



HAL
open science

Etude par résonance paramagnétique électronique et activation neutronique du comportement d'ions lanthanides dans la fluorine : application à l'étude géochimique des filons de Montroc et du Burc (Tarn)

Alain Meary

► **To cite this version:**

Alain Meary. Etude par résonance paramagnétique électronique et activation neutronique du comportement d'ions lanthanides dans la fluorine : application à l'étude géochimique des filons de Montroc et du Burc (Tarn). Minéralogie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1983. Français. NNT: . tel-00722927

HAL Id: tel-00722927

<https://theses.hal.science/tel-00722927>

Submitted on 6 Aug 2012

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.



MEARY (A.)
Ex. n° 1

UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE
ET MÉDICALE DE GRENOBLE

THÈSE de doctorat
de spécialité géologie appliquée
option pétrologie métallogénie

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GEOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TEL. (76) 87.46.43

**Etude par résonance paramagnétique électronique
et activation neutronique
du comportement d'ions lanthanides dans la fluorine**

**Application à l'étude géochimique
des filons de Montroc et du Burc (Tarn)**

par **Alain MEARY**

19 JAN. 1984

Soutenue le 17 novembre 1983, devant la Commission d'Examen :

- | | | |
|------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| <i>Président :</i> | <i>R. MICHEL,</i> | <i>Professeur U.S.M. Grenoble</i> |
| <i>Rapporteur :</i> | <i>H. DABROWSKI</i> | |
| <i>Rapporteur C.E.N.G. :</i> | <i>D. GALLAND</i> | |
| <i>Examineurs :</i> | <i>M. PIBOULE,</i> | <i>Professeur U.S.M. Grenoble</i> |
| | <i>J.C. TOURAY,</i> | <i>Professeur U. Orléans</i> |

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GEOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TEL. (76) 87.46.43

à Dominique,

à mes parents.

10078853

Je tiens à remercier tout particulièrement :

- Monsieur le Professeur MICHEL qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.
- Messieurs les Professeurs TOURAY et PIBOULE qui se sont intéressés à cette étude et qui ont eu la bienveillance d'accepter de faire partie du jury.
- Monsieur GALLAND qui m'a aidé dans l'élaboration de ce travail. Pour les nombreuses discussions que nous avons eues, je lui suis reconnaissant.
- Monsieur Pierre SERVOZ-GAVIN, Chef de la Section de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui m'a accueilli dans son laboratoire.
- Monsieur le Professeur NOZIERES qui a encouragé cette recherche et en a permis la réalisation.
- Messieurs DABROWSKI et HERVE qui ont orienté ce travail et m'ont toujours soutenu dans mon action.
- Monsieur SICARD qui m'a facilité l'accès aux mines du Burc et de Montroc.
- Messieurs GLOUX, GAILLARD, COX et LAFFON qui, tout au long de cette étude, m'ont fait bénéficier de leur expérience. Leur aide m'a été précieuse. Qu'ils acceptent ici les marques de mon amitié.
- Messieurs DIEBOLT et JEBRAK pour leur collaboration.

Je remercie l'ensemble des chercheurs, techniciens, secrétaires et amis, et en particulier Monsieur CHATAGNON, qui ont participé d'une façon ou d'une autre à ce travail.

TABLE DES MATIERES

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : pjalour@ujf-grenoble.fr

	Page
INTRODUCTION	1
ABSTRACT	4
CHAPITRE I : LE DISTRICT A FLUORINE DE L'ALBIGEOIS	6
1. Place des filons à fluorine de l'Albigeois dans le Massif Central	8
1.1. Principaux types de filons à fluorine du Massif Central	8
1.2. Caractères principaux des filons de l'Albigeois et leurs différences avec les autres types de filons	8
2. Le district de l'Albigeois	10
2.1. La série stratigraphique	10
2.2. Tectonique et mise en place des filons de l'Albigeois	14
2.3. Métamorphisme et magmatisme hercyniens	15
2.4. Conditions de dépôt et histoire des fluides hydro- thermaux	16
2.5. Les différentes formations quartzeuses associées aux gisements de fluorine de l'Albigeois	16
CHAPITRE II : PRESENTATION DES GISEMENTS DE FLUORINE DE MONTROC ET DU BURC. ECHANTILLONNAGE	18
1. Le gisement de Montroc	20
1.1. Caractères principaux	20
1.2. Coupe étudiée, échantillonnage	22
2. Le gisement du Burc	23
2.1. Caractères principaux	23
2.2. Coupes étudiées, échantillonnage	23

	Page
CHAPITRE III : ETUDE DE LANTHANIDES DANS LES FLUORINES DE L'ALBIGEOIS	28
<u>Première Partie</u> : Etude des impuretés Gd, Ce et Eu dans les gisements de fluorine par résonance paramagnétique électronique et par activation neutronique	30
Résumé	32
1. Introduction	33
2. Méthodes expérimentales	34
2.1. La résonance paramagnétique électronique	34
2.1.1. Rappels	34
2.1.2. Présentation de l'appareillage	35
2.1.3. Conditions d'observation des différents centres	35
2.1.4. Taille et orientation des cristaux	35
2.1.5. Calcul du nombre de spins	35
2.2. L'analyse par activation neutronique	37
3. Structure des principaux défauts ponctuels associés aux lanthanides	39
4. Résultats expérimentaux et discussion	40
4.1. Etude de l'introduction des terres rares dans la fluorine	40
4.2. Etude de l'europtium et du cérium dans les fluorines des mines du Burc et de Montroc	42
4.3. Discussion	44
5. Conclusion	48
Appendice	49
<u>Deuxième Partie</u> : Compléments et études connexes	53
1. Résultats complémentaires pour l'europtium et le cérium	54
2. Effets d'irradiation	55
2.1. L'europtium	55
2.2. Le quartz de Montroc et du Burc	55
3. Etude du néodyme et de l'ytterbium par RPE et par activation neutronique	58

	Page
3.1. Le néodyme	58
3.2. L'ytterbium	58
3.3. Résultats et discussion	59
Appendice	65
CHAPITRE IV : INTERPRETATION DE L'ANOMALIE EN EUROPTIUM DES FLUORINES HYDROTHERMALES : DONNEES DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE. APPLICATION AU GITE DE FLUORINE DE MONTROC (TARN)	66
Abstract	69
Résumé	70
1. Introduction	71
2. Anomalie en europtium des fluorines hydrothermales : discussion générale	71
3. Couplage de la RPE et de l'analyse par activation neutronique	72
4. Résultats antérieurs relatifs aux fluorines de l'Albigeois	73
5. Nouveaux résultats relatifs aux fluorines de l'Albigeois	74
6. Interprétation	80
7. Conclusion : Apport des résultats à la modélisation du dépôt de la fluorine dans le filon de Montroc	82
CONCLUSION	84
BIBLIOGRAPHIE	86
ANNEXE I : Nouvelle méthode d'étude des terres rares dans les gisements fluorés basée sur des corrélations RPE - Analyse par activation neutronique	93
ANNEXE II : L'ion paramagnétique Tm^{2+} dans la fluorite : Un témoin de la radioactivité dans le gisement	100

Page

ANNEXE III : Données de l'activation neutronique sur les
fluorines de Montroc

113

ANNEXE IV : Chronologie géologique

116

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GEOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TEL. (76) 87.46.43

INTRODUCTION

L'étude de la distribution des éléments-traces dans les roches et les minéraux permet dans la plupart des cas de préciser les modèles génétiques obtenus par les méthodes classiques (minéralogie descriptive, cristallographie, pétrographie). Certains auteurs (Treuil et Varet 1973, Courtois 1974) ont montré que les lanthanides en particulier sont d'excellents traceurs géochimiques.

Actuellement, il est généralement admis que l'analyse des lanthanides dans les fluorines permet de caractériser les fluides hydrothermaux qui sont à l'origine de leur minéralisation (Marchand et al. 1976, Grappin et al. 1979, Hubert et al. 1982). De récents travaux (Chatagnon 1981) montrent que l'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et de l'Activation Neutronique conjointement pouvait affiner cette caractérisation.

La RPE est une méthode spectroscopique qui apporte des informations fines et détaillées sur la structure (position dans le réseau, état de charge, symétrie) des impuretés paramagnétiques piégées dans le réseau cristallin de la fluorine et qui permet de mesurer leur concentration.

L'analyse par activation neutronique nous donne la teneur totale de l'échantillon en un lanthanide donné, qu'il soit dilué dans le cristal dans un état observable ou non par RPE ou qu'il soit incorporé à une partie non cristalline de l'échantillon (microfractures, inclusions fluides).

La comparaison des concentrations obtenues par RPE et activation neutronique permet d'évaluer ce que nous appelons le "déficit en spins" du lanthanide. Un tel déficit reflète le fait que la terre rare est également présente dans l'échantillon sous une ou plusieurs autres formes que celles sous lesquelles elle est observée par RPE (centres paramagnétiques). Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de gisements fluorés dont les caractéristiques structurales et minéralogiques sont bien connues.

Les analyses concernent le gadolinium, l'euporium, le cérium, le néodyme et l'ytterbium ; elles ont été effectuées sur une quarantaine d'échantillons prélevés à travers plusieurs coupes transversales de filons de fluorine des mines de Montroc et du Burc qui font partie de l'important district à fluorine de l'Albigeois (Massif Central).

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
INSTITUT DE GÉOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MARIUS GICHOUX
F 67083 STRASBOURG CEDEX
TEL (33) 87 27 40 00

Notre mémoire est composé de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre nous décrivons de façon détaillée le cadre géologique de l'Albigeois en insistant plus particulièrement sur ce qui le distingue des autres districts fluorés du Massif Central.

- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des deux gisements choisis (Montroc et le Burc) et à la description des différentes coupes que nous avons levées et échantillonnées.

- Le troisième chapitre décrit tout d'abord les deux techniques utilisées. Il rend compte ensuite de l'étude expérimentale des variations des rapports $[Gd^{3+}]/[Gd_{total}]$, $[Eu^{2+}]/[Eu_{total}]$ et $[Ce^{3+} - F_i]/[Ce_{total}]$ dans les filons de Montroc et du Burc et des interprétations que nous proposons. Il traite également du comportement de deux autres éléments : le néodyme (mine de Montroc) et l'ytterbium (mines du Burc et de Montroc).

- Dans le quatrième chapitre nous proposons une interprétation de l'anomalie en europium des fluorines, ce qui nous permet d'apporter des précisions sur le modèle génétique du filon de Montroc (Deloule 1981).

Une grande partie des résultats consignés dans les chapitres trois et quatre fait l'objet de deux articles soumis à publication. En annexe, nous joignons deux autres articles :

- Le premier, "Nouvelle méthode d'étude des terres rares dans les gisements fluorés basée sur des corrélations RPE-Analyse par Activation Neutronique", représente en quelque sorte la genèse de notre travail.

- Le second, "L'ion paramagnétique Tm^{2+} dans la fluorine - Un témoin de la radioactivité dans le gisement" se situe dans le même axe de recherche.

ABSTRACT

In order to obtain a better understanding of fluorite deposits, rare earth impurities have been analyzed for a large number of samples taken from cross-sections of several low temperature hydrothermal veins ; two types of measurements have been used: Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Neutron Activation Analysis (NAA). This enabled us to measure a "deficit of spins" relative to the total lanthanide concentration, this deficit reveals that the paramagnetic center observed by EPR is not the only mode of incorporation. For Gd no marked deficit is observed ; that is the ratio of spin concentrations to total concentration $[Gd^{3+}]/[Gd_{total}]$ is close to 1 in all the samples ; on the other hand, the ratios $[Eu^{2+}]/[Eu_{total}]$, $[Ce^{3+}-F_i^-]/[Ce_{total}]$, and $[Yb^{3+}]/[Yb_{total}]$ exhibit large variations. The first result suggests that the major part of the lanthanides in the samples is incorporated in the crystal lattice and that clustering of lanthanides ions is not important. Deficit of spins observed for Ce and Nd are probably due to the dissociation of paramagnetic complexes $Ce^{3+}-F_i^-$ and $Nd^{3+}-F_i^-$; for Eu, it may be attributed to the oxidized state Eu^{3+} .

Moreover, the sign and the amplitude of the anomaly exhibited by Eu in the normalized lanthanides spectra may be correlated with the majority valence state of Eu in the crystal: a marked positive anomaly belongs to a deficit of paramagnetic divalent Eu and, inversely, if divalent Eu is the majority valence state, the Eu anomaly appears to be negative.

The results obtained for the Montroc vein are consistent with a model involving discontinuous injections of hydrothermal solutions. They may be connected to variations of oxygen fugacity arising from cooling of these solutions and from precipitation of sulfides during fluorite precipitation.

CHAPITRE I

LE DISTRICT A FLUORINE DE L'ALBIGEOIS

L'Albigeois, le plus important district filonien à fluorine de France, est localisé dans la partie méridionale du Massif Central, entre la Montagne Noire au sud et le Rouergue au nord (figure n° 1).

1. PLACE DES FILONS A FLUORINE DE L'ALBIGEOIS DANS LE MASSIF CENTRAL

1.1. Principaux types de filons à fluorine du Massif Central

De nombreux filons à fluorine sont localisés dans le Massif Central. Ils sont regroupés en un certain nombre de districts, principalement les districts du Morvan, de la Marche, du Puy-de-Dôme, de la Haute-Loire et de l'Albigeois (figure n° 1).

Différents types de filons à fluorine ont été distingués par Lhégu et al. (1982), suivant la nature de leur remplissage, leur géochimie, leur mode de mise en place et leur âge*:

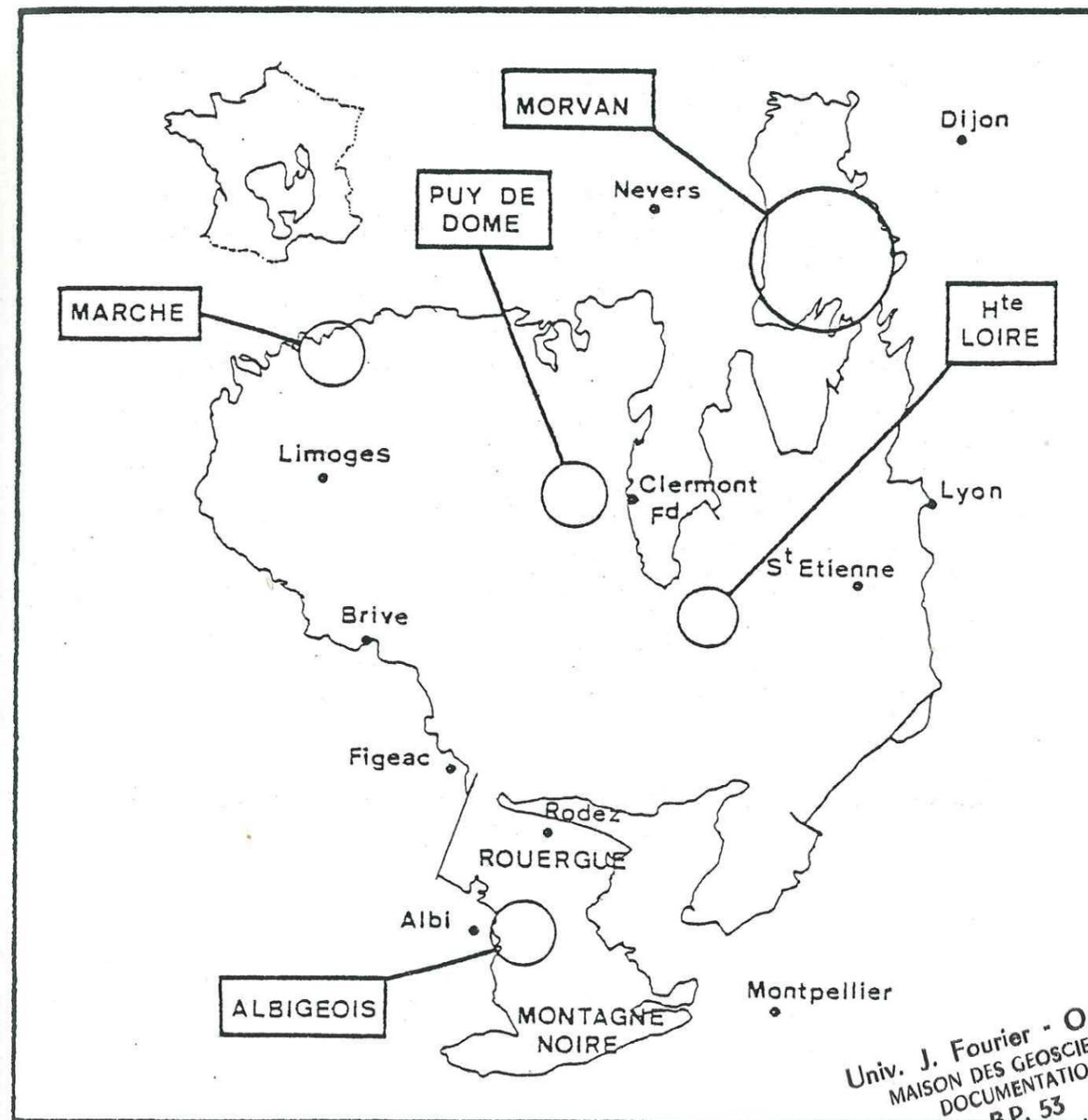
- Les filons à fluorine verte et violette, très répandus dans le nord du Massif Central.
- Les filons à fluorine jaune et barytine, localisés préférentiellement autour du golfe mésozoïque des Causses.
- Les filons à fluorine bleue et sidérite que l'on trouve uniquement dans l'Albigeois et la Montagne Noire.

C'est donc à ce dernier type qu'appartiennent les filons que nous nous proposons d'étudier.

1.2. Caractères principaux des filons de l'Albigeois et leurs différences avec les autres types de filons

Ce sont des filons situés dans des zones de fractures orientées est-ouest créées par une compression WNW-ESE et qui ont été réouvertes par une distension NNE-SSW d'âge autunien. Ils s'opposent aux filons à fluorine verte et violette qui sont orientés N-S et NW-SE, d'âge présumé triasico-liasique, et aux filons à fluorine jaune et barytine orientés est-ouest mais d'âge probablement jurassique moyen à supérieur (Bonijoly 1980). Une disposition en relais des filons a été observée dans l'Albigeois comme par exemple à Montroc et Saint-Jean de Jeanne alors que les autres filons du Massif Central montrent généralement une disposition parallèle comme pour la fluorine verte et violette de Voltennes (Saône-et-Loire) ou la Rochette (Puy-de-Dôme).

* Une chronologie géologique est donnée en annexe IV.



Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Figure 1 : Localisation des principaux districts à fluorine du Massif Central.

Le fluorine bleue constitue l'essentiel de la minéralisation des filons de l'Albigeois. Elle peut être soit massive (Montroc), soit rubanée (Le Burc) ; elle est souvent associée à la sidérite et la chalcopryrite. D'après Deloule et Bourrat (1982), la température d'homogénéisation des inclusions fluides primaires de la fluorine varie de 130° à 160°C : elle est donc très voisine de celle observée par Joseph (1974) et Yaman (1977) dans la formation à fluorine verte et violette (130° à 150°C) mais plus élevée que celle de la fluorine jaune à barytine (80° à 130°C, Joseph 1974, Yaman 1977, Jebrak 1978). La température d'homogénéisation d'une inclusion fluide est très proche de la température de cristallisation du minéral.

2. LE DISTRICT DE L'ALBIGEOIS (figures n° 2 et n° 3)

Le district à fluorine de l'Albigeois a fait l'objet de nombreuses études aussi bien géologiques que géochimiques (Nicolet 1963, Guillon 1963, Viallefond 1963, Soulié 1971, Delpont 1973, Deschomet 1978, Béziat 1973). Plus récemment, on peut citer les travaux de Vassal (1980), Couturier (1980), Hubert et al. (1982), Béziat et al. (1982), Deloule (1981), Deloule et Bourrat (1982), Blès et al. (1982).

2.1. La série stratigraphique

Le district est formé de terrains paléozoïques épimétamorphiques d'âge cambro-ordovicien. Ces terrains reposent dans le sud du district sur un socle formé d'orthogneiss (Montredon-Labessonnié) et sa couverture de micaschistes. Nous rappellerons brièvement les caractères principaux des différents termes de cette série (figure n° 4) :

- L'orthogneiss de Montredon-Labessonnié.

C'est un leucogranite très déformé à faciès grenu et fin. Il a été mis en place ou repris au cours de la déformation hercynienne.

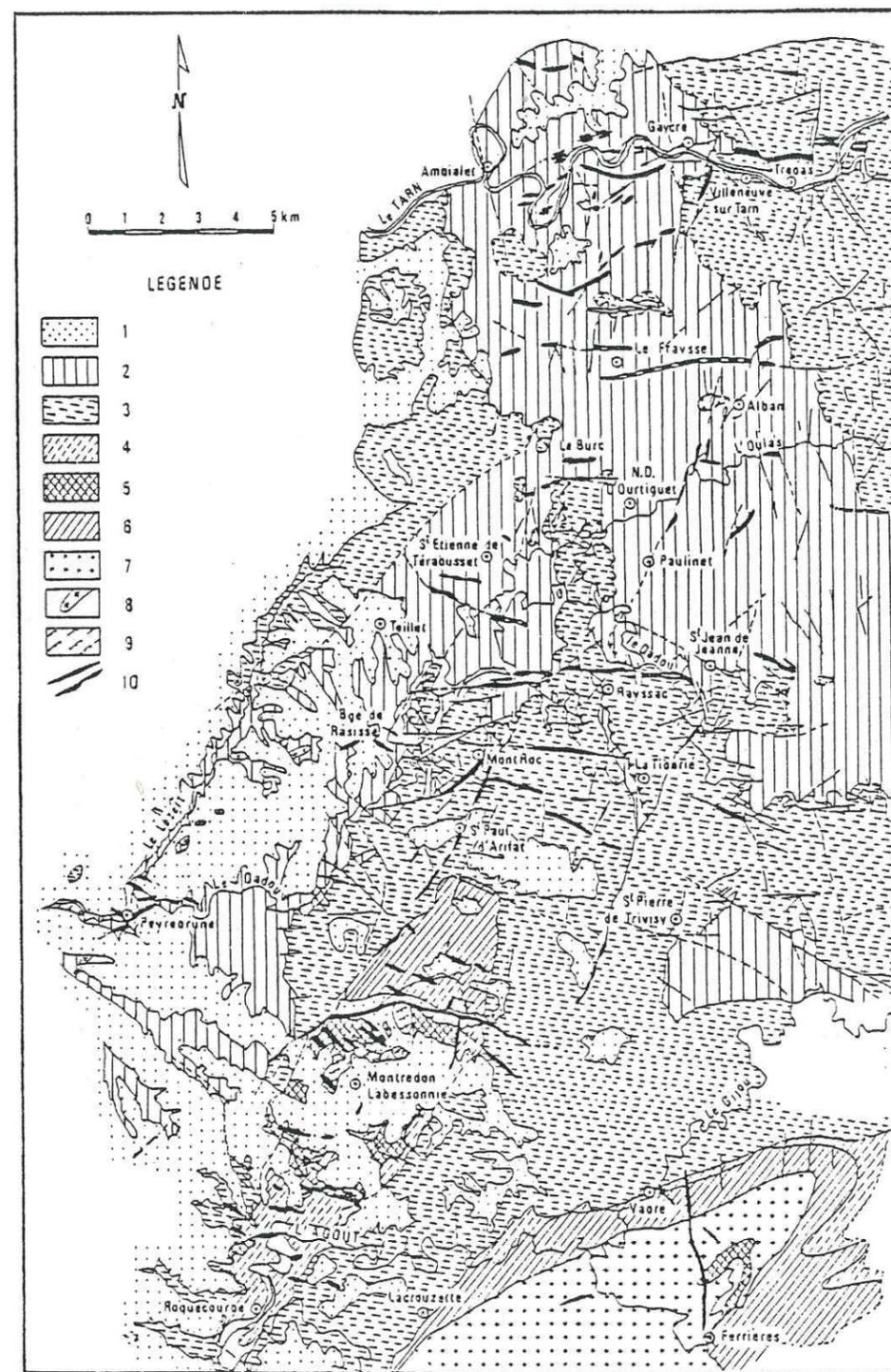


Figure 2 : Carte géologique de l'Albigeois entre Tarn et Sidobre (d'après Blès et al. 1982).

- 1- Argiles éocène
- 2- Schistes de l'Albigeois (ordovicien?)
- 3- Série verte (cambrien moyen à Trémadoc?)
- 4- Série noire (cambrien inférieur?)
- 5- Micaschistes de Montredon-Labessonnié
- 6- Schistes tachetés, schistes à andalousite et cornéennes (métamorphisme de contact)
- 7- Granite du Sidobre
- 8- Microgranites du type Peyrbrune
- 9- Orthogneiss de Montredon-Labessonnié
- 10- Filons indifférenciés

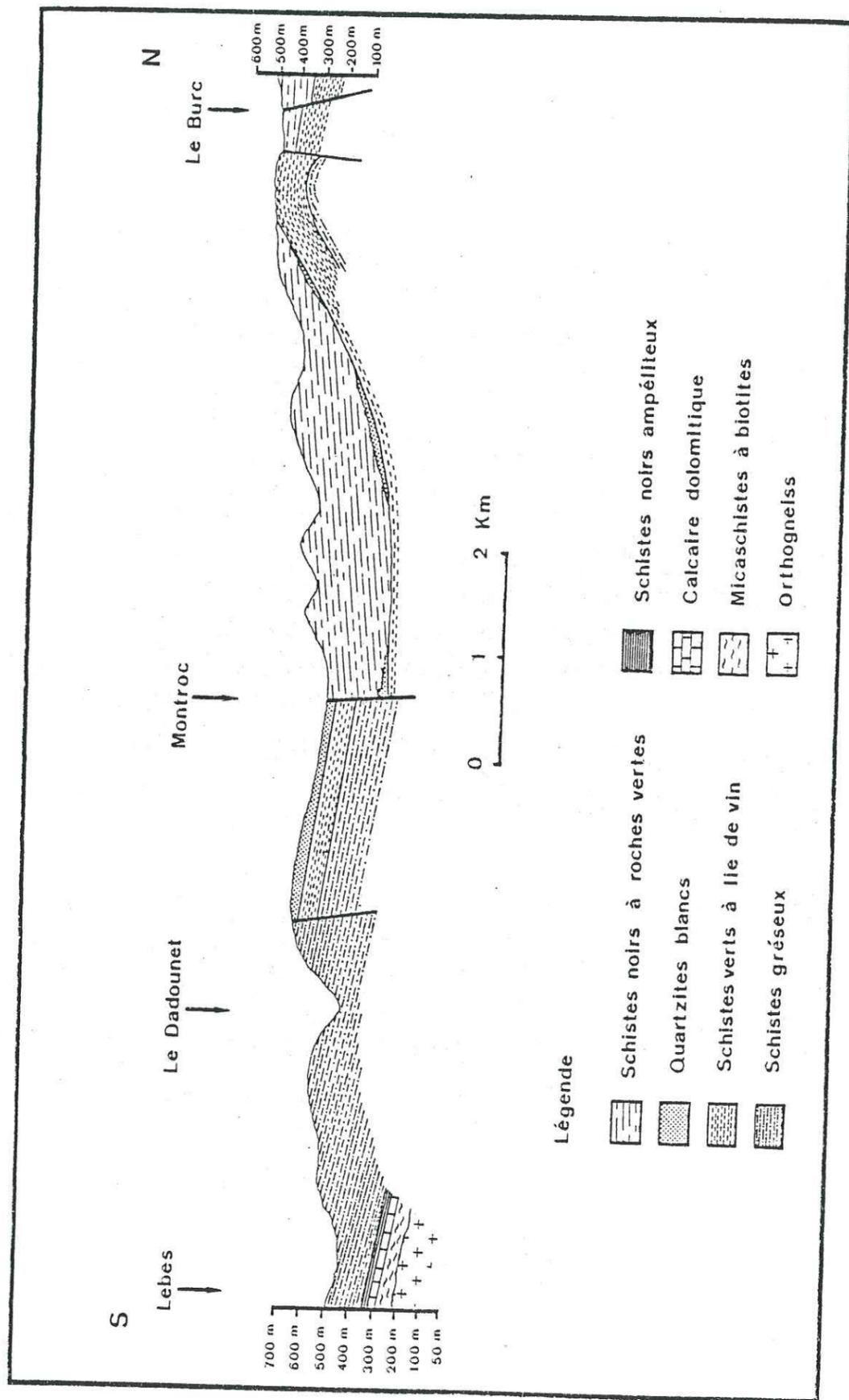


Figure 3 : Coupe géologique du district de l'Albigeois (d'après Vassal 1980).

