, 146 p., 69 fig., 2 tab., Lumigny, Juillet (1997). 50 F - 7.62 €

N° 79 - A. JAFFREZIC - Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne. 296 p., 143 fig., 46 tabl., 1 pl. coul., dont annexes (1997). 130 F - 19.82 €

N° 80 - O. BOUR - Transferts de fluides dans les milieux fracturés : Effets d'échelle. 272 p., 100 fig., 1 tabl., (1997). 100 F - 15.24 €

N° 81 - J. BONNET - La localisation de la déformation dans les milieux fragile-ductile : Approche expérimentale et application à la lithosphère continentale. 183 p., 85 fig., 4 tabl., (1997). 85 F - 12.96 €

N° 82 - S. GESSA - Le genre *Nowakia* (Dacryoconarides) dans le Praguien de la République Tchèque : Biométrie, systématique, phylogénie, paléoenvironnements. 256 p., 132 fig., 8 pl., + annexes. (1997). 125 F - 19.06 €

N° 83 - T. MAUDUIT - Déformation gravitaire synsédimentaire sur une marge passive : modélisation analogique et application au Golfe de Guinée. 260 p., 96 fig., dont 12 pl. coul., (1998). 100 F - 15.24 €

N° 84 - G. QUEREL - Cristallogénie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre : applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température. 241 p., 101 fig., 23 tabl., (1998). 95 F - 14.48 €

N° 85 - M. DIRAISON - Evolution cénozoïque du Bassin de Magellan et tectonique des Andes australes. 333 p., 119 fig., dont 6 pl. coul., 2 pl. hors-texte, 7 tabl., (1998). 130 F - 19.82 €

N° 86 - S. BONNET - Tectonique et dynamique du relief : le socle armoricain au Pléistocène. 352 p., 144 fig., dont 7 pl. coul., +1 pl. coul. et 3 transparents en annexe, (1998). 115 F - 17.53 €

N° 87 - F. TOUCHARD - Caractérisation hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé : site de Ploëmeur (Morbihan). 271 p., 103 fig., dont 5 coul., 37 tabl., annexe. (1999). 115 F - 17.53 €

N° 88 - T.V. LE - Stratigraphie sismique et modélisation stratigraphique : application à l'évolution tectonique oligo-miocène du Bassin du Fleuve Rouge (Vietnam). 229 p., 131 fig., dont 16 pl. coul. + annexes (1999). 110 F - 16.77 €

N° 89 - V. CHAVAGNAC - Behaviour of the Sm-Nd isotopic system during metamorphism : examples from the HT-LP metamorphic terrane of the Limpopo Belt, South Africa and the UHP metamorphic terrane of Dabieshan, Central China. 405 p., 126 fig., 47 tabl. (1999). 150 F - 22.87 €

N°90 - J. MOLENAT - Rôle de la nappe sur les transferts d'eau de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation. 272 p., 87 fig., 19 tabl., 3 pl. couleur. (1999). 100 F - 15.24 €

N° 91 - C. RIOU - Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes : Application au traçage hydrologique. 293 p., 74 fig., 17 tabl., + annexes. (1999). 100 F - 15.24 €

N° 92 - I. COUTAND - Tectonique Cénozoïque du Haut Plateau de la Puna, Nord Ouest Argentin, Andes Centrales. 381 p., 125 fig., 10 tabl., 6 pl. coul., 1 pl. hors-texte + annexes. (1999). 150 F - 22.87 €

N° 93 - F. DARBOUX - Modélisations numérique et expérimentale du ruissellement. Effet de la rugosité sur les distances de transfert. 170 pages., 56 fig., 4 tabl. (1999). 80 F - 12.20 €

N° 94 - J.R. De DREUZY - Analyse des propriétés hydrauliques des réseaux de fractures. Discussion des modèles d'écoulement compatibles avec les principales propriétés géométriques. 217 pages, 118 fig., 9 tabl., (2000). 90F - 13.72 €

Hors-Série n°2 - G. BADARCH & B.M. JAHN - IGCP-420 Continental Growth in the Phanerozoic : Evidence from Central Asia. Second Workshop. Abstracts and Excursion Guidebook. (Geotraverse through a terrane collage in Southern Khangai). July 25 - August 3, 1999, Ulaanbaatar, Mongolia. 190 pages. (2000). 65F - 9.91 €

N° 96 - Olivier BOURGEOIS - Processus d'extension lithosphérique en Islande. Interactions avec les calottes glaciaires quaternaires. 280 pages, 95 fig., dont 2 planches couleur, 2 tabl. (2000). 80 F - 12.20 €

N° 97 - Sidonie REVILLON - Origine et composition du Plateau Océanique Caraïbe. 358 pages, 77 fig., 24 tabl. (2000). 120 F - 18.29 €

Hors-Série n° 3 - Jean-Pierre BRUN & Marie-Anne OLLIVIER - 150 ans de Géologie à Rennes. 105 p., 13 pl. coul. (2000). 70 F - 10.67 €

N° 98 - Marc PESSEL - Tomographie électrique : Développements méthodologiques et applications. 129 pages, 59 fig, dont 7 planches couleur, 1 tab. (2001). 75 F - 11.43 €

N° 99 - Laurent MICHON - Dynamique de l'extension continentale - Application au Rift Ouest-Européen par l'étude de la province du Massif Central. 266 pages, 134 fig., dont 6 planches couleur. (2001). 95 F - 14.48 €

N° 100 - Marc BULOURE - Processus d'altération des basaltes du Mont Cameroun : approche géochimique. 270 p., 67 fig., 32 tabl. (2001) 110 F - 16,77 €

CAHIERS TECHNIQUES DE GEOSCIENCES RENNES

Université de Rennes I - Campus de Beaulieu

35042 - RENNES Cédex

Tél : (33) 02 23 23 55 93 - Fax (33) 02 23 23 61 00

N° 1 - M. BOUHNİK-LE COZ, P. PETITJEAN, E. SERRAT et G. GRUAU -
Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs
et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. 84 p. (2001).