- Les micaschistes.

Ils reposent en concordance sur l'orthogneiss, ils sont essentiellement constitués de quartz et de biotite.

- La série noire (ou schistes ampéliteux).

C'est un ensemble homogène composé de quartz et biotite à la base et muscovite au sommet. Cette série comporte à la partie supérieure un niveau à nodules phosphatés ainsi que des assises carbonatées.

- La série verte.

Elle est essentiellement schisto-gréseuse. Trois termes sont distingués :

une série schisto-gréseuse verdâtre à gris sombre ; on observe dans cette série quelques rares niveaux grésocarbonatés ou gréseux à éléments volcano-clastiques,

une série de schistes feuilletés, verte à lie-de-vin, entrecoupée de passées gréseuses grossières métriques à décimétriques, rigides et peu déformées, qui sont surtout développées vers le sommet,

un banc de quartzites blancs qui repose en continuité sur les schistes verts. Il constitue un repère lithologique dans la partie centrale du district.

- Les schistes noirs à roches vertes, ou schistes de l'Albigeois cristallin.

Ils se présentent comme des alternances de bancs pélitiques et de bancs grésopélitiques. Ces schistes montrent des intercalations de roches vertes associées à des tufs basiques et des bancs de blaviérites (tufs rhyodacitiques remaniés).

- L'éocène supérieur.

Il est constitué d'argiles rouges à graviers et à galets de quartz blanc et de schistes. Vers l'ouest, il recouvre en partie les différentes séries.

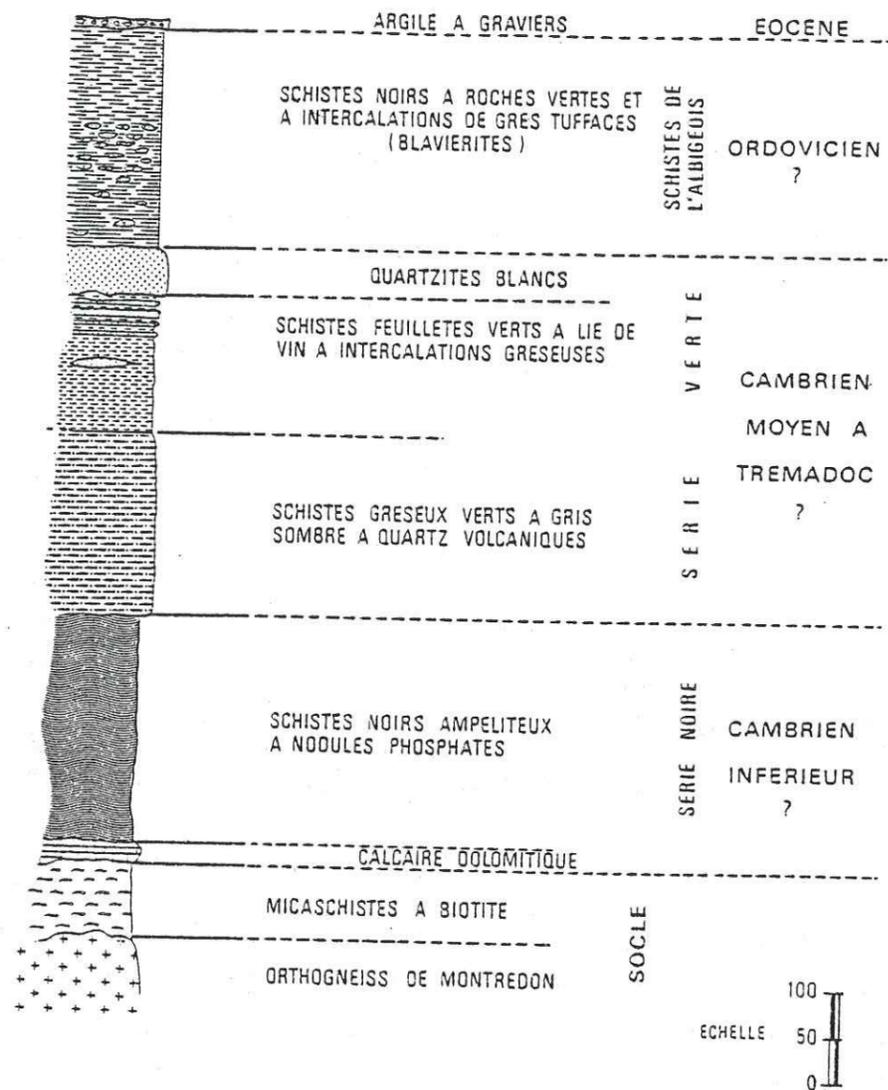


Figure 4 : Série lithostratigraphique de l'Albigeois (d'après Couturier 1980)

2.2. Tectonique et mise en place des filons de l'Albigeois

- La tectonique souple.

Le district à fluorine de l'Albigeois se rattache au domaine hercynien du sud du Massif Central. Les séries gréso-pélitiques ont été affectées par quatre phases de plissements hercyniennes.

Les deux premières correspondent à des déformations intenses par plis couchés et sont accompagnées par un métamorphisme de faible intensité (faciès "schistes verts"). Les deux dernières ont donné naissance à des plis dont le plan axial est de plus en plus redressé, de direction d'abord E-W à NW et ensuite N-S à NE-SW.

- La tectonique cassante.

Six phases principales de déformation cassante peuvent être distinguées (Blès et al. 1982) :

- . Une compression WNW-ESE, créant des failles EW et des failles NW-SE. C'est à la fin de cette compression que se sont mises en place les brèches tectoniques hypersiliceuses (BTH) ; elles se rencontrent surtout dans les failles EW et plus rarement dans les failles NW-SE.
- . Une distension NNE-SSW marquée par la présence de petites failles normales. L'ouverture des failles EW et WNW-ESE qui en est résultée a favorisé la mise en place des filons fluorés qui seraient d'âge autunien.
- . Une compression N-S qui a fait jouer à la fin de l'autunien les failles NNE-SSW en décrochement dextre et les failles NNE-SSW en décrochement senestre.
- . Quatre distensions principales se succèdent :
 - une distension NNE-SSW à NE-SW, saxonnienne,
 - une distension NNW-SSE, saxonnienne,
 - une distension E-W, liasique à jurassique moyen,
 - une distension NNE-SSW, jurassique supérieur.
- . Un ensemble de compressions NNW-SSE, N-S et NE-SW qui ont fait rejouer les fractures et autres discontinuités préexistantes en décrochements dextres et senestres ou en failles inverses suivant leur orientation ; cet ensemble semble correspondre aux contre-coups des phases pyrénéennes (éocène) et peut-être alpines (miocène).
- . Une distension NW-SE a fait rejouer certaines fractures et discontinuités en failles normales ; l'âge proposé pour cette phase est l'oligocène.

2.3. Métamorphisme et magmatisme hercyniens

Les terrains paléozoïques de l'Albigeois ont été affectés par un métamorphisme régional d'épizone (faciès "schistes verts").

Deux types de granite se rencontrent dans ces formations : le granite de Montredon-Labessonnié, les granites de Sidobre et de Peyrebrune. La présence de dykes de microgranite dans les plis axiaux des plis N-S montre qu'il y a eu des phénomènes tardi-magmatiques.

2.4. Conditions de dépôt et histoire des fluides hydrothermaux des filons de l'Albigeois

Les conditions de dépôt et l'histoire des solutions hydrothermales des gisements fluorés de l'Albigeois ont fait l'objet de plusieurs travaux. Les études de Deloule et Bourrat (1982) sur les inclusions fluides des fluorines de Montroc et du Burc et de Hubert et al. (1982) sur les courbes de distribution des lanthanides de plusieurs gisements du Tarn ont permis de préciser les processus hydrothermaux qui sont à l'origine des minéralisations fluorées du Tarn.

Il y aurait d'abord eu mise en solution des éléments (Ca et F, lanthanides, etc...) en profondeur dans un réservoir à 300°C à partir de microgranite leucocrate ou de la série noire à nodules phosphatés puis transport par des solutions très salines (environ 200 grammes de sel par kilogramme de solution), en milieu acide. Il y aurait ensuite eu dépôt par refroidissement vers 180°C sans mélange apparent avec les eaux superficielles.

2.5. Les différentes formations quartzeuses associées aux gisements de fluorine de l'Albigeois

Les deux principaux types de formations quartzeuses qui se trouvent associés aux gisements de fluorine de l'Albigeois sont :

Les brèches tectoniques hypersilicifiées (BTH),

Le quartz hâché.

Les B T H

Ce premier type de formation est antérieur au dépôt de la fluorine. Il est caractérisé par de puissantes structures quartzeuses à quartz massif et quartz en peigne ; on y observe parfois des sédiments intrafiloniens. C'est le cas de Montroc où elles sont constituées d'éléments de schistes noirs, verts et de grès quartzeux cimentés par du quartz massif et en peigne. De telles structures sont fréquentes dans l'Albigeois. Cependant ces formations peuvent être absentes ou présenter des développements très réduits comme c'est le cas au Burc.

Le quartz hâché

Ce deuxième type de formation correspond à une silicification postérieure au dépôt de la fluorine. La silicification débute par une cristallisation du quartz selon les directions de clivage de la fluorine, donnant ainsi une texture hâchée. Cette dernière formation est particulièrement importante à Montroc et à Trébas. Le dyke de Roquefo est constitué en majeure partie par du quartz hâché (Deschomet 1978).

CHAPITRE II

PRESENTATION DES GISEMENTS DE FLUORINE DE MONTROC ET DU BURC

ECHANTILLONNAGE

Les gisements de Montroc et du Burc représentent les deux plus importants gîtes fluorés de l'Albigeois ; la fluorine y est actuellement exploitée par la Société Générale de Recherches et d'Exploitations Minières (SOGEREM).

1. LE GISEMENT DE MONTROC

Il est situé dans le département du Tarn à 30 km au sud-est d'Albi (figure n° 2), en bordure du barrage de Rasisse sur la rive droite du Dadou. En raison de la mauvaise tenue de la série encaissante, Montroc est exploité en carrière. La production actuelle est de l'ordre de 40 000 tonnes de concentré par an.

1.1. Principaux caractères

Le gisement se présente sous la forme d'un filon de direction N 80° avec un pendage d'environ 70°N ; la puissance moyenne du filon est de 7 à 8 mètres, elle peut localement dépasser une quinzaine de mètres. Il est connu de manière continue sur une longueur de 1200 m et des sondages de reconnaissance ont permis de constater sa présence jusqu'à la profondeur de 300 m. Il est exploité sur 650 m et sur une hauteur moyenne d'environ 100 m. A l'ouest, le filon s'ennoie sous les schistes noirs. A l'est, la richesse en fluorine diminue tandis qu'augmente la teneur en quartz.

La minéralisation est constituée principalement par de la fluorine bleue massive associée à de la chalcopryrite et à de la sidérite. Le quartz hâché provenant de phénomènes de silicification postérieure au dépôt de la fluorine est fréquemment observé.

Une coupe nord-sud de la carrière de Montroc (figure n° 5) montre successivement :

- La série encaissante formée par les schistes noirs à roches vertes.
- Le filon minéralisé qui repose sur toute sa longueur contre une bande d'une dizaine de mètres de schistes noirs, elle-même appuyée contre un filon quartzeux (brèche tectonique hypersilicifiée).
- La série des schistes verts et lie-de-vin surmontée par une barre gréseuse.

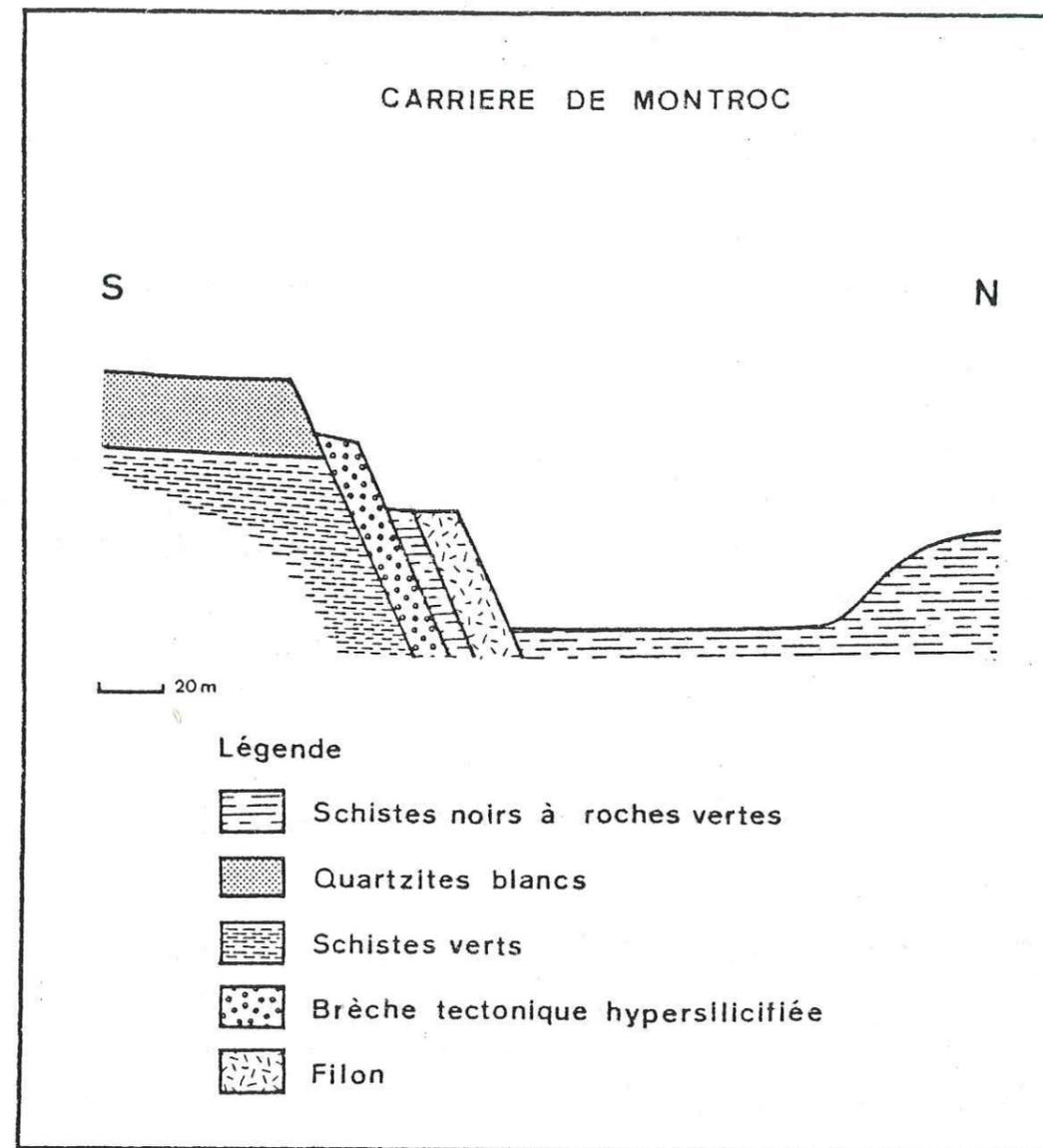


Figure 5 : Coupe de la carrière de Montroc.

1.2. Coupe étudiée, échantillonnage (figure n° 6)

Cette coupe a été levée et échantillonnée à l'extrémité est de la carrière de Montroc. La localisation des échantillons est indiquée dans la figure 6.

A ce niveau le filon minéralisé est large d'une douzaine de mètres. Schématiquement, on peut y distinguer du sud au nord quatre zones principales :

une zone métrique constituée de fluorine blanche à verdâtre et de quartz hâché,

une zone d'environ cinq mètres de puissance de fluorine bleu-verdâtre associée à du quartz,

une zone de quelques mètres formée d'alternances de fluorines friables jaunes et de lits de quartz mélangé à de la fluorine bleu-verdâtre,

la dernière zone est constituée de 2 à 3 mètres de fluorine sableuse bleu-verdâtre et le contact avec les schistes encaissants est très irrégulier.

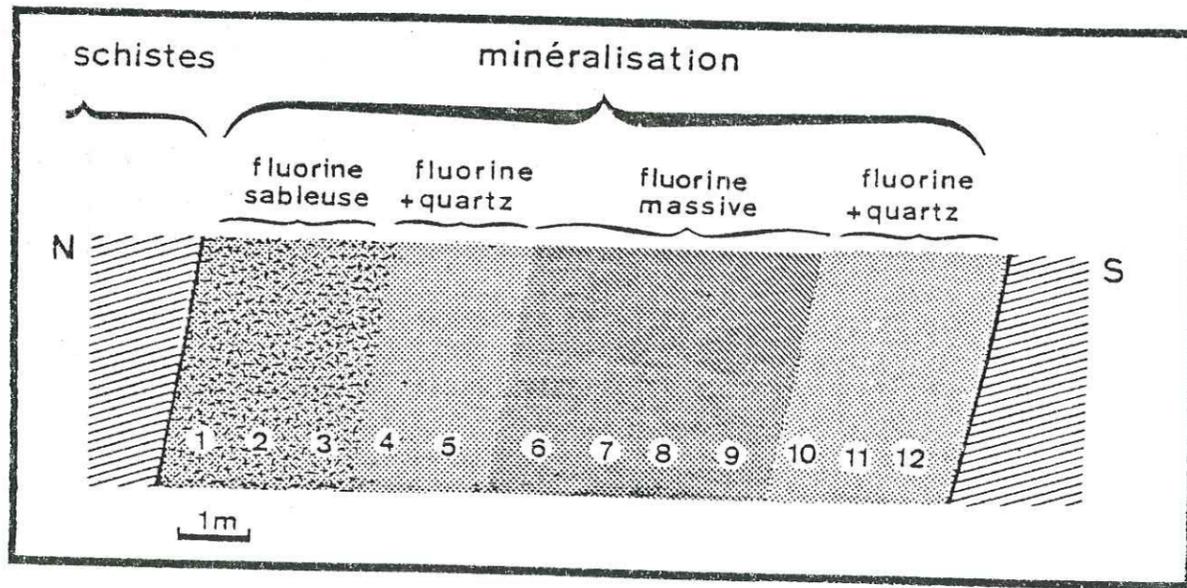


Figure 6 : Coupe du filon de Montroc (extrémité est). Localisation des échantillons (1 à 12).

2. LE GISEMENT DU BURC

Il se situe à 5 km au sud-ouest du village d'Alban, à quelques kilomètres au nord du gisement de Montroc (figure n° 2). L'exploitation s'effectue par travaux miniers souterrains. Depuis 1953, 250 000 tonnes de produit concentré en ont été extraites.

2.1. Caractères principaux

Le gisement du Burc se présente sous la forme d'un filon orienté N 110° avec un pendage moyen 70°N. Il s'étend d'une manière continue sur une longueur de 650 mètres ; la puissance de la minéralisation varie de 2 à 10 mètres. Les galeries d'exploitation s'étendent jusqu'à -170 m (figure n° 7).

Ce filon est plus complexe que le filon de Montroc. Il est en effet constitué de trois lentilles décalées les unes des autres par des failles (lentilles ouest, centrale et est). Il est encaissé dans la série des schistes noirs jusqu'au niveau -110 m et, au-delà, dans la série des schistes verts.

Comme à Montroc, la minéralisation est principalement constituée de fluorine bleue massive associée à de la sidérite et à de la chalcopryrite. Cependant, au Burc, la fluorine peut localement se présenter en dépôt rubané (lentille ouest).

Le filon présente une certaine symétrie de part et d'autre d'une brèche centrale ; cette brèche, constituée de fluorines antérieures emballées dans une fluorine jaune, est le témoin de mouvements de cisaillement postérieurs à la mise en place du filon.

La brèche tectonique hypersilicifiée (BTH) qui est observée à Montroc est absente au Burc.

2.2. Coupes étudiées, échantillonnage (figures n° 8 et n° 9)

Nous avons étudié et échantillonné de façon systématique quatre coupes localisées dans les lentilles ouest (niveau -135 et -170 m) et est (niveau -170 m) ; la lentille centrale n'était pas accessible durant notre séjour.

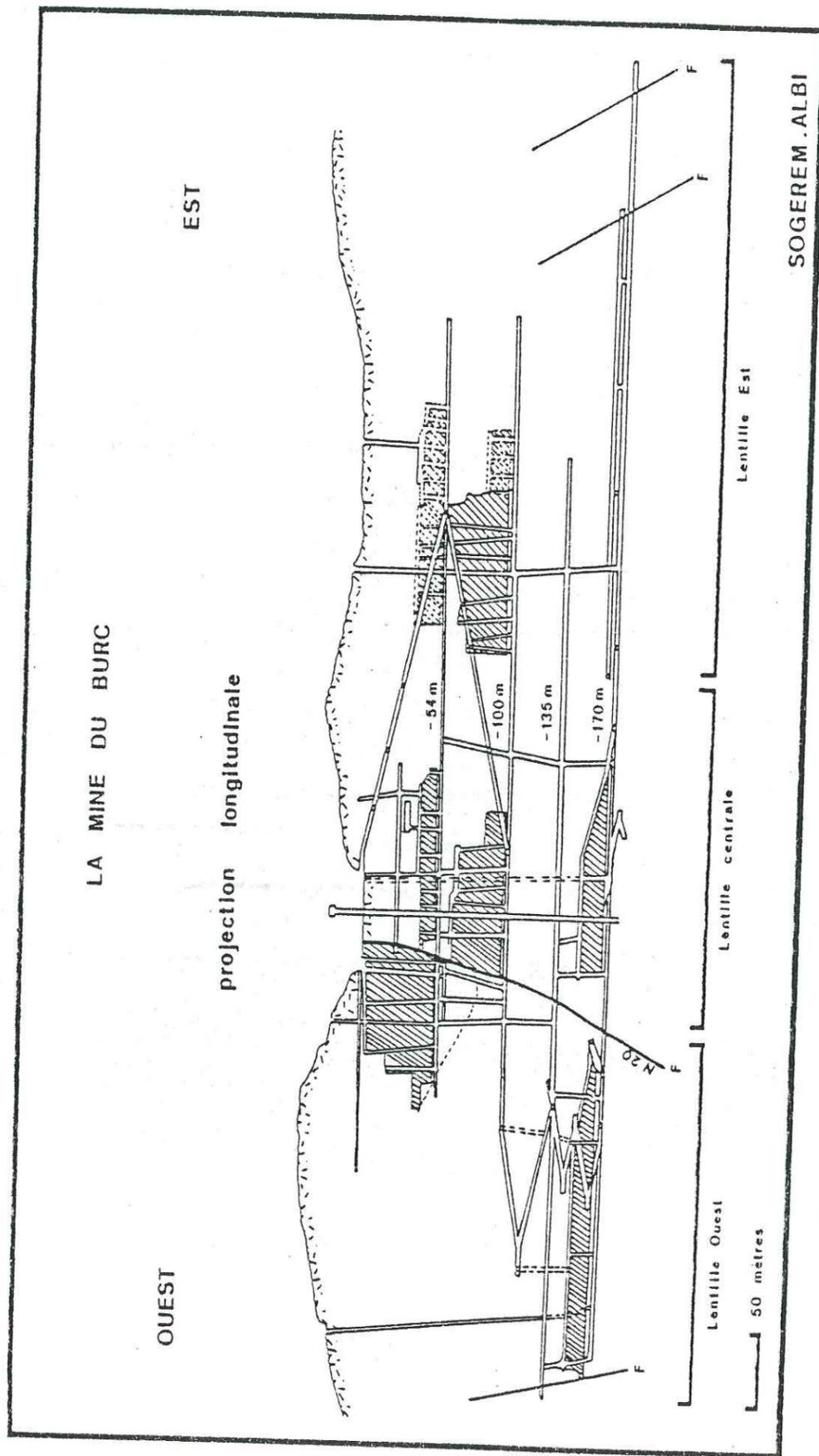
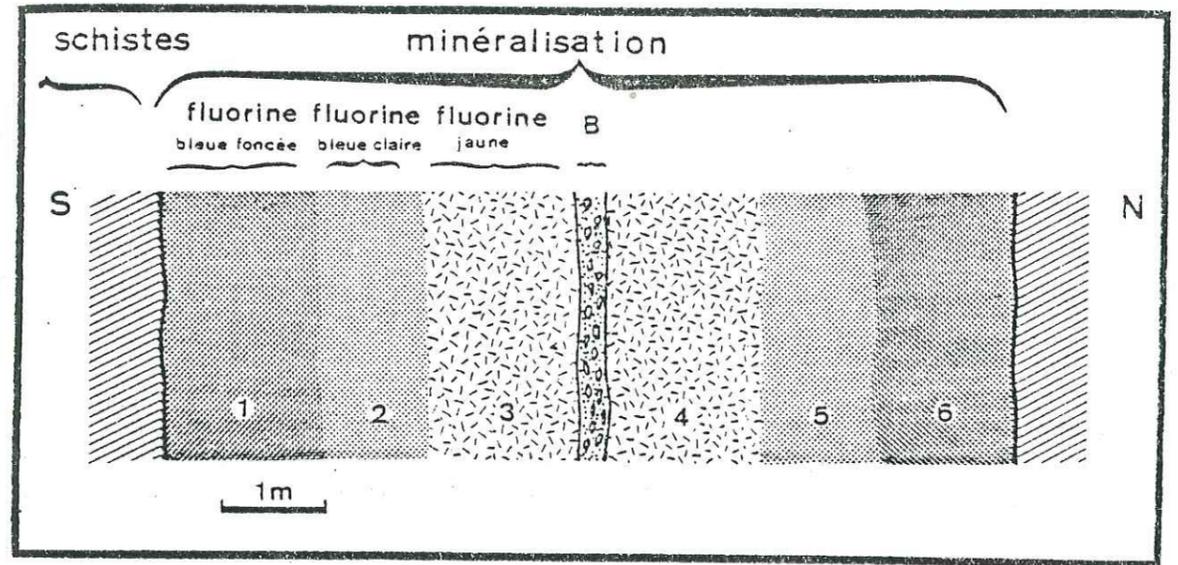
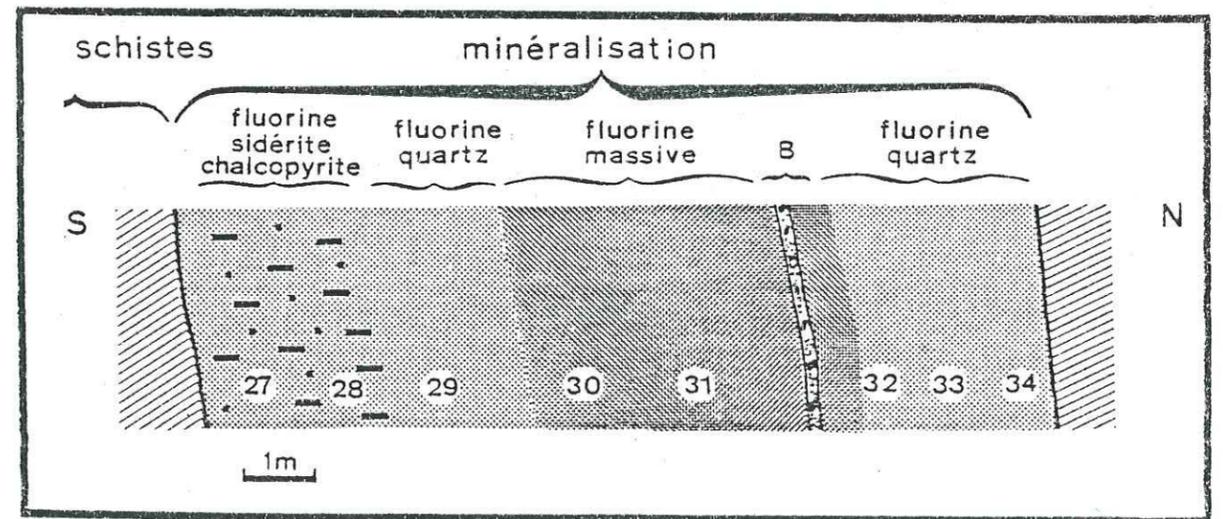


Figure 7 : Coupe de la mine du Burc.



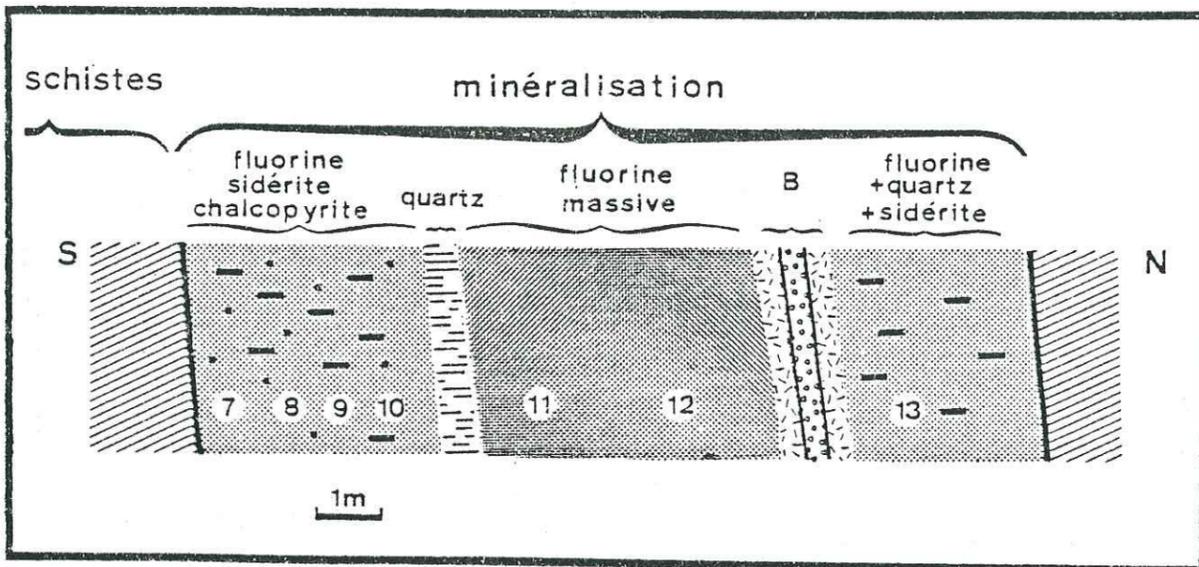
Coupe n° 1 : Lentille Ouest extrémité Ouest (niveau -170 mètres).

- sidérite
- chalcopyrite
- B brèche de faille

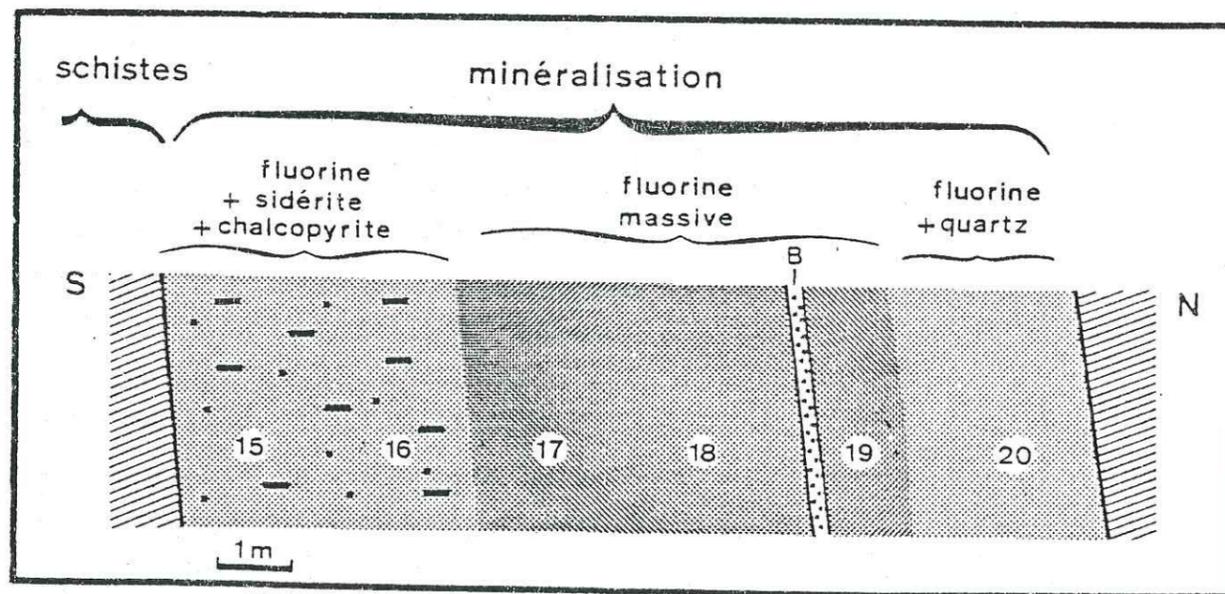


Coupe n° 2 : Lentille Ouest extrémité Ouest (niveau -135 mètres).

Figure 8 : Mine du Burc. Localisation des échantillons (1 à 6, 27 à 34).



Coupe n° 3 : Lentille Ouest extrémité Est (niveau - 170 mètres).



Coupe n° 4 : Lentille Est extrémité Est (niveau - 170 mètres).

- sidérite
- chalcoppyrite
- B brèche de faille

Figure 9 : Mine du Burc. Localisation des échantillons (7 à 13, 15 à 20).

On retrouve dans ces quatre coupes les principales caractéristiques du filon telles qu'elles ont été décrites par plusieurs auteurs (Deloule 1981 ; Vassal 1980).

Des épontes à la brèche centrale on observe successivement :

- une formation à quartz, sidérose, fluorine et parfois chalcoppyrite,
- une formation à fluorine massive souvent bleue mais pouvant être blanche ou violette,
- une formation à fluorine jaune recouvrant les bords de la microbrèche.

CHAPITRE III

ETUDE DES LANTHANIDES DANS LES FLUORINES DE L'ALBIGEOIS

Le chapitre comporte deux parties. La première partie, qui reproduit un article à paraître dans "Physics and Chemistry of Minerals", porte sur le gadolinium, l'euporium et le cérium. La seconde partie, pour l'essentiel, fournit des résultats complémentaires pour l'euporium et le cérium et présente une étude du néodyme et de l'ytterbium.

- PREMIERE PARTIE -

Etude des impuretés Gd, Ce et Eu dans les
gisements de fluorine par résonance paramagnétique
électronique et par activation neutronique

ETUDES DES IMPURETES Gd, Ce et Eu DANS LES GISEMENTS DE FLUORINE
PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ET ANALYSE PAR
ACTIVATION NEUTRONIQUE

A. MEARY¹, D. GALLAND, B. CHATAGNON² and J. DIEBOLT³

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
DRF - G/Section de Résonance Magnétique
85 X - 38041 Grenoble Cedex, France.

¹ Institut Dolomieu de Géologie et de Minéralogie
rue Maurice Gignoux, 38031 Grenoble

² Centre de Recherches sur la Géologie de l'Uranium
BP 23, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy

³ Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
DCAEA/Laboratoire Central d'Analyse et de Contrôle

RESUME

Dans le but de préciser les conditions de formation des gisements de fluorine, des analyses sur les terres rares ont été effectuées sur un grand nombre d'échantillons provenant de coupes transversales de filons hydrothermaux de basse température ($\approx 180^\circ$). Deux techniques complémentaires ont été utilisées : la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) et l'Analyse par Activation Neutronique (AAN). Les analyses montrent que dans nos échantillons les concentrations en Gd^{3+} mesurées par R.P.E. sont sensiblement égales aux concentrations totales en Gd mesurées par activation neutronique ; d'autre part nous observons que les rapports des concentrations de spins aux concentrations totales $[Eu^{2+}] / [Eu_{total}]$ et $[Ce^{3+}-F_i^-] / [Ce_{total}]$ varient beaucoup d'un filon à l'autre et à l'intérieur d'un même filon. Le premier résultat semble indiquer que les lanthanides présents dans les échantillons sont principalement localisés dans la matrice cristalline et que la formation d'amas d'ions lanthanides n'est pas décelable. Les variations de l'euprium sont attribuées à des changements d'état de charge et celles du cérium à des changements de symétrie.

1. INTRODUCTION

Les géochimistes (Grappin *et al.* 1979 ; Marchand *et al.* 1976 ; Marchand 1976 , Brätter 1972) ont démontré que l'étude des terres rares dans certains minéraux comme la fluorine permettait de caractériser les solutions hydrothermales qui sont à l'origine de la minéralisation.

L'utilisation combinée de la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) et de l'Analyse par Activation Neutronique (AAN) permet d'affiner cette caractérisation (Chatagnon 1981). En effet, par R.P.E. il est possible de mesurer la concentration de la terre rare piégée dans l'état de charge et de symétrie caractéristique du centre observé. L'analyse par activation neutronique permet de déceler la présence de la terre rare piégée sous une autre forme ; elle peut en effet se trouver dans une partie non cristalline de l'échantillon (microfracture, inclusion fluide par exemple) ; elle peut se trouver dans le cristal mais dans des états non observables par R.P.E. (états oxydés ou réduits, états de symétrie non observables par R.P.E.).

L'étude qui fait l'objet de ce travail a porté sur un éventail assez large d'échantillons. Ils ont été prélevés à travers cinq coupes transversales de filons appartenant à deux mines du district fluoré du Tarn (mine du Burc et de Montroc) ; deux coupes seulement seront présentées. Nous discuterons les résultats obtenus pour trois lanthanides : Gd, Eu, Ce.

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. La R.P.E.

2.1.1. Rappels

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) (Abragam et Bleaney 1970) est une méthode spectroscopique généralement à fréquence fixe et à champ magnétique appliqué variable.

Cette technique permet d'identifier la structure et la nature chimique de défauts ponctuels dans les solides ou liquides, en mesurant l'intensité du champ magnétique pour laquelle une absorption résonnante est observée ainsi que la fréquence d'excitation correspondante. Cette absorption est généralement caractérisée par un paramètre appelé le facteur g qui est défini par l'expression suivante :

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H}$$

h = constante de Plank

ν = fréquence d'observation

μ_B = magnéton de Bohr

H = champ magnétique pour lequel on obtient la résonance

Un spectre R.P.E. peut être observé dans des substances possédant un spin et donc un moment magnétique (centre paramagnétique). Ces centres peuvent être dus à des ions de transition (ions du groupe du fer à couche 3d incomplète et du groupe des lanthanides à couche 4f incomplète) et à divers types de défauts de réseau (impuretés substitutionnelles, interstitiels, lacunes) ayant piégé un spin (électron ou trou).

La R.P.E. apporte des informations sur la structure des centres, sur l'état de charge de l'ion paramagnétique et sur sa concentration dans le cristal.

2.1.2. Présentation de l'appareillage

Les mesures ont été faites sur un spectromètre Varian E112 opérant en bande X (9 GHz) et pourvu d'un système cryogénique qui permet de faire varier la température de l'échantillon entre 4 K (température de l'hélium liquide) et 300 K.

L'échantillon est placé dans une double cavité résonnante, ce qui permet d'introduire dans cette même cavité un échantillon de référence (le pitch Varian) dont le nombre de centres est connu ; nous pouvons alors comparer l'intensité de la raie à celle du pitch Varian.

2.1.3. Conditions d'observation des différents centres

Les spectres du Gd³⁺ et de l'Eu²⁺ sont observés à température ambiante (ainsi que celui de l'échantillon de référence) . Pour le Ce³⁺-F_i⁻ il a été nécessaire de travailler à des températures plus basses (26 K) ; cette température est mesurée par un thermocouple Or, Fer, Chromel, la référence étant l'hélium liquide (4,2 K). Les puissances hyperfréquence ont été choisies de façon à éviter tout effet de saturation.

2.1.4. Taille et orientation des cristaux

Les échantillons étudiés proviennent de monocristaux de fluorine ; ils sont taillés sous formes de bâtonnets (2x2x10) mm³ suffisamment petits pour que les effets d'inhomogénéité du champ hyperfréquence soient négligeables.

L'échantillon est placé sur un porte-échantillon muni d'un goniomètre ; il est orienté de façon telle que le champ magnétique puisse passer par les trois orientations particulières [110], [111] et [100] lorsque l'on fait tourner le porte-échantillon. Pour chaque type d'ions nous avons choisi l'orientation la plus favorable à la sélection d'une raie se prêtant bien à la mesure du nombre de spins.

2.1.5. Calcul du nombre de spins

La méthode de mesure du nombre de spins utilisée dans ce travail n'est pas fondée sur la technique de la double intégration ; en effet la complexité des spectres et dans certains cas les faibles intensités du signal R.P.E. auraient rendu cette technique difficilement applicable.

Le nombre de spins présents dans un échantillon peut être évalué grâce à l'expression suivante :

$$N = N_0 \frac{KL^2I}{K_0L_0^2I_0}$$

- N = nombre de spins dans l'échantillon
- I = intensité de la raie de résonance mesurée sur le spectre
- L = largeur (mesurée entre deux pics)
- K = facteur de proportionnalité

Les grandeurs d'indice zéro caractérisent un échantillon de référence placé dans la même cavité résonnante (double cavité), nous avons utilisé un échantillon Varian (strong pitch) caractérisé par les valeurs suivantes (documentation Varian) :

$$N_0 = 3.10^{15} \text{ à } \pm 25 \%$$

$$L_0 = 1,7 \text{ Gauss}$$

$$K_0 = 2,73 \text{ (facteur de forme ; les autres contributions que nous introduisons plus loin, sont prises ici égales à 1).}$$

La mesure du nombre de spins se ramène donc à la mesure de I/I_0 et L .

Dans l'expression de N c'est le facteur K qui est la grandeur la plus délicate à évaluer. En effet, un grand nombre de phénomènes physiques agissent sur l'intensité des différentes raies du spectre et en particulier sur la raie que nous utilisons pour faire la mesure et ceci est d'autant plus vrai que nous avons affaire à des ions dont les propriétés sont compliquées. En effet, les ions des terres rares sont caractérisés soit par des valeurs de spin élevées ($S = 7/2$ pour Gd^{3+} et Eu^{2+}), soit par des contributions orbitales importantes ($Ce^{3+} - F_1^-$).

Pour chaque type d'ions une analyse détaillée du spectre de R.P.E. et une caractérisation précise de la forme de la raie de mesure nous ont permis d'évaluer le facteur K . Il fait intervenir plusieurs phénomènes et apparaît donc comme le produit de plusieurs contributions :

- effet dû à la température
- effet isotopique
- effet de structure hyperfine
- effet de basse symétrie
- effet dû aux probabilités de transition
- facteur de forme de la raie.

Les détails du calcul de K sont décrits dans l'appendice.

Le tableau 1 résume le calcul du coefficient K pour les différentes raies de mesure que nous avons utilisées.

	température K1	effet isotopique K2	structure hyperfine K3	anisotropie K4	probabilités de transition K5	facteur de forme K6	K résultant
Gaussienne	1	1	1	1	1	0,52	0,52
Lorentzienne	1	1	1	1	1	1,81	1,81
Pitch Varian	1	1	1	1	1	2,73	2,73
Gd^{3+}	1	1,43	1	1	0,25	1,1	0,39
Eu^{2+}	1	2,1	6	1	0,25	0,78	2,45
Yb^{3+}	0,088	1,44	1	1	0,58	0,52	0,038
$Ce^{3+} - F^-$	0,088	1	1	3	1,43	0,86	0,32
$Nd^{3+} - F^-$	0,067	1,25	1	1,5	0,246	1,3	0,04

Tableau 1 : Contribution des différents paramètres physiques dans le calcul de K .

L'incertitude sur la valeur absolue du nombre de spins mesurée par R.P.E. est importante, ne serait-ce que par le fait que le nombre de spins dans l'échantillon de référence n'est connu qu'à 25 % près. Cependant, cette erreur ainsi que celle faite dans l'évaluation du coefficient K sont des erreurs systématiques qui agissent de la même façon pour l'ensemble des échantillons et qui par conséquent ne déforment pas les représentations graphiques obtenues.

2.2. L'analyse par activation neutronique

L'analyse par radioactivation a été choisie car sa sensibilité est excellente pour l'analyse des terres rares. De plus elle est non destructive, ce qui permet de refaire un dosage et de contrôler un résultat.

Les échantillons étudiés ainsi que des échantillons-témoin sont irradiés simultanément ; les témoins sont des échantillons dans lesquels on a introduit en quantité connue les éléments que l'on se propose de doser. L'irradiation est faite par pneumatique dans le Réacteur à Haut Flux de Grenoble, dans un flux thermique très homogène (inhomogénéité < 2 %) et très intense (2.10^{14} neutrons thermiques $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$).

Lorsque l'on place un échantillon dans un flux de neutrons des radioéléments sont formés. La radioactivité de ceux-ci est proportionnelle à leur masse présente. Cette technique analytique utilise des phénomènes liés au noyau : la forme chimique des éléments ou les valences n'interviennent pas. Les radioéléments de l'échantillon sont identifiés grâce aux spectres du rayonnement γ émis et à leur période radioactive. L'analyse quantitative se fera par comparaison de l'activité de l'échantillon et du témoin. Les mesures d'activité sont faites sur un ensemble de spectrométrie gamma, comprenant un détecteur Ge (Li) de 50 cm^3 présentant une résolution de 2.2 Kev et un rapport pic/Compton de 40 (raie à 1332 KeV du Co^{60}) et un détecteur multicanaux (IN90, 4096 canaux). Ce mini-calculateur fournit pour chaque comptage, outre les activités dans chaque photopic, la position exacte des pics photoélectriques, la résolution et la précision du comptage.

Terres rares	Radioéléments mesurés	Périodes	Pics photoélectriques utilisés	
La	140 La	40,2 h	328	1595
Ce	141 Ce	32,5 j	145	
Nd	147 Nd	11,1 j	531	
Sm	153 Sm	47,0 h	103	
Eu	152 Eu	12,2 a	778	964
Gd	159 Gd	18,0 h	363	
Tb	160 Tb	72,1 j	298	
Ho	166 Ho	27,0 h	80	1378
Yb	175 Yb	4,2 j	282	396
Lu	177 Lu	6,8 j	208	

Tableau 2 : Les différents pics photoélectriques utilisés pour les mesures.

Un certain nombre de pics photoélectriques ont été sélectionnés pour chacune des terres rares afin de minimiser les effets d'interférences entre les raies (tableau 2).

Dans toutes les analyses nous avons adopté des temps de comptage suffisants pour réduire les erreurs dues à la statistique.

3. STRUCTURE DES PRINCIPAUX DEFAUTS PONCTUELS ASSOCIES AUX LANTHANIDES

Dans la majorité des fluorines naturelles, les lanthanides se substituent à Ca^{2+} (Hayes 1974) ; l'état de charge est généralement Ln^{3+} ; un défaut compensateur de charge assure la neutralité électrique. Si ce défaut compensateur est loinde Ln^{3+} , celui-ci est alors en site cubique, dans le cas contraire on obtient un complexe de symétrie plus basse, le plus abondant de ces complexes est le défaut tétragonal $\text{Ln}^{3+}-\text{F}_1^-$ où F_1^- est un ion fluor en site interstitiel premier voisin.

Les centres paramagnétiques présents dans les fluorines naturelles sont les suivants (Chatagnon et Galland 1982) :

- Gd^{3+} cubique (Low 1958), $\text{Gd}^{3+}-\text{F}_1^-$ (Sierro et Lacroix 1960), $\text{Gd}^{3+}-\text{Na}^+$ (Bisvank et den Hartog 1977) ; ces centres sont caractérisés par un spin $S = 7/2$.

- L'euporium a été observé en site cubique (Horai 1964), la valeur du spin est $S = 7/2$. Deux isotopes sont connus ; Eu^{153} (52 %) et Eu^{151} (48 %). Ils présentent tous deux un spin nucléaire $I = 5/2$. Le spectre est donc constitué de nombreuses raies de structure hyperfine. L'état oxydé Eu^{3+} n'est pas paramagnétique. Le centre tétragonal $\text{Eu}^{2+}-\text{F}_1^-$ n'a jamais été décrit.

- Dvir et Low (1960) ont observé des raies de R.P.E. très larges, anisotropes et ils les ont attribuées au Ce^{3+} cubique ; malheureusement cette observation n'a jamais été confirmée depuis, malgré des tentatives dans ce sens. La difficulté d'observer cet ion est peut-être due au fait que son niveau fondamental est un Γ_8 et qu'un tel niveau est parfois difficile à observer pour des raisons de largeur de raie, cependant ce défaut a été étudié par absorption optique (Struck et Hertzfeld 1965).

Le fait que nous n'observons pas ce centre par R.P.E. n'exclut donc pas la possibilité de sa présence dans nos échantillons.

Le $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_1^-$ a été observé par Baker *et al.* (1968).

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

4.1. Etude de l'introduction des terres rares dans la fluorine

L'analyse par activation neutronique est une méthode nous permettant d'avoir accès à la teneur totale de l'échantillon en un certain lanthanide Ln. A priori, ce lanthanide peut être dilué dans la matrice cristalline mais peut aussi être localisé dans des microfractures et des inclusions fluides du cristal. La teneur totale est la somme des trois teneurs partielles correspondantes.

Dans le cas où la concentration en lanthanides piégés dans les microfractures ou les inclusions fluides est négligeable par rapport à celle diluée dans le cristal on peut écrire :

$$[Ln_{total}] = [Ln]$$

Nous montrons maintenant que pour l'ion gadolinium nous avons effectivement une égalité de ce type.

Dans nos échantillons nous n'observons pas le centre tétragonal $Gd^{3+}-F_i^-$; nous notons toutefois la présence du $Gd^{3+}-Na^+$ mais en quantité faible. Nous avons donc limité nos mesures du nombre de spins au Gd^{3+} cubique, elles ont été effectuées sur la raie centrale du Gd^{3+} (transition $+ \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) pour $Ho // [111]$ (figure n° 10).

La figure 11 représente les concentrations en Gd^{3+} mesurées par R.P.E. en fonction des concentrations totales en gadolinium données par l'analyse par activation neutronique : les points expérimentaux s'écartent peu d'une droite passant par l'origine et de pente proche de l'unité. Ce qui se traduit par la relation :

$$[Gd_T] = [Gd^{3+}] = [Gd]$$

On peut donc en conclure que dans le cas des 44 échantillons de fluorine étudiés le gadolinium entre exclusivement dans l'état de charge trivalent, et que d'autre part, il se trouve dilué dans le réseau cristallin de la fluorine en substitution du calcium.

En raison des propriétés physico-chimiques très proches des lanthanides dans la fluorine (Marchand 1976) on peut étendre ce dernier résultat à l'ensemble des lanthanides. Il semble raisonnable de faire les hypothèses suivantes.

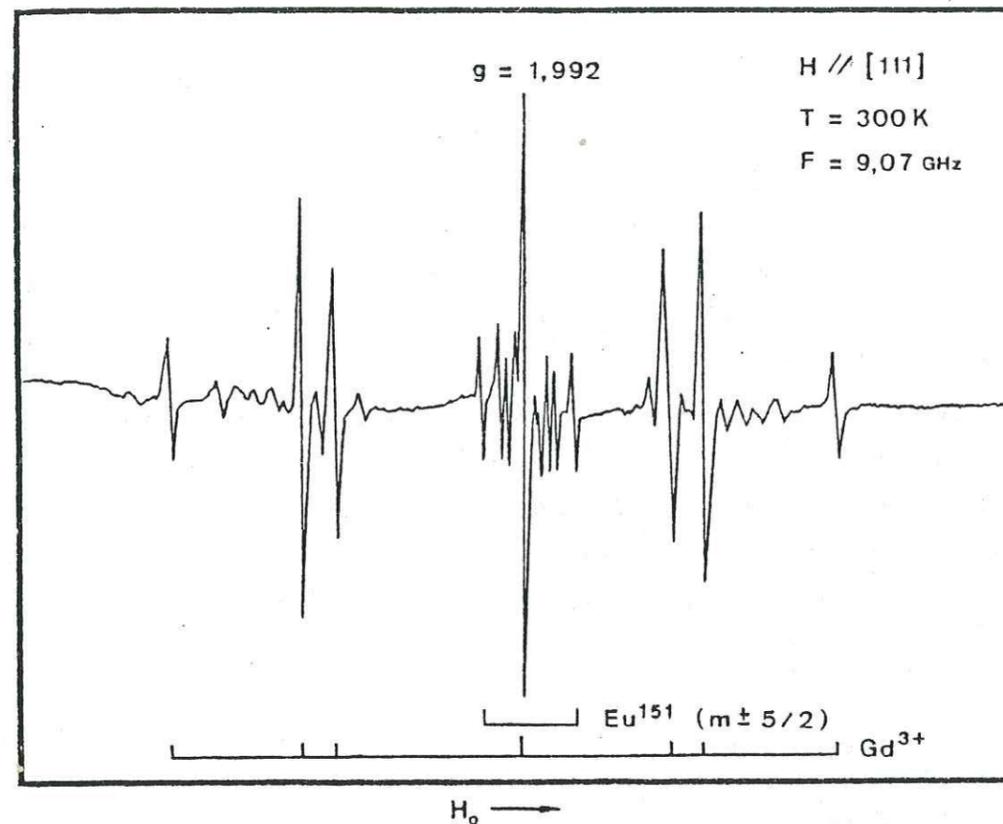


Figure 10 : Spectre de R.P.E. des centres Gd^{3+} et Eu^{2+} (symétrie cubique).