50 FF - 7,62 €

N° 2 - P. PETITJEAN, O. HENIN, S. ELLIAS et G. GRUAU - Application de
l'électrophorèse capillaire au dosage des anions et des cations majeurs en
solution dans les eaux douces naturelles. 49 p. (2001).

60 FF - 9,15 €



POUR PASSER COMMANDE

| Collection des MEMOIRES | Collection des CAHIERS TECHNIQUES |
|---|---|
| <p>S'adresser à : Arlette FALAISE Géosciences Rennes Université de rennes 1 F-35042 Rennes cedex</p> <p>Tel : 02 23 23 60 80 Fax : 02 23 23 56 80 mail : arlette.falaise@univ-rennes1.fr</p> | <p>S'adresser à : Marie-Paule BERTRAND Géosciences Rennes Université de rennes 1 F-35042 Rennes cedex</p> <p>Tel : 02 23 23 55 93 Fax : 02 23 23 61 00 mail : marie-paule.bertrand@univ-rennes1.fr</p> |
| <p>Votre commande doit être accompagnée, soit :</p> <ul style="list-style-type: none"> - de votre bon de commande - ou bien de votre règlement par chèque à l'ordre de : <i>Agent comptable du CNRS</i> | |

BON DE COMMANDE

| | |
|------------------|--|
| NOM | |
| ORGANISME | |
| ADRESSE | |

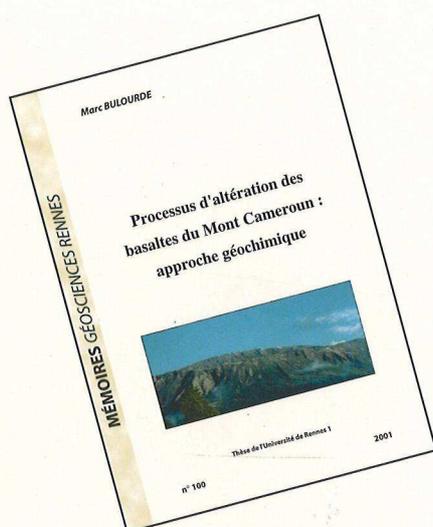
Veillez me faire parvenir les ouvrages suivants (cocher la collection concernée):
 dans la collection des Mémoires
 dans la collection des Cahiers techniques

| N° | Auteur - Titre | Nombre d'ex | Prix unitaire | Total 1 |
|---|----------------|-------------|--------------------------|---------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| Frais de port : 3,05 € le volume 0,76 € par volume supplémentaire | | | Total 2 | |
| TOTAL DE LA COMMANDE | | | Total 1 + Total 2 | |

Imprimé à l'Université de Rennes I

Dépôt Légal

3ème Trimestre 2002



Processus d'altération des basaltes du Mont Cameroun : approche géochimique

Résumé

Le Mont Cameroun est un volcan actif situé en bordure du continent africain. Le climat tropical humide régnant sur ses flancs crée des conditions privilégiées pour l'étude des processus d'altération des basaltes. L'altération chimique a d'abord été examinée dans des coulées massives (d'âge < 100 ans) puis dans des sols formés à partir de dépôts pyroclastiques récents (810 – 4530 ans).

Les coulées massives ne montrent pas de transformations chimiques notables liées à l'altération, ainsi qu'en témoignent les concentrations en éléments majeurs et traces et les isotopes du Sr, Nd, Pb et U. Toutefois, deux processus associés à l'interaction eau/roche se produisent à la surface des coulées : (1) un échange de cations entre les ions Na^+ de la lave et les ions H^+ des eaux d'altération et (2) une oxydation partielle du Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ces modifications chimiques restent très limitées au regard des précipitations dans la zone d'étude (2 à 12 m/an). Nos résultats démontrent que les effets de l'altération sont négligeables sur la composition chimique de laves basaltiques massives soumises à des conditions tropicales humides sur une période de 100 ans.

Plus perméables, les sols formés à partir de dépôts pyroclastiques constituent un matériel plus réactif vis-à-vis des solutions d'altération. Ces sols sont significativement enrichis en Cs, Ba, Pb, U, Th, P et appauvris en Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ni, Co et Si. Les enrichissements élémentaires, ainsi que les variations isotopiques du Sr, Nd et Pb dans les horizons superficiels, s'expliquent par l'adjonction périodique de poussières sahariennes. Nous montrons que la proportion massique d'aérosols sahariens dans les sols n'excède pas 7%. Les appauvrissements élémentaires résultent de l'hydrolyse des minéraux magmatiques. L'intensité de l'altération ne dépend pas de l'âge des dépôts pyroclastiques mais du temps pendant lequel ils restent en surface avant d'être recouverts par des laves plus récentes et des conditions paléoclimatiques.

Mots clés :

Mont Cameroun, basalte, éléments majeurs et traces, compositions isotopiques, altération chimique, interaction eau / roche.



Éditions de Géosciences Rennes

Université de Rennes 1 - F - 35042 Rennes Cedex

ISSN 1240-1498

ISBN 2-914375-03-4