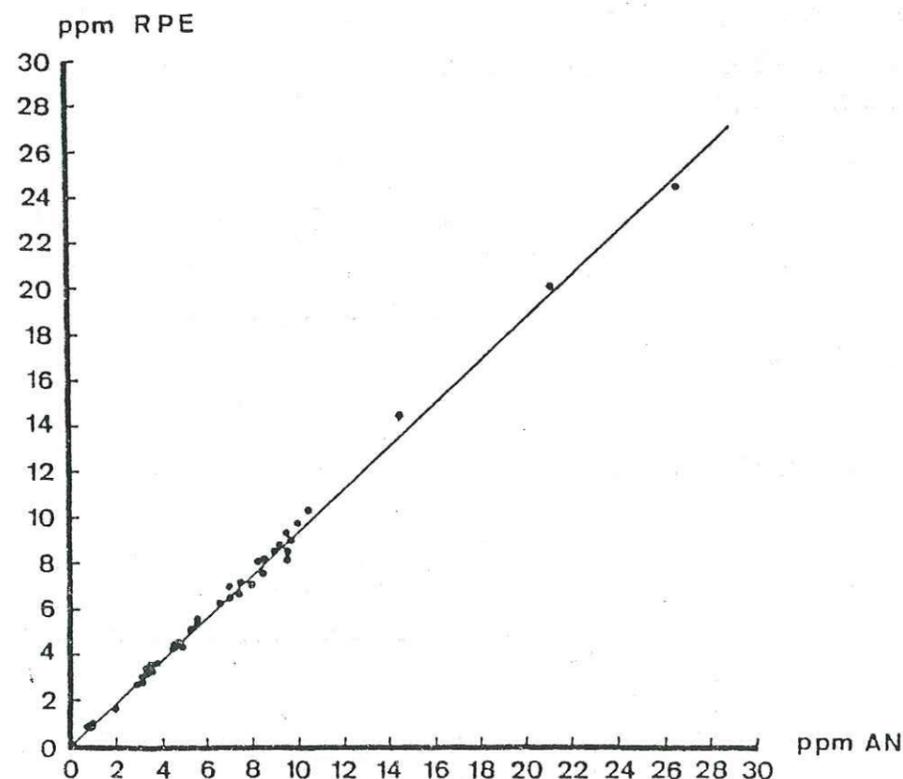


Figure 11 : Concentration en Gd^{3+} mesurée par R.P.E. en fonction des concentrations totales données par l'analyse par activation neutronique.

Les lanthanides sont essentiellement localisés dans le cristal en substitution de Ca^{2+} , formant ainsi des défauts ponctuels simples. La contribution des microfractures et des inclusions fluides au piégeage des terres rares paraît secondaire ; nous considérerons également comme négligeable la contribution de défauts plus complexes, ou d'amas d'ions lanthanides (Hamers *et al.* 1982) et la formation de centres photochromiques créés par une irradiation naturelle (Wagner *et al.* 1971).

Cependant le comportement des lanthanides lors de processus tels que l'oxydation, la réduction, l'association avec un défaut compensateur dépend étroitement des lanthanides considérés. D'autre part, ces phénomènes apparaissent comme très sensibles aux conditions de formation du cristal, c'est ce qui résulte des résultats que nous avons obtenus sur l'euporium et le cérium et que nous présentons maintenant.

4.2. Etude de l'euporium et du cérium dans les fluorines des mines du Burc et de Montroc

Les mines du Burc et de Montroc font partie de l'important district à fluorine du Tarn (Sud Ouest du Massif Central, fig. 12). Actuellement ces deux gisements sont exploités essentiellement pour la fluorine par la Société Générale de Recherches et d'Exploitations Minières (SOGEREM).

Parmi les différents filons de fluorine que nous avons étudiés nous décrivons plus particulièrement deux coupes transversales. La première (figure 13) provient d'un filon de la mine du Burc, la deuxième (figure 14) a été faite à Montroc.

- L' Eu^{2+} :

La comparaison du nombre de spins Eu^{2+} et de la concentration totale en Eu met en évidence un important déficit en spins dans nos échantillons.

$$[Eu^{2+}] / [Eu_{total}] < 10 \%$$

Nous attribuons ce déficit en spins à la présence de l'état oxydé Eu^{3+} ; cet état de charge serait donc majoritaire dans ces échantillons. Quelques échantillons cependant présentent un faible déficit en europium divalent, c'est le cas des échantillons 5 et 12 de Montroc, 10 et 13 du Burc.

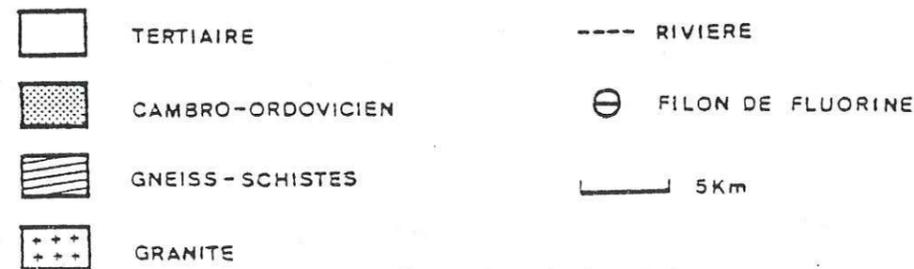
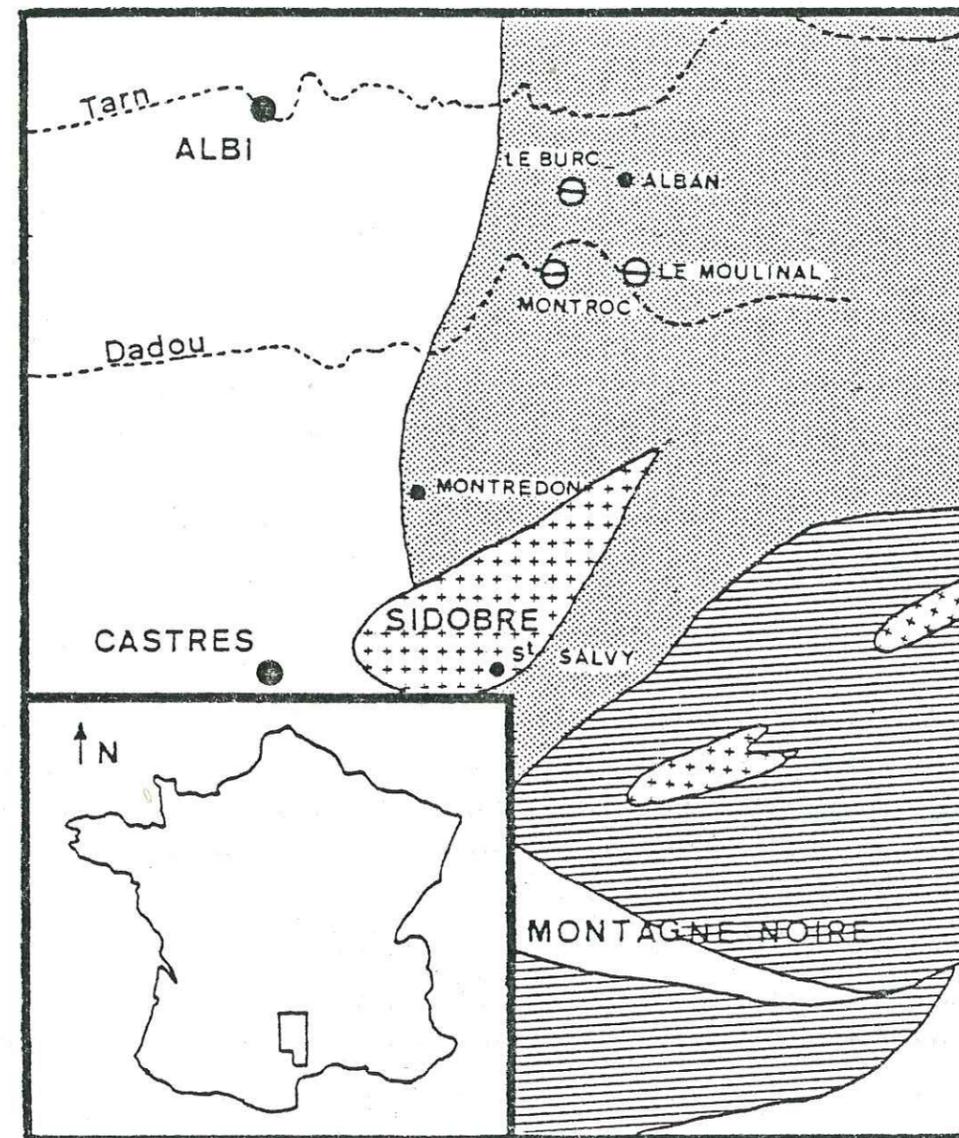


Figure 12 : Situation géographique et géologie du district fluoré du Tarn.

La mesure du nombre de spins a été faite sur les satellites hyperfins extrêmes de la transition électronique centrale (Eu^{151} : satellites $m = \pm 5/2$) figure 10.

- Le $\text{Ce}^{3+}\text{-F}_i^-$:

Nous observons généralement un important déficit en spins, déficit que nous attribuons à la présence de l'espèce Ce^{3+} cubique :

$$[\text{Ce}^{3+}\text{-F}_i^-] / [\text{Ce}_{\text{total}}] < 20 \%$$

quelques échantillons ici encore présentent un faible déficit en spins $\text{Ce}^{3+}\text{-F}_i^-$; tels sont les échantillons 5, 6, 7, 8, 12 de Montroc, 10 et 13 du Burc.

4.3. Discussion

- L'euporium

Il est raisonnable d'attribuer le déficit en spins Eu^{2+} à la présence de la forme oxydée Eu^{3+} ; en effet, l'état trivalent est prépondérant pour la plupart des lanthanides dans la fluorine. C'est plutôt la raison physique de la réduction à l'état Eu^{2+} qui est incertaine : elle peut être attribuée à des équilibres thermodynamiques (oxydo-réduction) mais également à des effets d'irradiation naturelle. Cependant, la première hypothèse nous semble la plus probable pour deux raisons. Tout d'abord, les filons étudiés sont localisés dans une région ne présentant aucune radioactivité naturelle anormale.

D'autre part, quatre échantillons (5 et 12 de Montroc, 10 et 13 du Burc) présentent une anomalie négative en europium total et une telle anomalie est généralement attribuée à des conditions réductrices lors de la cristallisation de la fluorine (Marchand *et al.* 1976) ; or nous constatons que ces quatre échantillons sont également caractérisés par un faible déficit en Eu^{2+} .

- Le cérium

Le déficit en spins $\text{Ce}^{3+}\text{-F}_i^-$ est attribué à la présence du Ce^{3+} cubique.

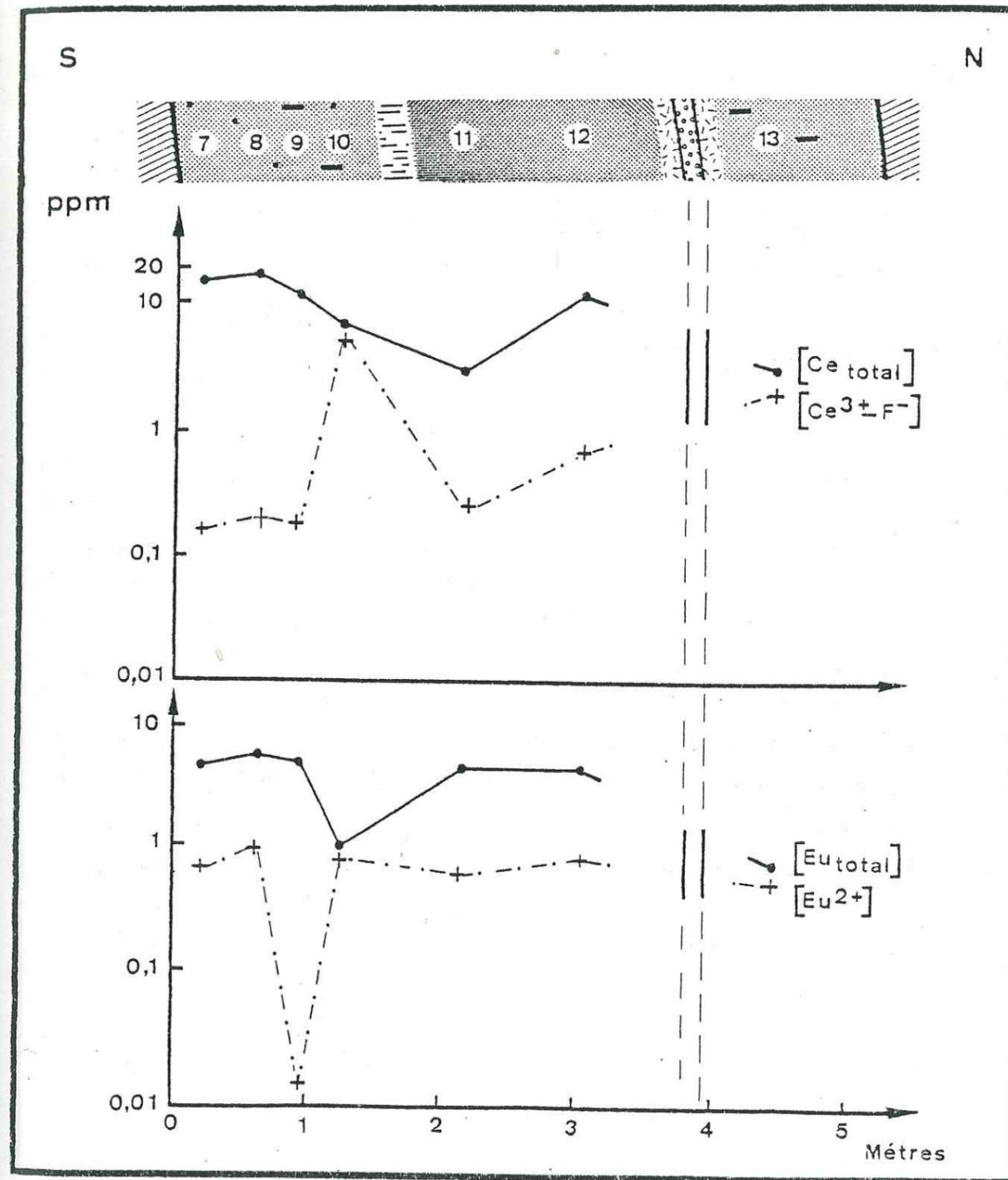


Figure 13 : La mine du Burc, coupe n°3 transversale d'un filon (lentille Ouest niveau - 150 mètres). Les traits pleins correspondent aux concentrations totales données par l'analyse par activation neutronique, les tirets aux concentrations données par R.P.E.

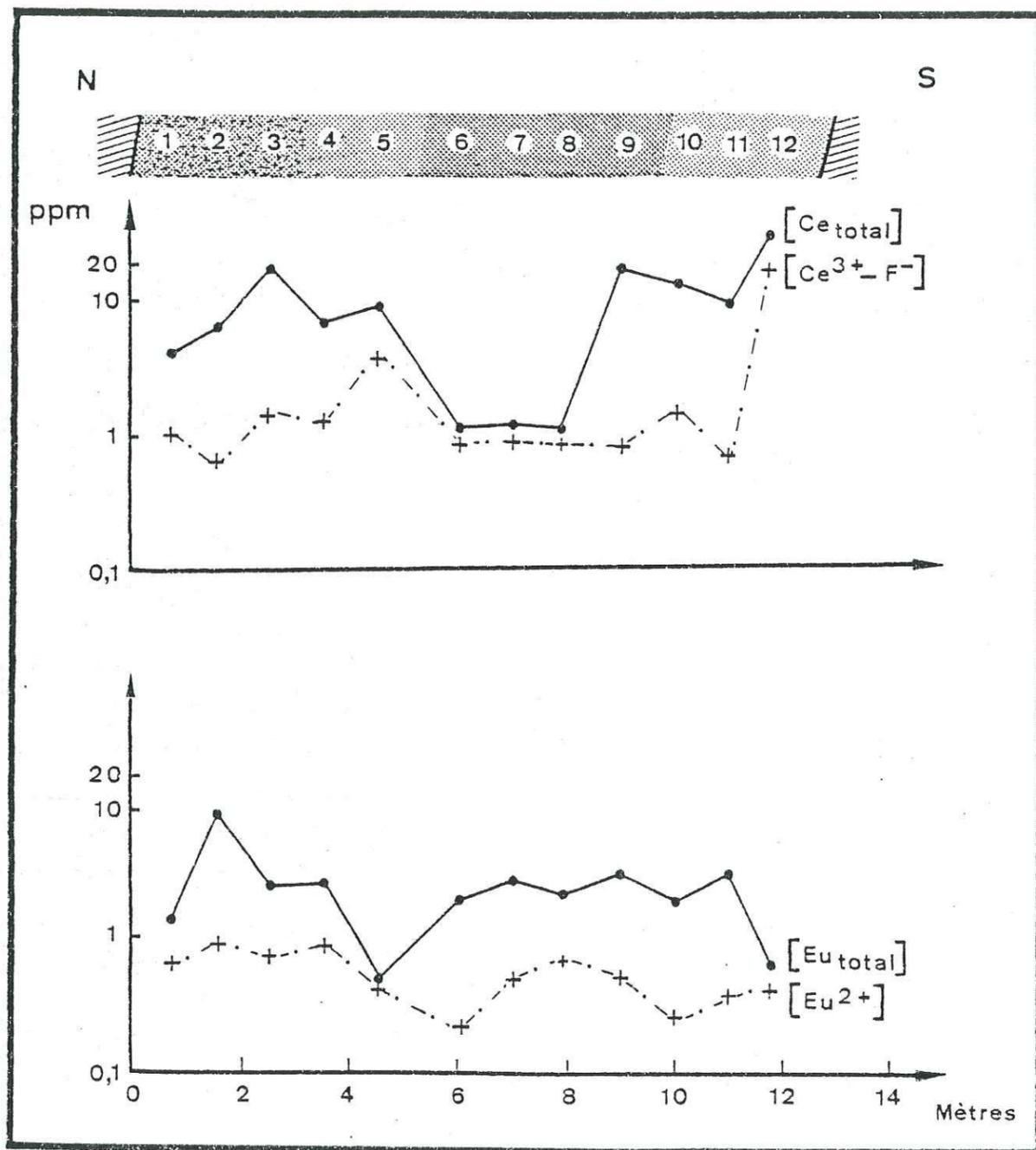


Figure 14 : Coupe transversale du filon de Montroc.

D'autres phénomènes peuvent être envisagés comme par exemple des processus redox . Cependant, il est connu que la forme réduite Ce^{2+} est impossible à obtenir par voie purement chimique ; d'autre part, il semble difficile d'admettre que l'état oxydé Ce^{4+} forme la majeure partie du cérium dans nos échantillons, car cet état de charge n'a jamais été observé dans les halogénures d'alcalino-terreux.

Si notre interprétation est correcte, le Gd, l'Eu et le Ce auraient des propriétés similaires et c'est l'état cubique trivalent Ln^{3+} qui serait le centre dominant pour ces trois lanthanides ; la mesure du rapport $[Ce^{3+}-F_i^-] / [Ce_{total}]$ et de ses variations permettrait d'étudier les processus d'association du Ce avec l'interstitiel de fluor.

De telles associations semblent être un phénomène général dans les lanthanides (Osiko 1964 , Hamers *et al.* 1982). Des centres paramagnétiques correspondant à ces deux états de symétrie ont déjà été observés dans la plupart des lanthanides. De plus, pour le Gd des phénomènes d'association peuvent être favorisés par des traitements thermiques (Friedman et Low 1960, Sierro et Lacroix 1960). Nous pensons que des phénomènes similaires peuvent être dus à des effets thermiques d'origine naturelle (métamorphisme). En effet, dans une étude antérieure (Chatagnon *et al.* 1982), nous avons observé qu'il existe des fluorines (fluorine rose des Alpes, domaine de haute température de cristallisation) pour lesquelles le gadolinium se trouve exclusivement sous la forme $Gd^{3+}-F_i^-$.

Bien que nous pensons que l'ion Ce^{3+} cubique constitue la majeure partie du Ce dans nos échantillons, il n'a pas été possible d'observer ce centre par R.P.E. ; toutefois ce résultat négatif ne permet pas de rejeter la possibilité de sa présence dans nos échantillons ; en effet, comme nous l'avons dit précédemment il se peut que la raie R.P.E. du niveau Γ_8 du Ce^{3+} soit trop large pour être observable.

Actuellement les paramètres physiques contrôlant les processus d'association sont mal connus ; toutefois, nous observons une corrélation comparable à celle que nous avons déjà signalé pour l' Eu^{2+} : les quatre échantillons présentant une anomalie négative en Eu total sont caractérisés aussi par un faible déficit en $Ce^{3+}-F_i^-$.

5. CONCLUSION

L'utilisation combinée de la Résonance Paramagnétique Electronique et de l'Analyse par Activation Neutronique semble prometteuse pour caractériser les différentes étapes de la mise en place d'un gisement de fluorine.

Nous avons montré que dans les fluorines étudiées le gadolinium est entré exclusivement sous la forme Gd^{3+} cubique ; pour l'euporium et le cérium nous pensons que les défauts dominants sont également les espèces cubiques trivalentes en Eu^{3+} et Ce^{3+} . Cependant plusieurs échantillons présentent un faible déficit en Eu^{2+} (forme réduite) ou $Ce^{3+}-F_i^-$ (forme complexée). Nous pensons que ce faible déficit en Eu^{2+} est due à des conditions réductrices lors de la cristallisation ; quant à celui du $Ce^{3+}-F_i^-$ nous l'attribuons à des conditions de formation qui auraient favorisé les processus d'association. Ces deux phénomènes sont caractérisés par les rapports :

$$[Eu^{2+}] / [Eu_{total}] \text{ et } [Ce^{3+}-F_i^-] / [Ce_{total}]$$

Sur l'ensemble des échantillons étudiés ces rapports varient dans des proportions considérables (deux ordres de grandeur pour le Ce), largement supérieures aux incertitudes de mesures.

Dans le but d'obtenir des informations complémentaires sur ces problèmes nous poursuivons actuellement l'étude expérimentale des trois lanthanides présentés et nous l'étendons également à l'Yb et au Nd.

APPENDICE

La valeur de K est définie par le produit de plusieurs contributions

$$K = \prod_i K_i$$

- Effet de la température

Le signal R.P.E. suit une loi de Curie (loi en $\frac{1}{T}$) ; pour le $Ce^{3+}-F_i^-$

$$K_1 = \frac{T}{T_0} = \frac{26}{295} = 0,088$$

- Effet isotopique

Pour le Gd^{3+} , les isotopes 155 et 157, d'abondances naturelles $[Gd^{155}] = 14,73 \%$, $[Gd^{157}] = 15,68 \%$, ne contribuent pas à la raie de résonance, d'où :

$$K_2 = 100 / (100 - (14,73 + 15,68)) = 100/69,59 = 1,43$$

Pour l' Eu^{2+} , seul l'isotope 151, d'abondance $[Eu^{151}] = 47,82 \%$, contribue à la raie de mesure, d'où :

$$K_3 = 100/47,82 = 2,1$$

- Effet de structure hyperfine

Si I est la valeur du spin nucléaire, la raie R.P.E. se trouve réduite d'un facteur $2I + 1$.

Pour l' Eu^{2+} nous avons $I = 5/2$ donc :

$$K_4 = 6$$

- Effet d'anisotropie

Pour un centre paramagnétique anisotrope, il existe plusieurs sites cristallographiques magnétiquement inéquivalents donnant lieu à des raies R.P.E. distinctes. Pour le $Ce^{3+}-F_i^-$, il existe trois sites et la raie de mesure ne correspond qu'à un seul de ces trois sites, d'où :

$$K_5 = 3$$

- Effet dû aux probabilités de transition

Pour le Gd^{3+} et l' Eu^{2+} de spin électronique $S = 7/2$, la probabilité de transition de la raie centrale et donc l'intensité des raies de mesure sont quatre fois plus grandes qu'elles ne seraient pour un spin $S = 1/2$:

$$K_5 = \frac{(2S + 1)}{2} \times \frac{(1/2)^2}{\langle -1/2 | S^+ | 1/2 \rangle^2} = 0,25$$

Le centre $Ce^{3+}F_1^-$ est caractérisé par un facteur spectroscopique g très différent de 2. Soit g et g_0 les facteurs spectroscopiques de la raie de mesure et de l'échantillon de référence ; d'un point de vue dynamique une raie R.P.E. peut être caractérisée par un autre facteur g_1 (Abragam et Bleaney 1971). Dans le cas où g est anisotrope, g_1 n'est pas identique à g mais dépend à la fois de la direction du champ magnétique statique H_0 et de celle du champ hyperfréquence H_1 ; la probabilité de transition est alors proportionnelle à $\frac{g_1^2}{g}$ (Aassa et Vänngard 1975), nous obtenons ainsi :

$$K_5 = \frac{g}{g_1^2} \cdot \frac{g_0^2}{g_0} = \frac{gg_0}{g_1^2}$$

Pour le $Ce^{3+}F_1^-$, nous avons $H_0 // |110\rangle$ et $H_1 // |\bar{1}10\rangle$: d'où

$$g_1 = g_1 = g = 1,396$$

$$K_5 = \frac{1,396 \cdot 2}{(1,396)^2} = 1,43$$

- Facteur de forme de la raie

Si l'on considère une raie R.P.E. normalisée (par définition l'intégrale de cette raie est égale à 1) caractérisée par son intensité I et sa largeur L (I et L sont mesurées pic à pic), le facteur de forme correspondant est défini par (Royau et Tréville 1974):

$$KIL^2 = 1$$

Pour une raie gaussienne: $K = 0,52$

Pour une raie lorentzienne: $K = 1,81$

Ces deux types de raies peuvent être aussi caractérisés par un rapport de pentes (rapport des pentes aux points d'inflexion de la raie R.P.E. enregistrée en dérivée première, Alger (1968)). Ce rapport est respectivement égal à 2,2 pour une gaussienne et 4 pour une lorentzienne.

Les lanthanides dans CaF_2 possèdent une forme de raie intermédiaire entre la gaussienne et la lorentzienne et les rapports de pentes observés se situent entre 2,2 et 3 ; elles s'écartent donc assez peu d'une gaussienne. Cette forme est due à l'existence d'une interaction super hyperfine avec les 8 noyaux F^{19} premiers voisins. Nous avons simulé ces raies sur ordinateur par une distribution gaussienne de raies lorentziennes. Nous avons pu ainsi calculer la relation entre le rapport des pentes et le facteur K correspondant (figure 16).

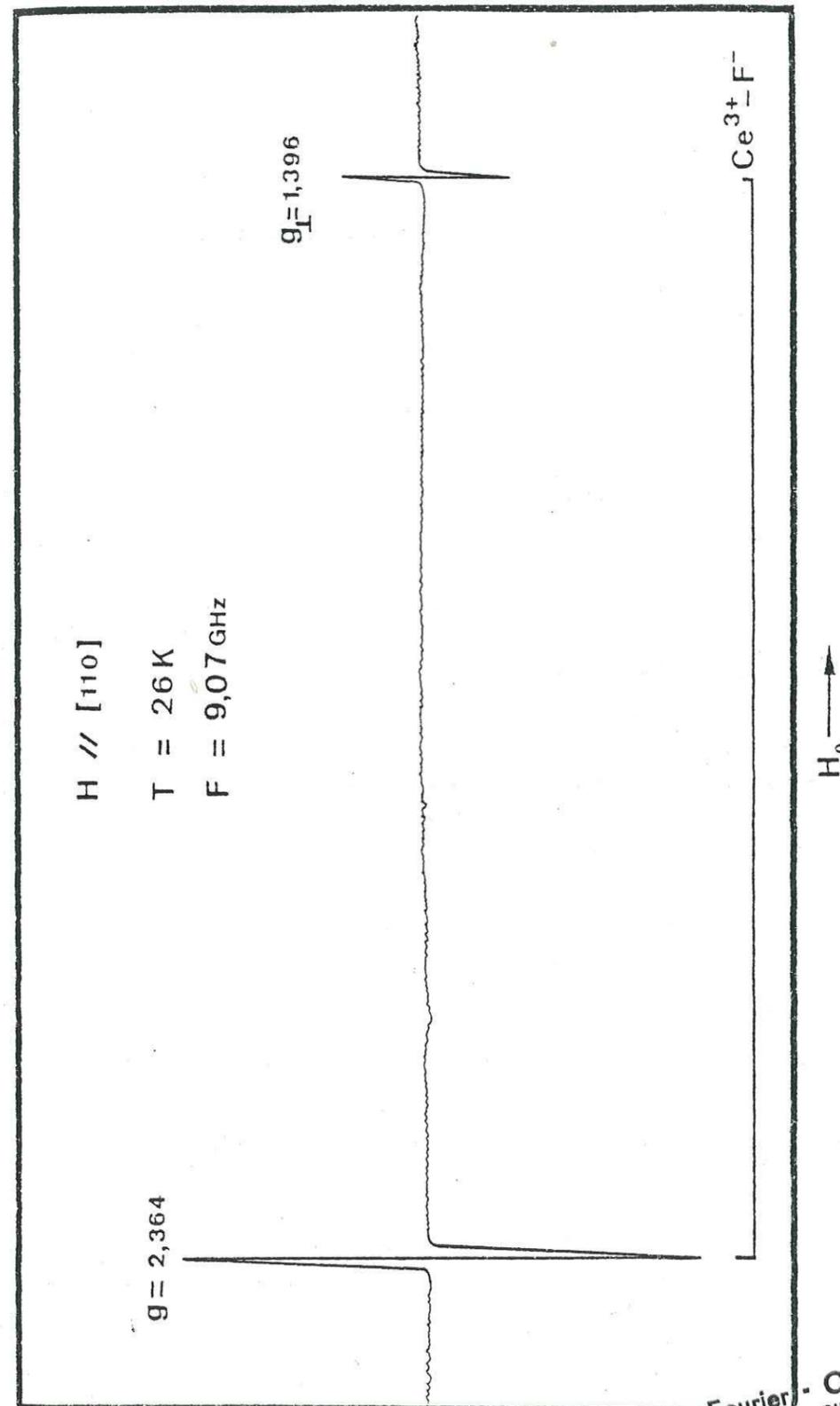


Figure 15 : Spectre RPE du $Ce^{3+}F^-$ (site tétragonal).

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail: ptalour@ujf-grenoble.fr

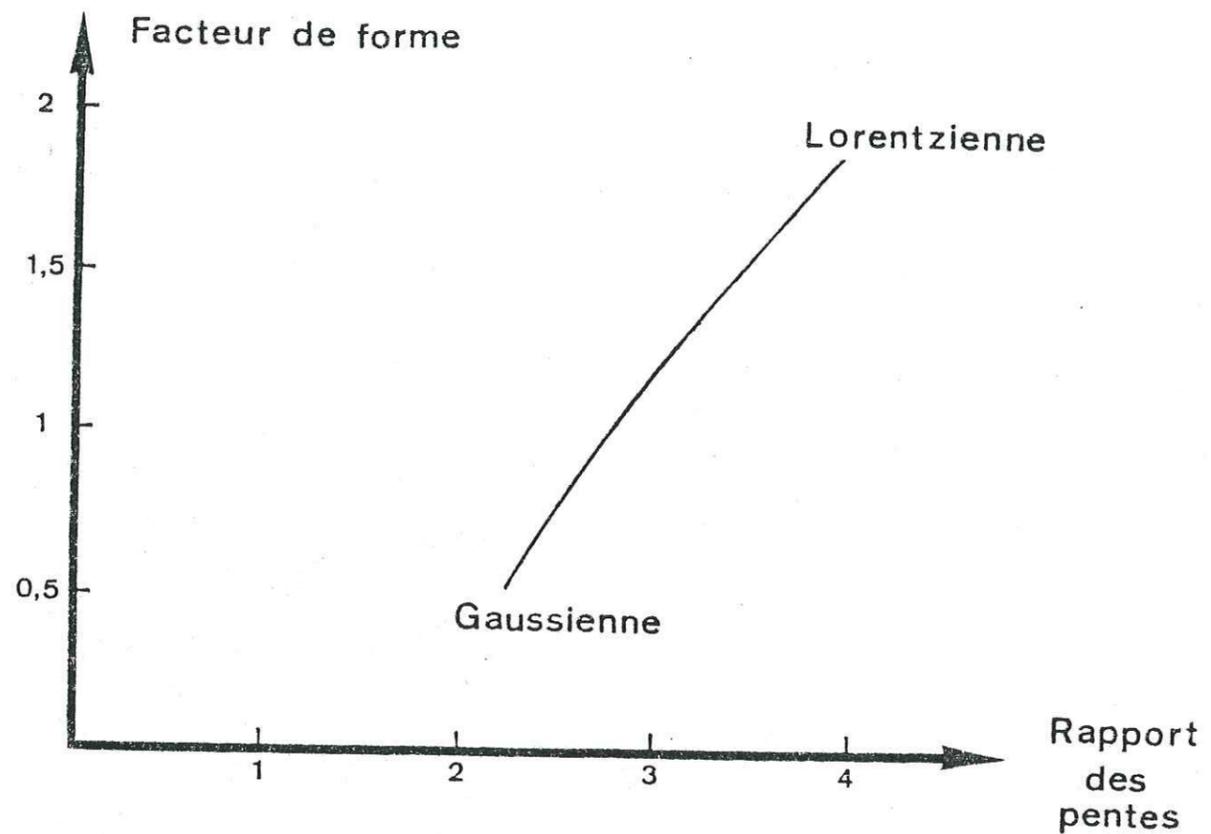


Figure 16 : Détermination du facteur de forme par le rapport des pentes.

- DEUXIEME PARTIE -

Compléments et études connexes.

Centre de Recherche
et d'Essais
C.R.E.S.
11, rue de la République
92110 Suresnes
Téléphone : 01 47 37 11 11

1. RESULTATS COMPLEMENTAIRES POUR L'EUROPIUM ET LE CERIUM

Les résultats obtenus pour ces deux ions dans les coupes 1, 2 et 4 du Burc (figures 17, 18 et 19) sont analogues à ceux obtenus à Montroc et dans la coupe 3 du Burc (cf. Première Partie). On notera là encore l'existence d'échantillons remarquables par leur faible déficit en spins : échantillons 29 et 32 de la coupe 1 (figure 17) pour le $Ce^{3+}-F_i^{-}$ et échantillons 17 et 19 de la coupe 4 (figure 19) pour l' Eu^{2+} .

2. EFFETS D'IRRADIATION

2.1. L'europium

Certains auteurs (Mertz et Pershan 1967) ont montré que l'irradiation pouvait conduire à la réduction de l'europium de l'état Eu^{3+} à l'état Eu^{2+} . Dans le but de vérifier si un tel effet intervenait dans nos échantillons, nous avons irradié deux échantillons de fluorine présentant des déficits en spins significatifs.

Après une irradiation d'environ une demi-heure avec une source au cobalt 60 émettant un rayonnement gamma de 1 Mégaread/heure, le déficit disparaît ($[Eu^{2+}]/[Eu_{total}] \approx 1$). On peut le régénérer par un recuit à 250°C pendant 10 minutes.

2.2. Le quartz de Montroc et du Burc

A la suite des travaux de Chatagnon sur la détection par RPE des effets d'irradiation dans le quartz (à paraître), il nous a paru intéressant de rechercher les effets possibles d'une irradiation naturelle anormale dans le quartz de Montroc et du Burc. Nous avons réalisé cette étude en utilisant le quartz en lamelles et en peigne du filon de Montroc et le quartz microcristallin du Burc.

Nous n'avons observé dans ces quartz aucun phénomène susceptible d'être attribué à des effets d'irradiation.

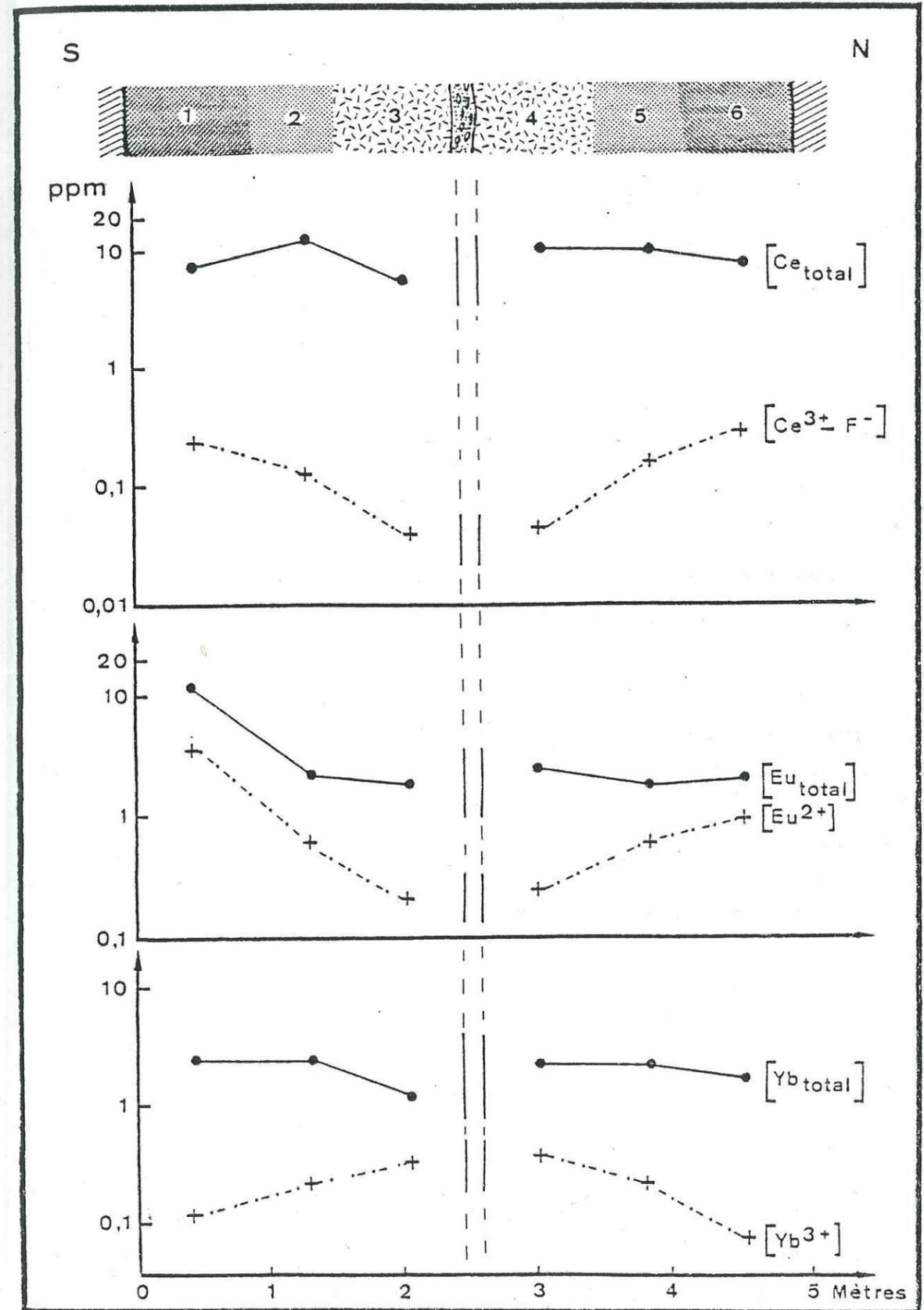


Figure 17 : Filon du Burc (coupe n° 1)

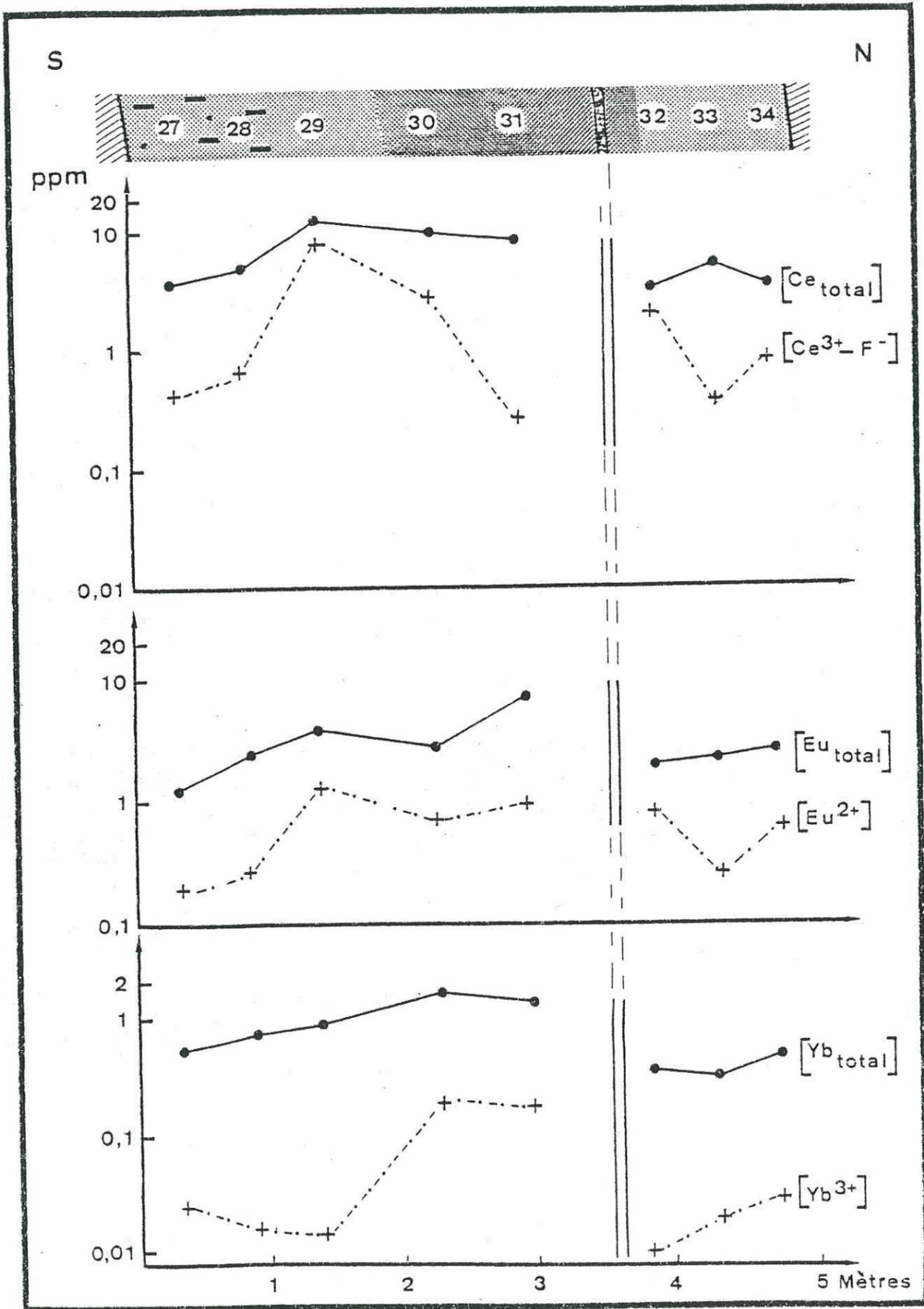


Figure 18 : Filon du Burc (coupe n° 2).

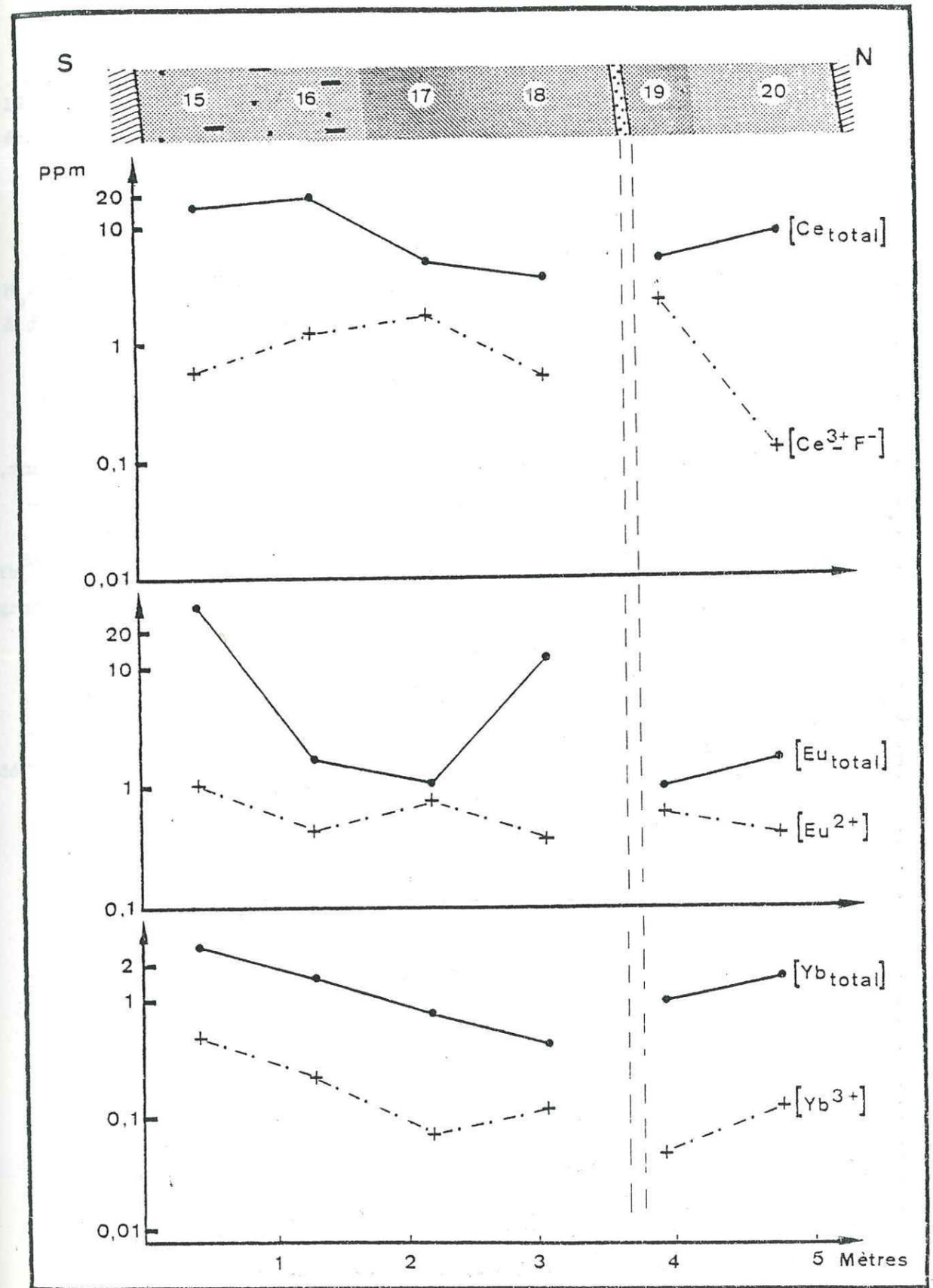


Figure 19 : Filon du Burc (coupe n° 4).

3. ETUDE DU NEODYME ET DE L'YTTERBIUM PAR RPE ET PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

3.1. Le néodyme

L'ion Nd^{3+} possède trois électrons dans la couche 4f (état fondamental $4 I_{9/2}$). Deux isotopes de spin nucléaire non nul sont connus (^{143}Nd , ^{145}Nd : $I = 7/2$) ; les satellites hyperfins correspondants ne sont généralement pas visibles sur le spectre RPE en raison de la faible abondance naturelle de ces isotopes.

Un spectre du néodyme trivalent en site cubique (Nd^{3+}) a été décrit par Vincow et Low (1960), comme pour Ce^{3+} le niveau fondamental est un Γ_8 . Ce centre a également été observé par absorption optique (Kiss ZJ 1962). Cependant, seul le complexe $Nd^{3+}-F_i^-$ (Weber et Bierig 1964) a été observé dans nos échantillons.

- Conditions d'observation.

Le spectre RPE du $Nd^{3+}-F_i^-$ a été observé à la température de 20K pour $H_0 // [100]$. Il est composé de deux raies correspondant à deux types de sites magnétiquement non équivalents. La mesure du nombre de spins a été faite sur la raie à haut champ ($g = 1,301$), figure 20.

3.2. L'ytterbium

Seul l'ion ytterbium trivalent en site cubique décrit par Low (1960) a été observé dans nos échantillons. Il possède 13 électrons sur sa couche électronique 4f (état fondamental $^2F_{7/2}$). Son spectre RPE est généralement constitué d'une seule raie isotrope à $g = 3,443$. Deux isotopes possèdent un spin nucléaire : ^{171}Yb ($I = 1/2$, abondance naturelle 14,27 %) et ^{173}Yb ($I = 5/2$, abondance naturelle 16,08 %). Lorsque le spectre est très intense, il est possible d'observer les deux raies hyperfines de ^{171}Yb .

L'ytterbium trivalent, qu'il soit en site tétragonal (Weber et Bierig 1964) ou trigonal (Hayes et Twidell 1963), n'a pas été observé dans nos échantillons.

- Conditions d'observation.

Le spectre RPE de Yb^{3+} a été observé à la température de 26 K pour $H_0 // [110]$. Le calcul du nombre de spins a été effectué sur la raie centrale à $g = 3,443$ (figure 21).

3.3. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sur $Nd^{3+}-F_i^-$ dans les fluorines de Montroc et sur Yb^{3+} dans les fluorines de Montroc et du Burc sont présentés sous forme de graphiques.

- $Nd^{3+} - F_i^-$

Nous observons un important déficit en spins dans nos échantillons, déficit que nous attribuons à la présence de l'espèce Nd^{3+} cubique (figure 22) :

$$[Nd_i^{3+}-F^-] / [Nd_{total}] < 20 \%$$

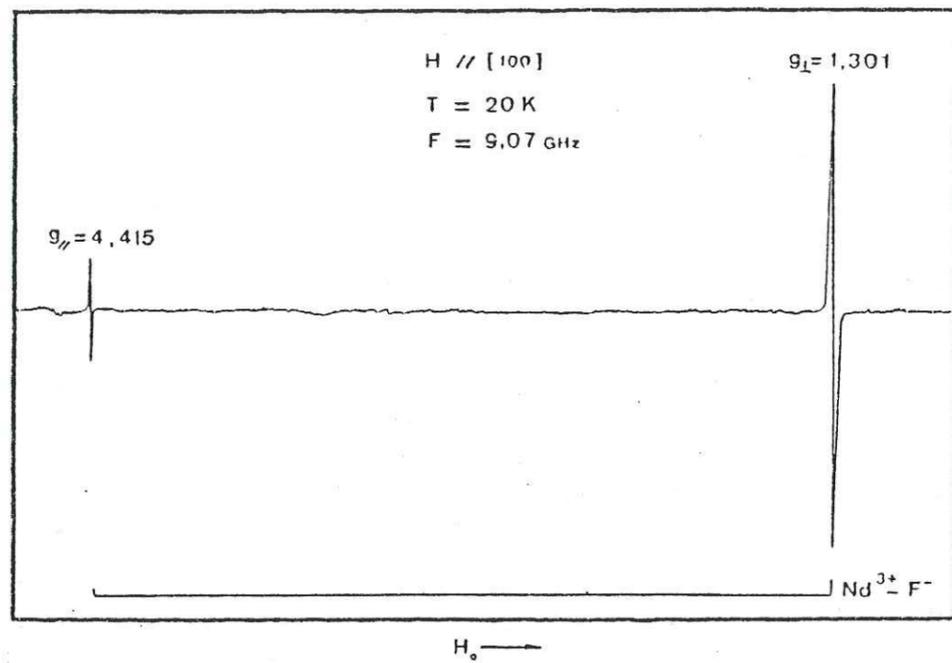


Figure 20 : Spectre RPE du centre $\text{Nd}^{3+} - \text{F}^-$ (site tétragonal).

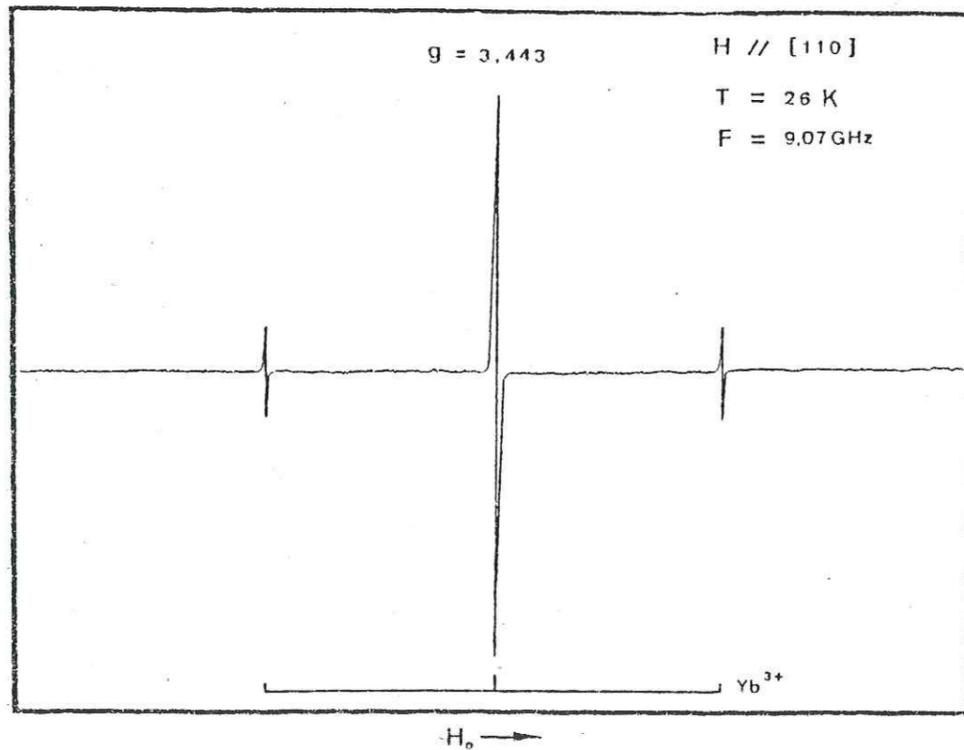


Figure 21 : Spectre RPE du centre Yb^{3+} (symétrie cubique).

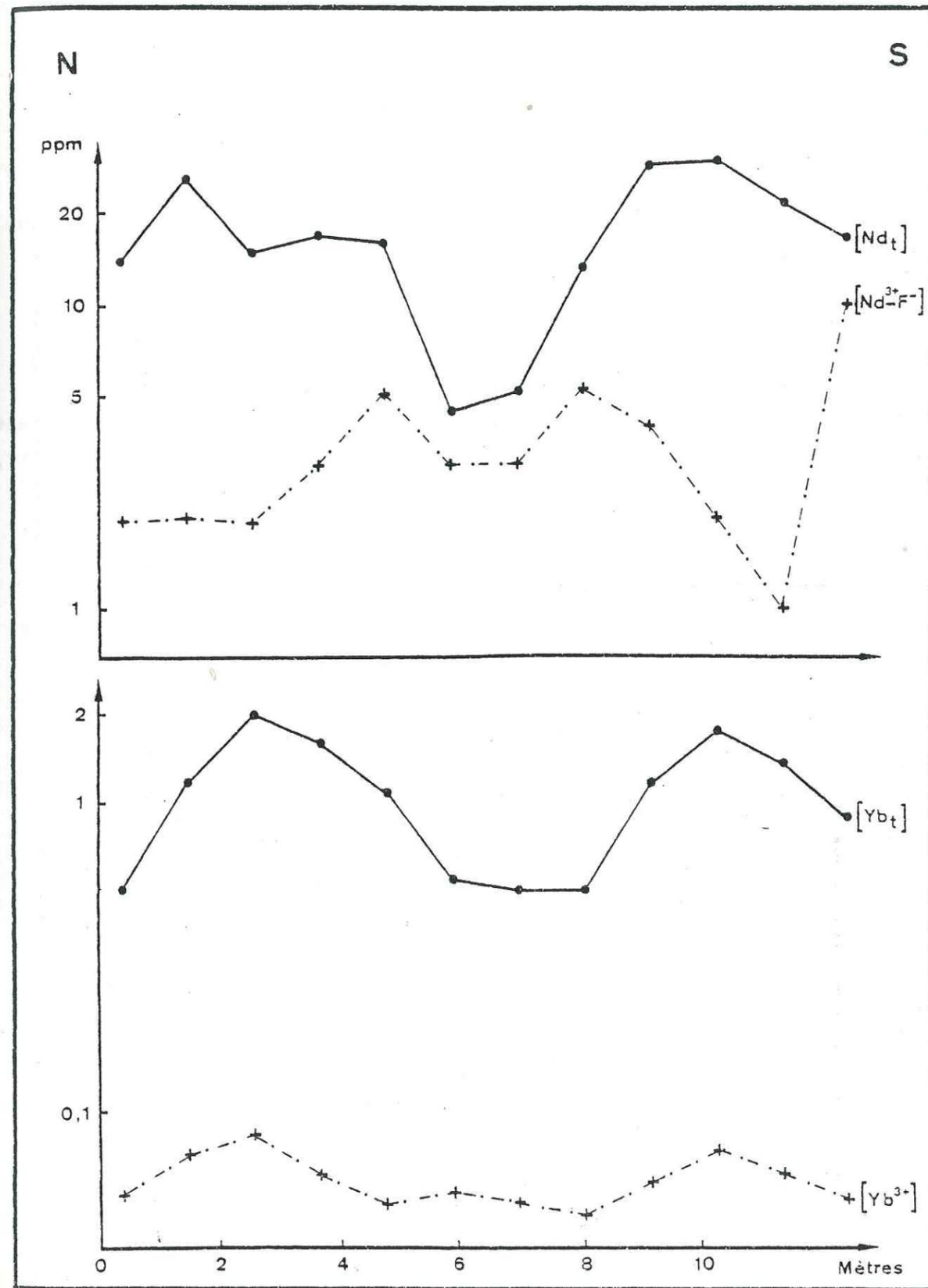


Figure 22 : Filon de Montroc (extrémité est).

Les échantillons 5, 6, 7, 8 et 12 ne montrent cependant qu'un faible déficit en spins et il est intéressant de noter que ces mêmes échantillons présentaient également un faible déficit en spins $Ce^{3+}-F_i^-$. Cette corrélation entre les deux complexes apparaît de façon claire sur la figure 2 (chapitre IV).

L'interprétation des déficits en spins par le même processus de dissociation rend bien compte de la corrélation.

- Yb^{3+}

La comparaison de la concentration en spins Yb^{3+} et de la concentration totale en ytterbium met en évidence un déficit en spins beaucoup plus important que pour les autres ions, et ceci pour l'ensemble des échantillons (figures 17, 18, 19, 22 et 23) :

$$[Yb^{3+}] / [Yb_{total}] < 1 \%$$

Ce déficit en spins ne résulte pas de l'association de Yb^{3+} avec l'ion fluor interstitiel car le complexe paramagnétique $Yb^{3+}-F_i^-$ n'est pas décelable dans nos échantillons. La présence sous forme divalente d'une fraction de l'ytterbium nous semble donc l'interprétation la plus plausible. Il est toutefois reconnu que l'ytterbium est plus difficilement réductible que l'euprimum (Fong, 1967). En conséquence, si l'état réduit est largement présent dans nos échantillons, il est probablement métastable. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des recuits jusqu'à 500°C. Ces recuits ont été faits sur poudre car les monocristaux sont détruits au-delà de 300°C et, de plus, le centre Yb^{3+} cubique est aisément observable dans la poudre. La poudre est introduite dans un tube en quartz qui est scellé sous vide (10^{-2} atm) : sous cette forme, l'échantillon peut être chauffé à 500°C avant d'être examiné par RPE à 26K.

Aucune variation des concentrations en Yb^{3+} n'a été décelée après des chauffages à 200°C et 400°C (10 min.). Nous trouvons par contre une augmentation notable de Yb^{3+} (d'un facteur 3 à 5 selon l'échantillon) pour une température proche de 500°C. Cette augmentation peut être attribuée à l'ionisation de Yb^{2+} . Cependant, un déficit en spins subsiste : il pourrait être dû à des complexations $Yb^{3+}-F_i^-$ difficiles à observer sur un spectre de poudre.

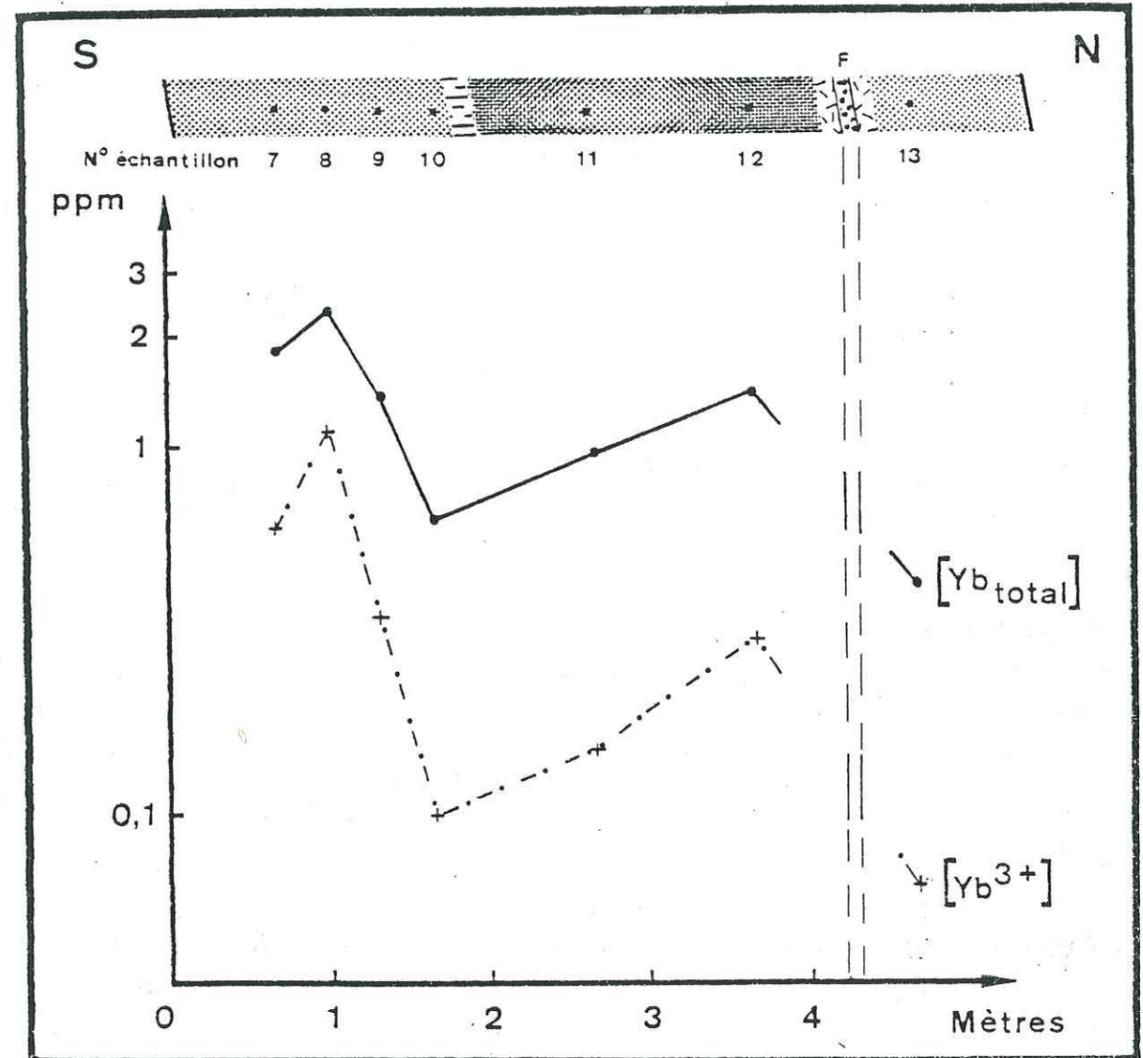


Figure 23 : Filon du Burc (coupe n° 3).

APPENDICE

Calcul des coefficients K_i pour $\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$ et Yb^{3+}

- Effet de la température

Pour $\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$:

$$K_1 = \frac{T}{T_0} = \frac{20}{295} = 0,067$$

Pour Yb^{3+} :

$$K_1 = \frac{T}{T_0} = \frac{26}{295} = 0,088$$

- Effet isotopique

Pour $\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$ les isotopes ^{145}Nd et ^{143}Nd (d'abondances naturelles respectivement de 8,30 % et de 12,20 %) ne contribuent pas à la raie mesurée, d'où :

$$K_2 = \frac{100}{[100-(12,20+8,30)]} = \frac{100}{79,5} = 1,26$$

Pour Yb^{3+} les isotopes ^{171}Yb et ^{173}Yb (d'abondances naturelles respectivement de 14,91 % et 16,13 %) n'interviennent pas dans la mesure du nombre de spins, d'où :

$$K_2 = \frac{100}{[100-(14,73+15,68)]} = \frac{100}{69,59} = 1,44$$

- Effet d'anisotropie

Pour $\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$ il existe trois sites et la raie mesurée correspond à deux de ces sites, d'où :

$$K_4 = 3/2$$

- Effet dû aux probabilités de transition

$\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$ et Yb^{3+} sont caractérisés comme $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_i^-$ par un facteur spectroscopique g très différent de 2, nous utiliserons donc :

$$K_5 = \frac{g}{g_1} \times \frac{g_0^2}{g_0} = \frac{g g_0}{g_1^2}$$

Pour $\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$ on a $H_0//[100]$ et $H_1//[011]$

$$g_{\text{observé}} = g = 1,301$$

La valeur du g_1 a été calculée sur ordinateur à l'aide du programme de simulation ARPEGE (Galland 1981).

$$g_1 = 3,252, \text{ d'où}$$

$$K_5 = \frac{g g_0}{g_1^2} = \frac{1,301 \cdot 2}{(3,252)^2} = \frac{2,6}{10,58} = 0,246$$

Pour Yb^{3+} , $g_1 = g = 3,443$, d'où :

$$K_5 = \frac{g g_0}{g_1^2} = \frac{3,443 \cdot 2}{(3,443)^2} = 0,58$$

- Facteur de forme de la raie

Le rapport des pentes est égal à 2,8 pour $\text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$ et à 2,2 pour Yb^{3+} , d'où respectivement :

$$K_6 = 1,3 \text{ pour } \text{Nd}^{3+}-\text{F}_i^-$$

$$K_6 = 0,52 \text{ pour } \text{Yb}^{3+}$$

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DE L'ANOMALIE EN EUROPIUM DES FLUORINES :
DONNEES DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.
APPLICATION AU GITE DE FLUORINE DE MONTROC (TARN).

*Ce chapitre fait l'objet d'un article soumis à la revue :
"Chemical Geology".*

INTERPRETATION DE L'ANOMALIE EN EUROPTIUM DES FLUORINES HYDROTHERMALES
DONNEES DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
APPLICATION AU GITE DE FLUORINE DE MONTROC (TARN)

A. MEARY¹, J.C. TOURAY², D. GALLAND¹ et M. JEBRAK³

¹C.E.N.G., DRE/Section de Résonance Magnétique
85X, 38041 Grenoble-Cédex (France)

²Université d'Orléans, Département des Sciences de la Terre,
45046 Orléans-Cédex (France)

³B.R.G.M., Département GMX, 45060 Orléans-Cédex (France).

INTERPRETATION OF THE ANOMALY FOR EUROPIUM IN HYDROTHERMAL FLUORITE

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE DATA

APPLICATION TO MONTROC FLUORITE DEPOSIT (TARN)

ABSTRACT

Rare earth impurities have been analyzed for twelve samples of fluorites taken from cross section of the Montroc vein ; two types of measurements have been used : electron paramagnetic resonance (EPR) and neutron activation analysis (NAA). Results obtained show that the sign and the amplitude of the

anomaly exhibited by Eu in the normalized lanthanides spectra may be correlated with the majority valence state of Eu in the crystal : a marked positive anomaly belongs to a deficit of paramagnetic divalent Eu and, inversely, if divalent Eu is the majority valence state, in this case the Eu anomaly appears to be negative.

The results obtained for the Montroc vein are consistent with a model involving discontinuous injections of hydrothermal solutions. They may be connected to variations of oxygen fugacity arising from cooling of these solutions and from precipitation of sulfides during fluorite precipitation.

RESUME

On a effectué sur douze échantillons de fluorine du filon de Montroc (Tarn, France) le dosage quantitatif par RPE des centres paramagnétiques liés aux Terres Rares et le dosage par activation neutronique de ces mêmes éléments. Les résultats montrent que le signe et l'amplitude de l'anomalie en europium des spectres normalisés sont corrélables avec l'état de valence sous lequel cet élément a été piégé majoritairement : à une anomalie positive marquée correspond un déficit en spin Eu^{2+} et inversement lorsque l'europium a été piégé à l'état bivalent, l'anomalie est négative.

Pour le filon de Montroc, les résultats obtenus sont compatibles avec un modèle d'injections discontinues de solutions hydrothermales ; ils pourraient refléter les variations de fugacité d'oxygène accompagnant, lors de la précipitation de la fluorine, le refroidissement de ces solutions et la précipitation de sulfures.

1. INTRODUCTION

Le spectre normalisé des lanthanides en traces dans la fluorine est un signal géochimique aujourd'hui facilement déterminé par activation neutronique (Marchand et al. 1976) ou spectrométrie ICP (Walsh et al. 1981).

L'interprétation de ces spectres s'appuie d'une part sur des données physico-chimiques, d'autre part sur une argumentation géologique. Parmi les données physico-chimiques, on rappellera les déterminations du taux d'entraînement des terres rares trivalentes effectuées à 120° C en milieu CaCl₂ riche en HF (Marchand. 1976). Aux erreurs analytiques près, ces taux d'entraînement sont identiques pour les différentes terres rares. On peut donc postuler qu'en l'absence d'ions complexants autres que F⁻ et de tout autre phase minérale concentrant les lanthanides la fluorine fossilisera le spectre des terres rares de la solution mère sans le modifier sensiblement, au moins en milieu ouvert (Marchand et al. 1976).

L'argumentation géologique amène à comparer les stades successifs du dépôt de la fluorine dans un gisement (Marchand et al. 1976), à mettre en évidence des variations de l'anomalie en europium avec la profondeur de prélèvement des échantillons dans un filon (Grappin et al. 1979), à caractériser des districts filoniens d'âge donné par une signature géochimique caractéristique (Hubert et al. 1982) ou encore à différencier les fluorines d'origine pneumatolytique, hydrothermale ou sédimentaire (Möller et al. 1976).

2. L'ANOMALIE EN EUROPIUM DES FLUORINES HYDROTHERMALES : DISCUSSION GENERALE

L'anomalie en Europium, qui peut être négative, positive ou nulle, détermine d'une façon très apparente la forme des spectres normalisés.

Jusqu'à présent, cette anomalie n'a reçu que des explications d'ordre théorique (ex. : Möller, 1982), faute d'une connaissance du taux d'entraînement d'Eu²⁺ par la fluorine mais surtout par ignorance des valeurs du potentiel standard de la réaction $Eu^{2+} = Eu^{3+} + e^-$ aux températures convenables. Selon la valeur de cette grandeur par rapport au Eh effectif du milieu de dépôt, l'europium en solution sera majoritairement sous la forme Eu²⁺ ou Eu³⁺; exceptionnellement les deux états de valence seront présents en quantités comparables.

Si Eu²⁺ est la forme prédominante, on peut penser à priori que le caractère réducteur du milieu sera inscrit dans la signature lanthanidique : le spectre normalisé des solutions sera fossilisé avec un abaissement du point représentatif de l'Europium ; en effet, du fait de son rayon ionique élevé, Eu²⁺ sera moins facilement substitué à Ca²⁺ que les terres rares trivalentes et en particulier Eu³⁺.

Dans l'hypothèse où Eu³⁺ est l'espèce majoritaire, on ne pourra invoquer qu'un phénomène d'héritage pour expliquer les anomalies observées qu'elles soient positives ou négatives.

On voit donc toute l'importance d'une détermination directe de l'état de valence de l'europium piégé par la fluorine pour avoir accès au rapport $[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$ des solutions hydrothermales. En l'absence de déterminations expérimentales des coefficients de partage d'Eu²⁺ entre solution et fluorine et des constantes de dissociation des complexes fluorés de cet ion, cette détermination reste problématique. Nous nous proposons de montrer dans cet article que la connaissance de l'état de valence de l'europium piégé par CaF₂, combinée avec celle du spectre normalisé des lanthanides, permet la mise en évidence de variations du potentiel d'oxydo-réduction du milieu de dépôt de la fluorine. L'exemple choisi est celui du filon de Montroc, dans le Tarn (France) dont la description géologique a été donnée par ailleurs (Couturier 1980).

3. COUPLAGE DE LA RPE ET DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

La RPE (résonance paramagnétique électronique) est une spectroscopie à fréquence fixe et champ magnétique appliqué variable qui permet en particulier l'observation des centres paramagnétiques des minéraux. Dans les fluorines naturelles, les centres observés sont pour la plupart dus à la substitution d'ions lanthanide au calcium (Chatagnon et Galland 1982). Ainsi, Eu²⁺ en remplaçant Ca²⁺ occupe un site de symétrie cubique ; ce phénomène ne pose que des problèmes d'ordre stérique, le rayon ionique d'Eu²⁺ en coordinence VIII étant de 1,33 Å alors que celui de Ca²⁺ est de 1,20 Å (Whittaker et Muntus 1970).

Lorsqu'un ion lanthanide trivalent (état d'oxydation le plus habituel des terres rares dans la nature) est piégé dans la fluorine, la substitution à Ca^{2+} entraîne un excès de charge local compensé par un défaut chargé négativement, le compensateur le plus usuel étant l'ion F^- interstitiel (Chatagnon et Galland 1982). Selon l'éloignement du compensateur de charge, le centre paramagnétique aura alors une symétrie cubique (ex. : Gd^{3+}) ou correspondra à un complexe de symétrie plus basse (ex. : $Ce^{3+} - F^-$, tétragonal).

Appliquée aux fluorines naturelles, la RPE permet non seulement l'identification des centres paramagnétiques liés aux terres rares piégées dans le réseau mais encore leur dosage (Méary et al. à paraître). Malgré une imprécision notable due à la nature de la calibration, la méthode fournit des résultats satisfaisants sur un plan comparatif car les erreurs les plus importantes ont un caractère systématique et jouent dans le même sens pour tous les échantillons.

On notera que les terres rares piégées ne constituent pas obligatoirement des centres paramagnétiques ; à cet égard, Eu^{3+} n'est pas détecté par RPE. Pour déterminer le rapport $[Eu^{2+}]/[Eu_{total}]$, il est donc nécessaire de déterminer quantitativement la teneur en Eu^{2+} par RPE et celle en europium total par activation neutronique (Chatagnon et Méary 1982).

4. RESULTATS ANTERIEURS RELATIFS AUX FLUORINES DE L'ALBIGEOIS

Les échantillons de l'Albigeois (Hubert et al. 1982) ont des teneurs en lanthanides faibles à moyennes, la moyenne géométrique des terres rares habituellement dosées (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) étant de 25 ppm pour 116 mesures. La plupart des échantillons présentent une anomalie positive en europium.

Les rapports La/Yb sont faibles (moyenne 3,5). Par ailleurs, l'examen des spectres normalisés aux chondrites montre des formes comparables que l'on peut, selon la valeur de la pente au niveau des terres légères entre La et Sm et l'importance de l'anomalie positive en europium, classer en trois groupes :

- spectres "en cloche" (pente positive, rapport Tb/Eu > 0,4) ;
- spectres "en toboggan" (pente faiblement positive ou négative, Tb/Eu > 0,4) ;
- spectres "en pic" (pente positive, rapport Tb/Eu < 0,4) l'anomalie en europium étant très nette.

Les deux premiers groupes de spectre ont été observés dans le filon du Burc. Le dernier montre une répartition régionale (Hubert et al. 1982) et s'observe en particulier à Montroc. 12 nouvelles analyses ont été réalisées sur des fluorines de ce gîte*. Elles montrent la présence de très fortes variations de l'anomalie en europium au sein du même filon. Cet échantillonnage se prête donc particulièrement bien à la recherche d'une éventuelle corrélation du signe et de l'amplitude de cette anomalie avec l'état de valence de l'europium piégé dans CaF_2 (figure 24).

5. NOUVEAUX RESULTATS RELATIFS AUX FLUORINES DE L'ALBIGEOIS

L'analyse RPE a permis, tout d'abord, la mise en évidence de complexes $Ce^{3+} - F^-$ et $Nd^{3+} - F^-$ dans les échantillons de Montroc, ainsi que dans six échantillons du Burc. Par combinaison avec l'analyse par activation neutronique (Méary et al. à paraître), les rapports $[Ce^{3+} - F^-]/[Ce_{total}]$ et $[Nd^{3+} - F^-]/[Nd_{total}]$ ont été déterminés. On constate (figure 25) qu'il existe une assez bonne corrélation entre ces deux grandeurs, compte tenu des imprécisions du dosage du néodyme.

De même, ont été déterminés les rapports $[Eu^{2+}]/[Eu_{total}]$ (Méary et al. à paraître). La figure 26 montre qu'il n'existe pas de corrélation simple entre ce rapport et $[Ce^{3+} - F^-]/[Ce_{total}]$.

Pour les échantillons de Montroc, on a pu combiner la valeur du rapport $[Eu^{2+}]/[Eu_{total}]$ et celle de l'anomalie en europium, déterminée sur les spectres normalisés. Il apparaît nettement que deux groupes d'échantillons peuvent être différenciés (figure 27) :

- la plupart des fluorines de Montroc présentent comme on l'a vu, une anomalie positive et le notable déficit en spins Eu^{2+} qui les caractérise montre qu'elles renferment l'europium sous ses deux valences ;
- seuls les échantillons M.5 et M.12 présentent une anomalie fortement négative. Il est intéressant de noter que ce sont aussi ceux qui présentent le plus faible déficit en Eu^{2+} , l'europium s'y trouvant sans doute piégé majoritairement à l'état bivalent.

Les résultats précédents montrent que le signe et l'amplitude de l'anomalie en europium dans la fluorine sont corrélables avec l'état de valence de cet élément.

* (cf. annexe III).

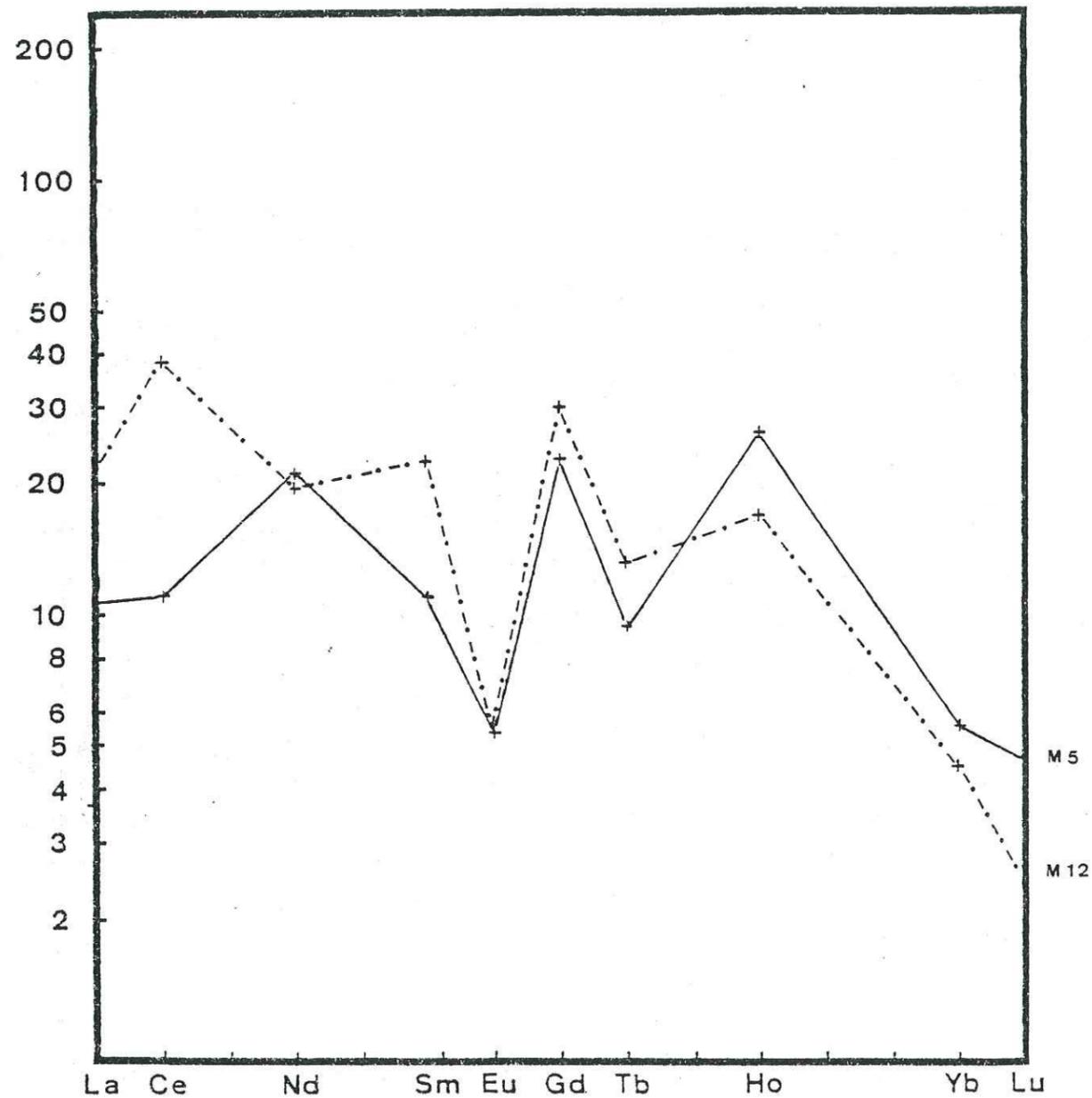


Figure 24: Courbes de distributions des différents échantillons analysés normalisés par rapport aux chondrites (mine de Montroc, TARN).

a) Anomalie négative en europium, nulle ou positive en cérium (M5 et M12) ;

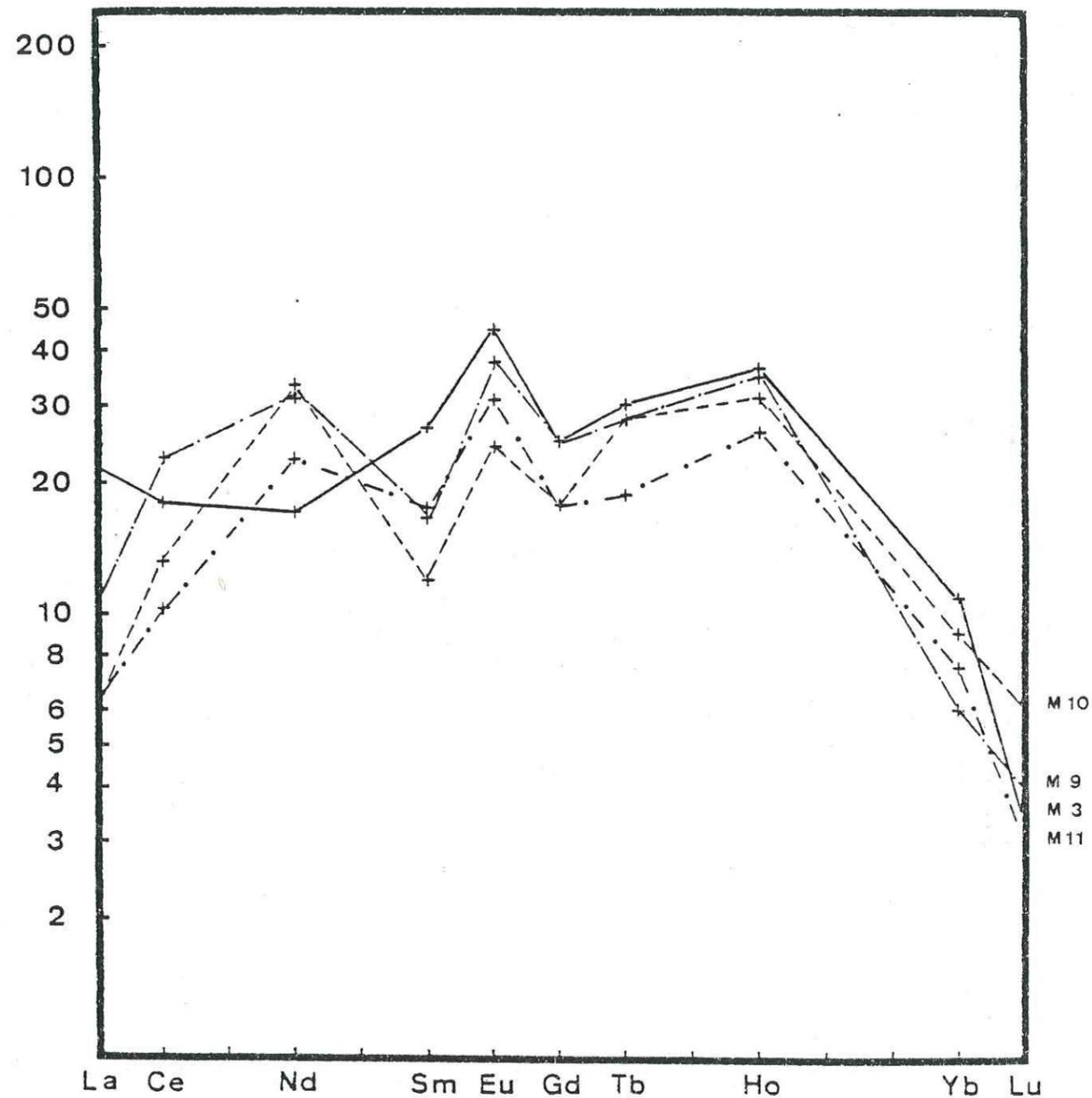


Figure 24: Courbes de distributions des différents échantillons analysés normalisés par rapport aux chondrites (mine de Montroc, TARN).

b) Anomalie positive en europium, nulle ou positive en cérium (M3, M9, M10 et M11) ;

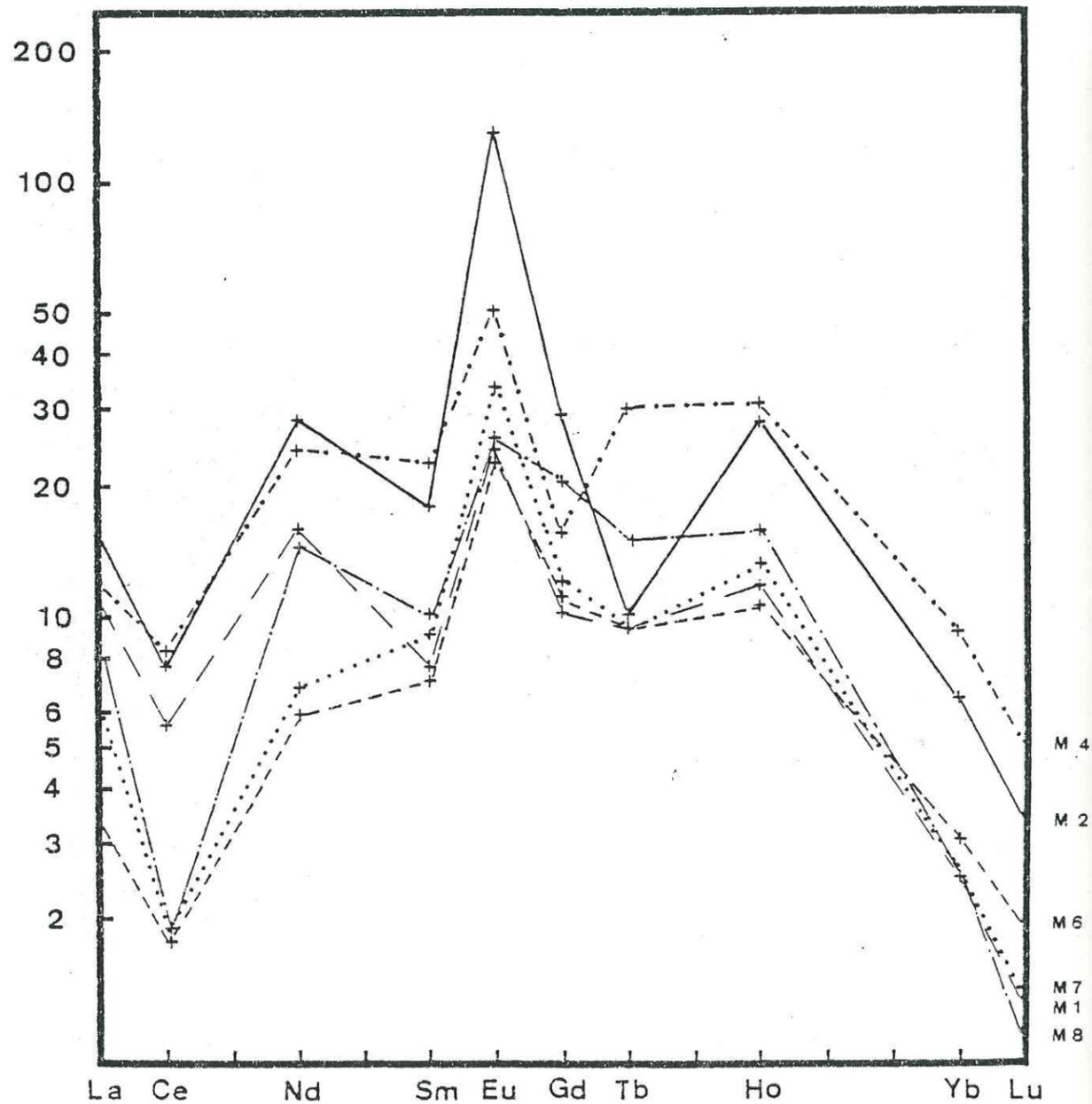


Figure 24 : Courbes de distributions des différents échantillons analysés normalisés par rapport aux chondrites (mine de Montroc, TARN).

c) Anomalie positive en europium, négative en cérium (M1, M2, M4, M6, M7, M8).

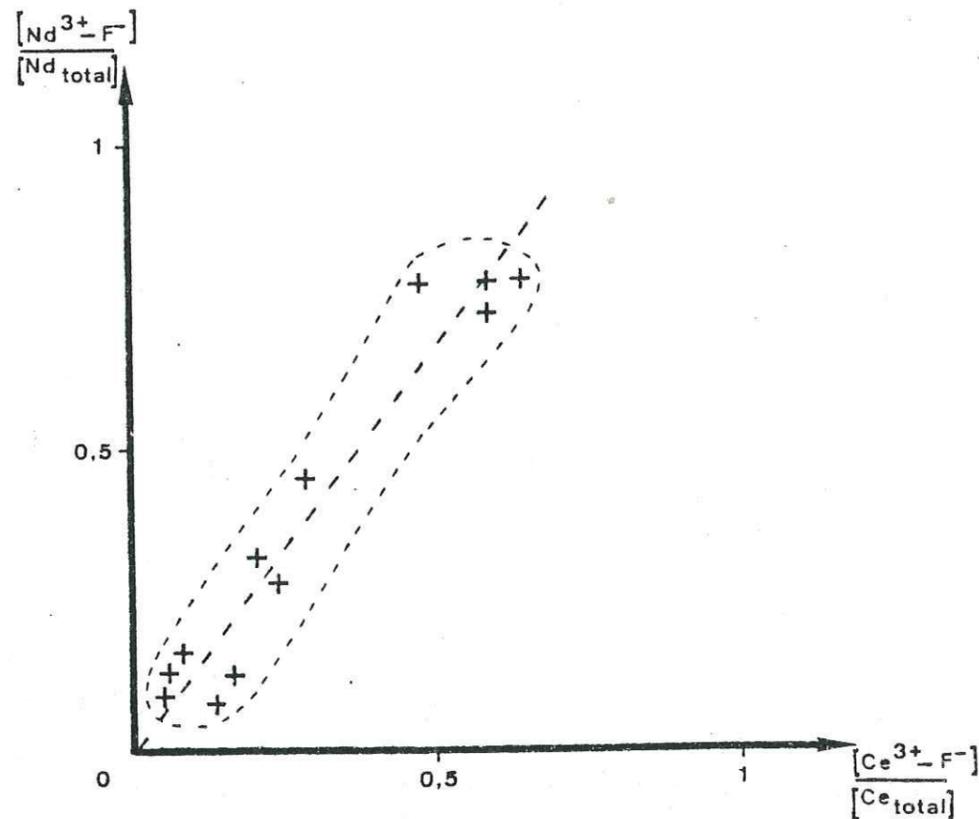


Figure 25 : Rapport $[Nd^{3+} - F^-] / [Nd_{total}]$ en fonction du rapport $[Ce^{3+} - F^-] / [Ce_{total}]$.

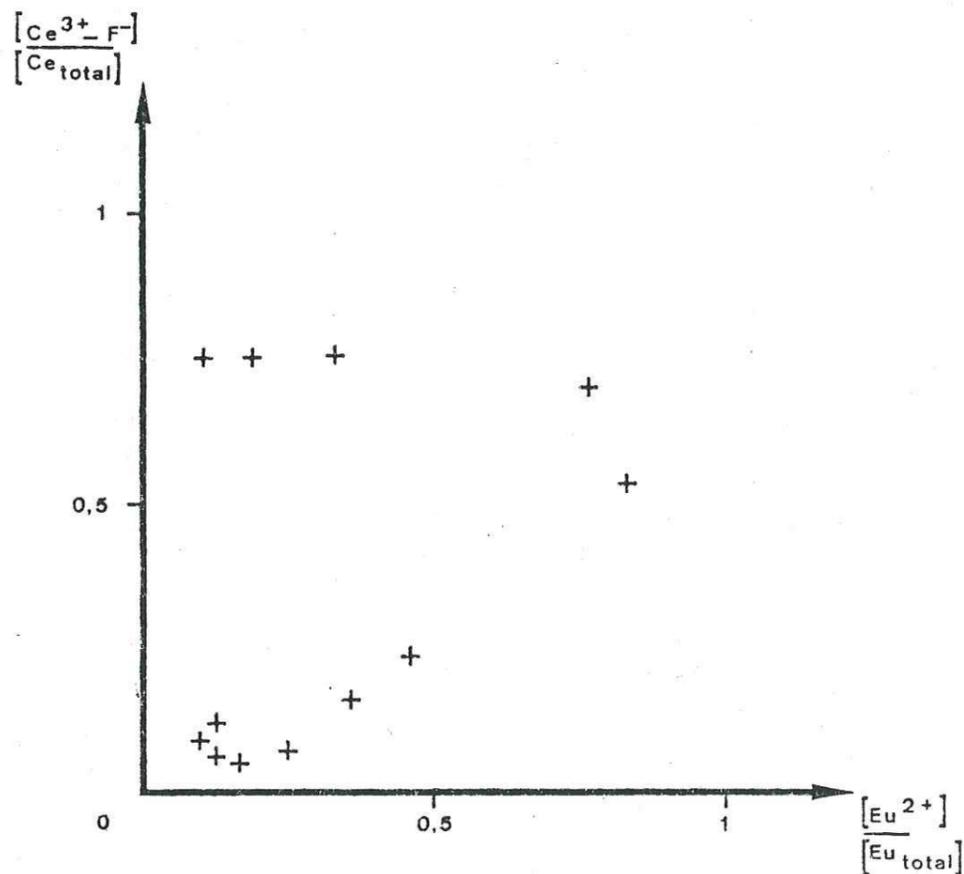


Figure 26 : Rapport $[Ce^{3+} - F^-] / [Ce_{total}]$ en fonction du rapport $[Eu^{2+}] / [Eu_{total}]$.

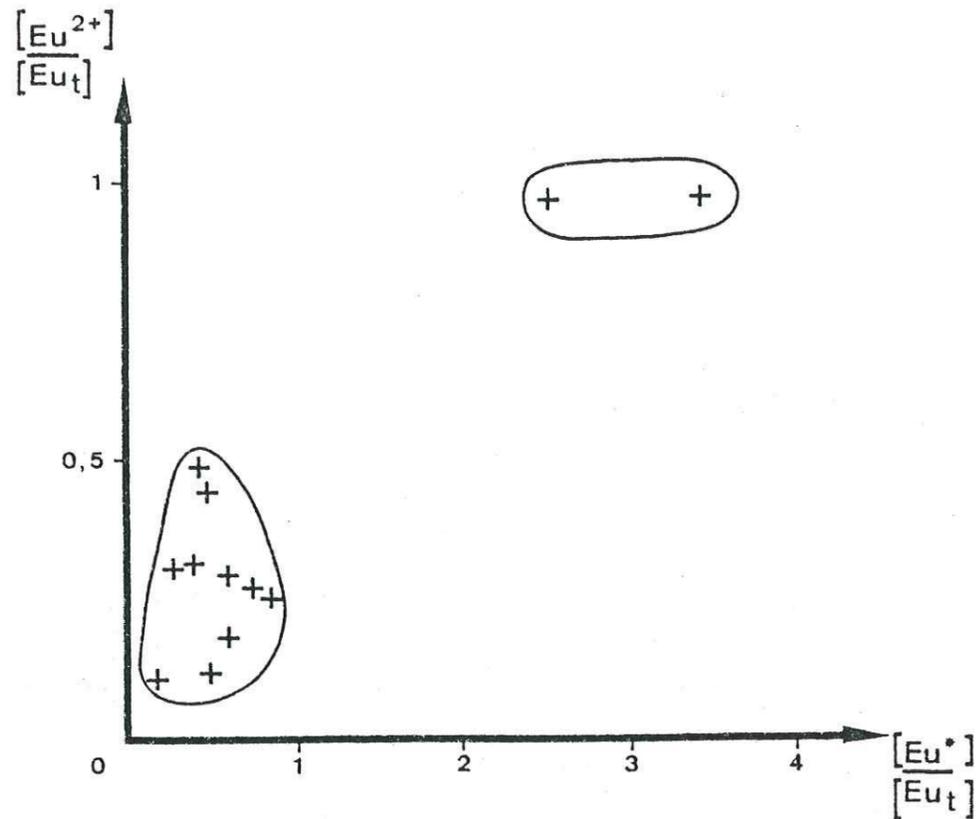


Figure 27 : Rapport $[Eu^{2+}] / [Eu_{total}]$ en fonction du rapport $[Eu^{3+}] / [Eu_{total}]$; $[Eu^{3+}]$ représente la concentration fictive qui définit l'absence d'anomalie.

A priori, on peut tenter d'expliquer cette relation :

- soit par des variations du rapport $[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$ liées à des changements (à température donnée), du potentiel redox ;
- soit, à température et potentiel redox fixés, par une séquestration différentielle d' Eu^{2+} et Eu^{3+} sous forme d'ions complexes.

Nous nous proposons de montrer que pour les filons du Tarn, la première hypothèse doit être retenue. L'argumentation suppose d'abord un rappel sur les complexes des ions lanthanides en solution, puis une discussion des formes de piégeage des terres rares dans les fluorines du Tarn.

6. INTERPRETATIONS

Diverses études effectuées principalement à basse et moyenne température (références in Möller 1982) amènent aux conclusions suivantes, en ce qui concerne les ions lanthanides trivalents.

- Les complexes chlorurés et sulfatés sont en général négligeables au sein des solutions hydrothermales ;
- Les complexes oxhydrilés n'ont d'importance qu'à des pH alcalins ou neutres ; compte-tenu du modèle proposé pour la genèse des filons du Tarn (Deloule 1982), les solutions mères étaient probablement trop acides pour que ces complexes jouent un rôle ;
- Les complexes carbonatés sont très stables mais, en milieu acide, CO_3^{--} est une espèce carbonée minoritaire et, de ce fait on peut négliger leur rôle ;
- Les complexes fluorés présentent des stabilités qui augmentent un peu des terres légères aux terres lourdes, avec un maximum de stabilité pour le terbium. Ces complexes représentent probablement, avec les ions libres, les formes principales de migration des lanthanides dans les solutions mères des filons du Tarn.

En ce qui concerne Eu^{2+} , il est probable qu'il est moins facilement complexable qu' Eu^{3+} en milieu riche en fluor. Il ne paraît pas exister de données expérimentales dans la littérature sur ce sujet.

Formes du piégeage des lanthanides dans les fluorines du Tarn

L'identité entre les teneurs en gadolinium, dosé par activation neutronique, et les teneurs en Gd³⁺ mesurées par RPE montrent que cet élément est entièrement piégé, dans le réseau de la fluorine, en sites cubiques (Méary et al. à paraître). Comme on l'a vu plus haut, le cérium et le néodyme sont piégés sous la forme du complexe tétragonal Ln³⁺ - F⁻ mais également sous une autre forme non observable en RPE : l'hypothèse la plus probable est celle d'un ion simplement en site cubique. En ce qui concerne Eu³⁺, on ne dispose d'aucune information directe par spectrométrie RPE. Le plus vraisemblable est d'admettre que, comme le gadolinium (Z = 64) l'euporium (Z = 63) est localisé en site cubique.

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse selon laquelle la complexation par F⁻ jouerait le rôle principal pour déterminer le rapport [Eu²⁺]/[Eu_{total}²⁺] dans le solide paraît peu vraisemblable. En effet, si la formation des complexes Ln³⁺ - F⁻ résulte de l'incorporation réticulaire de complexes monofluorés déjà présents en solution, la détermination des rapports [Ce³⁺ - F⁻]/[Ce_{total}³⁺] et [Nd³⁺ - F⁻]/[Nd_{total}³⁺] permet une certaine appréciation de l'activité du fluor en solution. Dans la mesure où le piégeage d'Eu³⁺ peut être très faible (échantillons M5 et M12) ou notable (échantillons M6, M7 et M8) alors que la quasi totalité du cérium et du néodyme ont été piégés sous forme de complexes, on peut en déduire que l'entraînement d'Eu³⁺ n'est pas, au premier ordre, sous la dépendance d'un phénomène de complexation dans les solutions hydrothermales.

Ayant rejeté l'hypothèse d'un "camouflage" d'Eu³⁺ par séquestration sous forme de complexe fluoré, on doit donc conclure qu'une valeur élevée du rapport [Eu²⁺]/[Eu_{total}²⁺] dans la fluorine témoigne d'une prédominance de l'euporium bivalent dans les solutions hydrothermales où elle a cristallisé.

Ces résultats apportent donc un argument nouveau en faveur de l'interprétation selon laquelle l'amplitude et le signe des anomalies en euporium de la fluorine sont sous la dépendance du potentiel redox de son milieu de dépôt ; ainsi, les solutions mères des échantillons M5 et M12 présentaient un caractère réducteur plus accentué que celles des autres fluorines étudiées.

L'examen détaillé des spectres normalisés des échantillons de Montroc montre en outre que les anomalies positives en euporium les plus marquées sont accompagnées d'anomalies négatives en cérium particulièrement nettes. Il s'agit d'ailleurs d'un phénomène connu, par exemple dans les Pennines (Shepherd et al. 1982). On peut penser que le milieu était alors assez oxydant pour que le rapport [Ce⁴⁺]/[Ce³⁺] ait été notable dans les solutions mères ; l'anomalie négative en cérium s'expliquerait par les difficultés de substitution de Ce⁴⁺ à Ca²⁺, du fait des différences de rayons ioniques mais surtout à cause des problèmes posés par la neutralisation locale de l'excès de charges électriques positives.

Une autre explication possible est celle d'un piégeage sélectif de Ce⁴⁺ dans un minéral cogénétique, ainsi que l'ont retenue Piper (1974) et Bonnot-Courtois (1980) dans le domaine marin.

Finalement, les spectres normalisés des échantillons de Montroc peuvent être classés en trois ensembles :

- anomalie négative en euporium, anomalie nulle ou positive en cérium (M5 et M12) ; ces deux échantillons sont également remarquables par leur faible déficit en spins Eu²⁺ ; (figure 24a)
- anomalie positive en euporium, anomalie nulle ou positive en cérium (M3, M9, M10, M11) ; (figure 24b)
- anomalie positive en euporium, anomalie négative en cérium (M1, M2, M4, M6, M7, M8) (figure 24c)

Il est tentant de penser que ces trois ensembles témoignent de conditions de moins en moins réductrices, avec successivement prédominance de Eu²⁺ et Ce³⁺ puis Eu³⁺ et Ce³⁺ et enfin Eu³⁺ et Ce⁴⁺. Cette succession est compatible avec les données connues expérimentalement à 25°C puisque les limites de prédominance entre Eu²⁺ et Eu³⁺ et entre Ce³⁺ et Ce⁴⁺ se situent respectivement à des Eh de -0,43 volts et +1,61 volts (Latimer 1952).

7. CONCLUSION : APPORT DES RESULTATS A LA MODELISATION DU DEPOT DE LA FLUORINE DANS LE FILON DE MONTROC

Un modèle de genèse a récemment été proposé pour les filons de Montroc et du Burc (Deloule, 1982). Les températures de dépôt déterminées par l'analyse microthermométrie des inclusions fluides (environ 180° C) et les températures obtenues par application des équations géothermométriques Na/K aux solutions salines piégées dans ces mêmes inclusions (environ 300° C) sont nettement différentes. Il apparaît donc que la cause essentielle du dépôt de CaF₂ est le refroidissement de solutions hydrothermales ayant migré rapidement jusqu'au site du gisement. Dans ce modèle, l'origine des éléments est donc profonde. Des

simulations thermodynamiques montrent que la précipitation de la fluorine résulte essentiellement de la décomplexation de F^- , la sursaturation en fluorine devenant très importante lorsque la température décroît de 300° à 180°C. Ce modèle est compatible avec les résultats que nous avons obtenus.

En effet, si l'on se réfère aux principaux tampons d'oxydo-réduction invoqués dans les systèmes géothermiques (Capuano et Cole 1983), c'est-à-dire aux équilibres hématite-magnétite et CO_2-CH_4 , il apparaît que le refroidissement entre 300° et 150°C. d'une solution tamponnée pour la fugacité d'oxygène abaisse la valeur de f_{O_2} d'un facteur 10^{15} environ.

Ainsi, le seul refroidissement des solutions d'origine profonde tend à les rendre réductrices. Cette explication ne rend cependant pas compte de l'augmentation ultérieure de la fugacité d'oxygène : il faut, alors, invoquer des causes locales qui restent à préciser.

Une explication alternative plus satisfaisante consiste à supposer que la fugacité d'oxygène est réglée, pendant le refroidissement des solutions d'origine profonde, par l'équilibre $SO_4^{--} - S^{--}$. Le rapport $m_{SO_4} / m_{S^{--}}$ peut alors augmenter brutalement au site du dépôt par rupture de sursaturation vis à vis d'un sulfure, à température constante il entraînera l'élévation de la fugacité d'oxygène (Helgeson 1969).

Finalement, nos résultats permettent d'affiner le schéma proposé (Delouie 1982) en distinguant des phases d'injection de solutions, riches en fluor et réductrices et des périodes pendant lesquelles se poursuivait le dépôt alors que la fugacité d'oxygène augmentait, probablement par suite de la précipitation des sulfures associés à la fluorine.

Sur un plan cinétique, le refroidissement des solutions et la mise à l'équilibre des systèmes redox en solution paraissent les phénomènes les plus rapides ; le réajustement de la fugacité d'oxygène à des valeurs plus élevées, probablement par suite de la précipitation de sulfures, est plus lent ; enfin, la précipitation totale de la fluorine à partir de solutions sursaturées est le processus qui nécessite la durée la plus longue.

CONCLUSION

La Résonance Paramagnétique Electronique permet d'identifier et de doser les centres paramagnétiques liés à des lanthanides dans le réseau cristallin des fluorines naturelles ; associée à l'activation neutronique, elle ouvre de nouvelles perspectives dans l'étude des conditions de dépôt des fluides hydrothermaux qui sont à l'origine des gisements fluorés.

Dans ce mémoire nous avons montré que, dans les fluorines étudiées, l'ion cubique trivalent Ln^{3+} constitue toujours la forme exclusivement présente dans le cas du gadolinium mais ne représente pas toujours la forme dominante dans le cas de l'europtium, du cérium et du néodyme. En effet, dans certains échantillons, la forme réduite Eu^{2+} ou les formes complexées $\text{Ce}^{3+} - \text{F}_i^-$ et $\text{Nd}^{3+} - \text{F}_i^-$ apparaissent comme prépondérantes.

La présence de l'europtium divalent aurait pu a priori être attribuée à l'action des rayonnements ionisants. Mais l'étude des corrélations du rapport $[\text{Eu}^{2+}]/[\text{Eu}_{\text{total}}]$ et des anomalies en europtium du spectre normalisé des terres rares nous a permis d'expliquer le phénomène par des variations du potentiel d'oxydo-réduction du milieu de dépôt de la fluorine.

Les résultats obtenus à Montroc sont compatibles avec un modèle distinguant des phases d'injections discontinues de solutions réductrices riches en fluor et des périodes pendant lesquelles se poursuivaient le dépôt de la fluorine.

PERSPECTIVES

L'extension de ce type d'étude à d'autres filons fluorés devrait permettre d'obtenir de nouvelles données sur le comportement des terres rares dans la fluorine et de classer les différents gîtes filoniens à fluorine d'après leur degré d'oxydo-réduction et de complexation.

Il serait également intéressant d'effectuer le même type d'étude dans des fluorines synthétiques dopées en lanthanides obtenues à partir de solutions étalonnées plus ou moins oxydantes, dans la perspective d'élaborer une échelle d'oxydo-réduction.

BIBLIOGRAPHIE

- Aassa R., Vänngård T. (1975). EPR signal intensity and powder shapes : A reexamination. *Journal of Magnetic Resonance* 19 : 308-315.
- Abragam A., Bleaney B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*. Clarendon Press, Oxford.
- Alger S. (1968). *Electron Paramagnetic Resonance : Techniques and Applications*. New York, Interscience.
- Baker J.M., Davies E.R., Hurrell J.P. (1968). Electron nuclear double resonance of calcium fluoride containing Yb^{3+} and Ce^{3+} in tetragonal sites. *Proc. Roy. Soc. A308* : 403-431.
- Béziat P. (1973). Style des déformations et figures d'interférences sur la bordure sud-est du Sidobre (versant nord de la Montagne Noire). *Bull. BRGM section II,4* : 161-183.
- Béziat P., Blès J.L., Fortuné J.P., Lhégu J. (1982). Les filons à fluorine de l'Albigeois ; présentation générale, guides de prospection. *Bull. BRGM section I,4* ; 417-426.
- Bijvank E.J., den Hartog H.W. (1977). EPR of Gd^{3+} - metal-ion complexes in CaF_2 , BaF_2 and SrCl_2 . *Phys. Rev. B* 16: 1008-1019.
- Blès J.L., Bonijoly D., Gros Y. (1982). Apport de l'analyse structurale à la connaissance des gîtes filoniens. *Bull. BRGM section II,4* : 427-426.
- Bonijoly D. (1980). Etude structurale et minéralisation d'une plateforme carbonatée : le Quercy. Thèse de 3^e cycle, Université d'Orléans.
- Bonnot-Courtois C. (1980). Le comportement des terres rares au cours de l'altération sous-marine et ses conséquences. *Chemical Geol.* 30: 119-131.
- Brätter P. Jacob K.H., Luck J. (1972). Le fractionnement des terres rares. *Erzmetall Dtsch* 25: 389-394.
- Capuano R.M., Cole O.R. (1983). Fluid-mineral equilibria in a hydrothermal system, Roosevelt Hot Springs, Utah. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 1353-1364.

- Chatagnon B., Galland D. (1982). RPE de la fluorite naturelle ; inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 150: 37-42.
- Chatagnon B., Méary A. (1982). Nouvelle méthode d'étude des terres rares dans les gisements fluorés basés sur des corrélations RPE - Analyse par activation neutronique. Bull. BRGM section II,4: 359-364.
- Chatagnon B. (1981). Etude par résonance paramagnétique électronique des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques dans la fluorite naturelle. Exemple d'application à la prospection minière et à la géochimie. Thèse de spécialité : géologie appliquée, Université de Grenoble.
- Chatagnon B., Galland D., Gloux P., Méary A. (1982). L'ion paramagnétique Tm^{2+} dans la fluorite. Un témoin de la radioactivité dans le gisement. Mineral deposita 7 : 411-422.
- Courtois (1974). Les terres rares dans quelques minerais de fer. Entraînement expérimental des lanthanides sur hydroxyde ferrique. Thèse de 3^e cycle, Université de Paris.
- Couturier P. (1980). Contribution à l'étude géologique et géologique du district à fluorine de l'Albigeois cristallin. Région de Montroc-Le Burc (Tarn). Thèse de 3^a cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Deloule E. (1981). Contribution à l'étude génétique des concentrations de fluorine. Application aux gisements du Tarn. Thèse de 3^e cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Deloule E. (1982). The genesis of fluorspar hydrothermal deposits at Montroc and Le Burc (Tarn), deduced from the analysis of fluid inclusions. Econ. Geol. USA 77: 1867-1874.
- Deloule E., Bourrat X. (1982). Histoire des fluides d'après l'étude des inclusions dans les filons de fluorine du Tarn (France). Bull. BRGM section II,4: 347-352.
- Delpont G. (1973). Les séries métamorphiques de l'Albigeois à l'est de Réalmont (Tarn). Thèse de 3^e cycle, Université de Toulouse.

- Deschomet R. (1978). Le gîte de fluorine de Trébas, Tarn, France (pétrographie, tectonique, géologie, métallogénie). Thèse de 3^e Cycle, Université Lyon II.
- Dvir M., Low W. (1960). Paramagnetic resonance spectra of impurities in calcium fluoride. Proc. Roy. Soc. 75: 136-138.
- Fong F.K. (1967). Lattice defects, ionic conductivity and valence change of rare-earth impurities in alkaline earth halides. Progress in Sol.St.Chem. 3: 135-212.
- Friedman E., Low W. (1960). Effect of thermal treatment of paramagnetic resonance spectra of rare earth impurities in calcium fluoride. J. Chem. Phys. 33: 1275-1276.
- Galland D. (1981). CEN-Grenoble, DRF/Section de résonance magnétique.
- Grappin C., Treuil M., Yaman S., Touray J.C. (1979). Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche Occidentale (France). Mineral Deposita 14: 297-309.
- Guillon J.H. (1963). Etude géologique et métallogénique de l'Albigeois : Région d'Alban-Trébas. Thèse de 3^e cycle, Université de Paris.
- Hamers R.J., Wietfeldt J.R., Wright J.C. (1982). Defect chemistry in CaF_2 : Eu^{3+} . J. Chem. Phys. 77: 683-692.
- Hayes W. (1974). Crystals with the fluorite structure. Clarendon Press, Oxford.
- Hayes W., Twidell J.W. (1963). Paramagnetic resonance of irradiated CaF_2 containing rare-earth salts. In paramagnetic resonance VI: 163-166.
- Helgeson H. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci. 267: 729-804.
- Horai K. (1964). Electron spin resonance of Eu^{2+} and Gd^{3+} in CaF_2 . J. Phys. Soc. Japan 19: 2241-2242.

- Hubert P., Joron J.L., Touray J.C., Treuil M. (1982). Le spectre des lanthanides de la fluorine, indicateur possible de l'histoire des solutions hydrothermales. Application au district du Tarn. Bull. BRGM section II, 4: 365-369.
- Jebrak M. (1978). Le filon des Farges et les minéralisations à barytine, fluorine et galène du district d'Ussel dans leur cadre géologique (Massif Central français). Thèse de 3^e cycle, Université d'Orléans.
- Joseph D. (1974). Etude géologique et minéralogique des gisements de fluorine de Voltennes et de Maine (Saône-et-Loire, France). Thèse de 3^e cycle, Université d'Orléans.
- Kiss Z.J. (1962). Crystal field splitting in $\text{CaF}_2: \text{Nd}^{3+}$. J. Chem. Phys. 38: 1476-1480.
- Latimer W.M. (1952). Oxydation potentials. Prentice Hall, New York.
- Lhégu, J., Jebrak M., Touray J.C., Ziserman A. (1982). Les filons de fluorine et de barytine du Massif Central français. Bull. BRGM section II, 2: 165-177.
- Low W. (1958). Paramagnetic resonance spectrum of trivalent gadolinium in the cubic field of calcium fluoride. Phys. Rev. 109: 265-271.
- Low W. (1960). Paramagnetic and optical spectra of ytterbium in the cubic field of calcium fluoride. Phys. Rev. 118: 1608-1609.
- Marchand L. (1976). Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gîte de Maine (Saône-et-Loire, France). Thèse de spécialité, Université d'Orléans.
- Marchand L., Joseph D., Touray J.C., Treuil M. (1976). Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides - Application au gîte de Maine (71 - Cordesse, France). Mineral Deposita 11: 357-379.
- Méary A., Galland D., Chatagnon B., Diebolt J. A study of Gd, Ce and Eu impurities in fluorite deposits by electron paramagnetic resonance and neutron activation analysis. Physics and Chemistry of Minerals. In press.

- Mertz J.L., Pershan P.S. (1967). Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride. Phys. Rev. 162: 217-247.
- Möller P. (1982). Lanthanoids as a geochemical probe and problems in lanthanoid geochemistry. Distribution and behaviour of lanthanoids in non-magmatic-phases. In: S.P. Sinha (Editor): Systematics and properties of the lanthanoids. Nato Advanced Study Institute, Braülage, in press.
- Möller P., Parekh P.P. (1976). Fractionation of the rare-earth elements as a geochemical indicator of fluorspar genesis. Int. Symp. Anal. Chem. in Exploration, Mining and Processing of Materials. Proc. Symp. Johannesburg 1976. IUPAC, Johannesburg 1976; Extended. Abst. n° 107.
- Nicolet B. (1963). Etude géologique et métallogénique de l'Albigeois, région Alban-St Jean de Jeanne (Tarn). Thèse de 3^e cycle, Université de Paris.
- Osiko V.V. (1964). The thermodynamics of optical center in $\text{CaF}_2-\text{TR}^{3+}$ crystals. Sov. Phys. Sol. St 7: 1271-1272.
- Piper D.Z. (1974). Rare-earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. Geochim. Cosmochim. Acta 38: 1007-1022.
- Royaud J., Tréville B. (1974). Détermination expérimentale d'un facteur de forme de raie de résonance. CR Acad. Sc. Paris 279: 215-217.
- Shepherd T.J., Darbyshire D.P.E., Moore G.R., Greenwood D.A. (1982). Rare-earth element and isotopic geochemistry of the North Pennine ore deposits. Bull. BRGM, section II, 4: 371-377.
- Sierro J., Lacroix R. (1960). Résonance paramagnétique dans les fluorines de l'ion Gd^{3+} soumis à un champ cristallin tétragonal. CR Acad. Sc. Paris 250: 2686-2687.
- Soulié M. (1971). Observations minéralogiques et métallogéniques sur le district à fluorine du Tarn. Etude de la mine du Burc. Thèse de 3^e cycle, Université de Toulouse.
- Struck C.W., Herzfeld F. (1965). Vibrational levels of $^2\text{D-E}$ state of Ce^{3+} in CaF_2 . J. Chem. Phys. 44: 464-468.

- Treuil M., Varet J. (1973). Critères volcanologiques, pétrologiques et géochimiques de la genèse et de la différenciation des magmas basaltiques : exemple de l'Afar. BSGF 7: 506-540.
- Vassal M. (1980). Géologie des filons à fluorine de l'Albigeois cristallin. Thèse de 3^e cycle, Université de Toulouse.
- Viallefond L. (1963). Etude géologique et métallogénique de l'Albigeois, région de Montredon-Labessonnié (Tarn). Thèse de 3^e cycle, Université de Paris.
- Vincow G., Low W. (1960). Paramagnetic resonance spectra of f^3 ions in a cubic site. Phys. Rev. 122: 1390-1392.
- Wagner J., Mascarenhas S. (1971). Production of photochromic bands from dipole centers in irradiated $CaF_2: Ce$. Phys. Rev. Lett. 27: 1514-1516.
- Walsh J.N., Buckley F., Barker J. (1981). The simultaneous determination of the rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. Chem. Geol. 33: 141-153.
- Weber M., Bierig W. (1964). Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluorite. I. Resonance spectra and crystal fields. Phys. Rev. 134: A1492-A1503.
- Whittaker E.J.W., Muntus R. (1970). Ionic radii for use in geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 34: 945-956.
- Yaman S. (1977). Etude géologique et minéralogique des filons de fluorine de la Charbonnière (Haute-Vienne) et du Châtelet (Vienne). Thèse de 3^e cycle, Université d'Orléans.

ANNEXE I

Bulletin du BRGM
(2), section II, n° 4, 1982, pp. 359 à 364, 1 fig., 3 tabl.

Nouvelle méthode d'étude des terres rares dans les gisements fluorés basée sur des corrélations RPE - analyse par activation neutronique

A new method for the rare earth element study of fluorite deposits using combined
EPR-NAA techniques.

B. Chatagnon *, A. Meary**

Mots-clés : Méthode-nouvelle, Corrélation, RPE, Analyse-activation-neutronique, Lanthanide, Fluorite, Oxydation, Fluide-minéralisateur, Tarn (Mine-Burc).

Résumé

En combinant les techniques de Résonance paramagnétique électronique (RPE) et d'analyse par activation neutronique, nous évaluons le pourcentage de lanthanide présent sous forme réduite ou oxydée dans la fluorine (cas de l'europlum, cérium et ytterbium) : l'analyse par activation neutronique nous donne la teneur totale de la terre rare diluée dans le cristal et la RPE nous permet de mesurer la concentration de la forme réduite ou oxydée. Les rapports

$$[Eu^{2+}]/[Eu_{total}], [Ce^{3+}]/[Ce_{total}], [Yb^{3+}]/[Yb_{total}]$$

sont alors connus. Leur détermination permet de suivre les variations du caractère plus ou moins oxydant de la solution minéralisante.

Abstract

Using EPR in conjunction with NA analysis, a new method is proposed for the rare earth element study of fluorite deposits. For fluorite samples from the Burc Mine (Tarn district), it is possible to show that by measuring the ratios

$$[Eu^{2+}]/[Eu_{total}], [Ce^{3+}]/[Ce_{total}], [Yb^{3+}]/[Yb_{total}]$$

one can define the overall oxidised-reduced state of the mineralising fluids and hence classify the samples according to their relative degree of oxidation.

1 - Introduction

Les géochimistes ont démontré récemment que les courbes de distribution des lanthanides dans certains minéraux comme la fluorine sont des indicateurs du mode de genèse de ces minéraux qui permettent de préciser la dynamique du dépôt hydrothermal et de distinguer les solutions-mères de générations successives de fluorine [C. GRAPPIN *et al.*, 1979 ; L. MARCHAND *et al.*, 1976 ; L. MARCHAND, 1976 ; P. BRÄTTER *et al.*, 1972].

Certaines terres rares (par exemple Eu, Yb, Ce) peuvent se trouver dans le cristal sous deux états de charge : un état oxydé (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+}) et un état réduit (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Ce^{3+}). La valeur du pourcentage de lanthanide présent sous l'une de ces formes ioniques peut alors servir d'indicateur pour estimer le caractère plus ou moins oxydant de la solution hydrothermale qui est à l'origine de la minéralisation.

* Centre d'études nucléaires de Grenoble, Département de recherche fondamentale, Section de résonance magnétique, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France.

** Institut Dolomieu, Géologie, Minéralogie, Université scientifique et médicale de Grenoble, France.

La méthode analytique employée pour le dosage des terres rares, l'analyse par activation neutronique, renseigne sur la teneur totale du cristal en telle ou telle terre rare, qu'elle soit piégée en substitution du calcium ou localisée dans les microfractures et les inclusions fluides, mais elle ne fournit aucune précision sur l'état de charge de la terre rare.

Nous avons déjà montré que la RPE permet d'observer certains états de charge bien définis des terres rares et d'en estimer la concentration [B. CHATAGNON, D. GALLAND, 1982 ; B. CHATAGNON, 1982].

En combinant ces deux méthodes d'analyse, nous pouvons alors déterminer les proportions de la terre rare sous forme oxydée ou réduite dans le cas de l'euro-pium, du cérium, de l'ytterbium. L'intérêt de l'étude simultanée de ces trois terres rares est d'asseoir plus

solidement les conclusions en permettant des recoupe-ments entre les différents résultats.

Par RPE nous mesurons donc les concentrations des centres paramagnétiques Eu^{2+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} et par activation neutronique la teneur totale en europium, ytterbium et cérium de l'échantillon. Les rapports

$$[Eu^{2+}]/[Eu_{total}], [Yb^{3+}]/[Yb_{total}], [Ce^{3+}]/[Ce_{total}]$$

sont alors connus.

$$([Ce_t] = [Ce^{3+}] + [Ce^{4+}],$$

$$[Yb_t] = [Yb^{3+}] + [Yb^{2+}],$$

$$[Eu_t] = [Eu^{2+}] + [Eu^{3+}])$$

Nous montrons à travers l'étude de quelques échantil-lons les possibilités qu'offre l'utilisation combinée de la RPE et de l'activation neutronique.

2 - Etude géochimique de quelques échantillons de la mine du Burc

2.1. - Résultats de l'analyse par activation neutronique

a) Teneur en lanthanides et traitement des données

Les résultats de l'analyse par activation neutronique de six échantillons de fluorine provenant de la mine du Burc sont donnés dans le tableau I. Les analyses ont été effectuées par P. HUBERT (Université d'Orléans).

TABLE I. - Résultats de l'analyse par activation neutronique et normalisation aux chondrites. Neutron activation analysis results for fluorite (Burc Mine, Tarn).

	BG 44		BG 66		BG 49		B 5		B 7 ₁		B 7 ₂	
	ppm	([Ce ³⁺]/[Ce _t])	ppm	([Ce ³⁺]/[Ce _t])	ppm	([Ce ³⁺]/[Ce _t])	ppm	([Ce ³⁺]/[Ce _t])	ppm	([Ce ³⁺]/[Ce _t])	ppm	([Ce ³⁺]/[Ce _t])
La	5.60	17.50	2.03	6.34	1.27	3.93	4.79	14.96	1.68	5.25	0.88	2.70
Ce	10.40	11.06	6.02	6.40	3.62	3.85	9.73	10.57	4.58	5.01	2.23	2.37
Nd	7.10	11.83	6.90	11.50	-	-	7.93	13.50	6.58	10.95	3.50	5.0
Sm	2.04	10.20	3.84	19.20	2.50	12.50	2.77	13.85	3.54	17.70	1.19	5.90
Eu	1.04	14.24	2.58	35.34	1.78	24.38	1.53	21.23	1.87	25.61	0.80	10.27
Gd	3.93	12.80	9.47	30.54	8.84	22.06	5.78	18.64	8.57	27.64	3.18	10.25
Tb	0.77	15.40	1.58	31.60	1.35	27.0	1.03	20.60	1.40	28.0	0.54	10.80
Tm	0.37	11.21	0.71	21.51	0.68	20.60	0.41	12.30	0.37	11.21	0.12	3.63
Yb	1.13	5.94	1.40	7.36	1.95	10.26	1.26	6.64	0.85	4.47	0.32	1.68
Lu	0.13	4.19	0.16	5.16	0.26	8.38	0.15	4.83	0.09	2.90	0.04	1.29

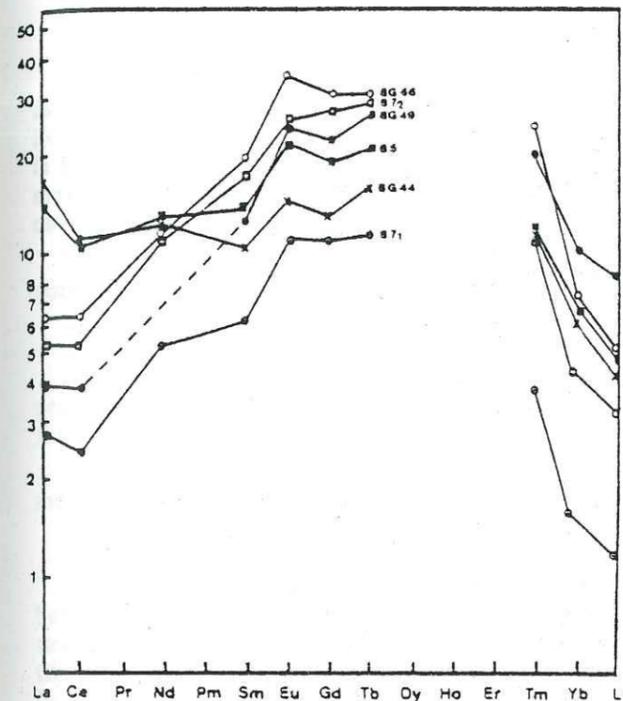


FIG. 1. - Courbes de distributions des différents échantillons analysés normalisées par rapport aux chondrites (mine du Burc, Tarn). Chondrites normalised REE distribution curves for fluorites (Burc Mine, Tarn).

ces courbes incite à penser qu'une même solution est à l'origine de la minéralisation. L'enrichissement relatif des échantillons BG 44 et B 5 en terres rares légères (lanthane et cérium) pourrait par contre être le signe d'une cristallisation précoce de ces fluorures, les terres rares légères étant entraînées les premières dans la solution hydrothermale.

c) Teneur en europium

Une anomalie négative en europium permet générale-ment de dire que cette terre rare se trouvait sous la forme divalente dans la solution. En effet, lorsque l'euro-pium se trouve sous la forme divalente dans la solution, il peut être adsorbé par certains minéraux de la gangue (feldspaths, plagioclases...) et l'on constate alors un appauvrissement relatif de la fluorine en cet élément.

Dans aucun de nos échantillons il n'est observé d'anomalie négative en europium. Il n'est donc pas possible, à l'aide de la seule analyse par activation, de se prononcer sur la forme ionique de l'euro-pium en solution.

2.2. - Analyse par RPE

a) Mode opératoire

Il s'agit tout d'abord de déterminer pour chaque échantillon la concentration en chaque ion lanthanide paramagnétique. La concentration absolue en un centre paramagnétique peut être déterminée à partir de son

TABLE II. - Résultats de l'analyse par RPE (le symbole I représente l'intensité du signal de RPE rapportée au poids de l'échantillon analysé) (mine du Burc, Tarn). EPR analysis results for fluorite (symbol I represents the intensity of the EPR signal relative to the weight of the sample analysed) (Burc Mine, Tarn).

centre parama-gnétique identifié	IBG 44	IBG 66	IBG 49	IB 5	IB 7 ₂	IB 7 ₁
Gd ³⁺	126.75	237.15	191.35	200	246.3	100
Eu ²⁺	42.08	2.0	20.83	16.9	21.8	18.16
Ce ³⁺ - F ⁻	127.75	5.3	6.17	7.8	4.5	4.2
Nd ³⁺ - F ⁻	22.4	0.66	1.23	2.11	0.45	0.71
Tm ²⁺	30.56	29.33	9.25	43.15	27.2	15.7
Yb ³⁺	23.04	74	126.54	87.3	31	8.5
Er ³⁺	166.33	240	353.39	222.1	245.5	75.7
Dy ³⁺	170.34	280	188.27	191.6	500	54.3
Ho ²⁺	non mesuré	?	?	non mesuré	non mesuré	0
Er ³⁺ - F ⁻	non mesuré	0	0	non mesuré	non mesuré	0
O ²⁻ - Na ⁺	0	0	non mesuré	0	0	0

signal RPE. Nous nous contenterons ici de déterminer les concentrations à une proportionnalité près en mesurant pour chaque centre l'intensité d'une des raies de RPE. Cette intensité doit être mesurée dans les mêmes conditions expérimentales pour chaque échantillon et rapportée à un même poids unitaire. On pourra alors écrire :

$$[Gd^{3+}] = K_{(Gd^{3+})} \cdot I(Gd^{3+})$$

$$[Eu^{2+}] = K_{(Eu^{2+})} \cdot I(Eu^{2+}) \dots$$

où $K_{(Gd^{3+})}$, $K_{(Eu^{2+})}$, ... sont indépendants de l'échantillon⁽¹⁾.

b) Résultats

La liste des différents centres paramagnétiques observés dans les échantillons du Burc est présentée dans le tableau II. Le symbole I dans ce tableau représente l'intensité du signal de RPE.

2.3. - Analyse combinée RPE - activation neutronique

Par l'analyse par activation neutronique, nous avons accès à la teneur T_L totale de l'échantillon en un certain lanthanide L. *A priori*, ce lanthanide peut être dilué dans la matrice cristalline, mais peut être aussi localisé dans des microfractures ou dans des inclusions liquides du cristal. La teneur totale est la somme des trois teneurs partielles correspondantes.

Dans le cas idéal où la totalité des lanthanides de l'échantillon est diluée dans le cristal (pas de piégeage dans des microfractures ou dans des inclusions fluides), on a $T_L = [L]$, [L] représentant la concentration du lanthanide dans la matrice cristalline.

Par RPE, nous pouvons mesurer la concentration $[L^{n+}]$ de l'une des formes ioniques du lanthanide L dans la matrice cristalline, avec bien entendu $[L^{n+}] \leq [L]$. Pour le gadolinium par exemple, nous mesurerons la concentration $[Gd^{3+}]$ en ions Gd^{3+} substitutionnels isolés (site cubique). Dans le cas limite où le lanthanide entre dans le cristal uniquement sous la forme observable par RPE : $[L^{n+}] = [L]$.

L'ion gadolinium ne peut dans la fluorine prendre que le seul état de valence trivalent. Dans les échantillons du Burc, seule la forme trivalente isolée a été observée.

(1) Nous rappelons que le nombre de spins d'un centre paramagnétique est directement proportionnel à l'aire de la surface enveloppée par le signal d'absorption de RPE correspondant. Une double intégration du signal en première dérivée permet de calculer cette aire. Il est alors possible, par comparaison à un échantillon de référence dont le nombre de spins par unité de volume est connu, de déterminer cette concentration en spins. Il serait aussi possible d'évaluer les coefficients K.

Nous pouvons dans ce cas écrire :

$$[Gd] = [Gd^{3+}]$$

D'autre part, nous pouvons mettre en évidence une quasi-proportionnalité entre l'intensité de la raie de RPE du centre Gd^{3+} et la teneur totale T_{Gd} en gadolinium. Nous trouvons en effet, compte tenu du fait que

$$Gd^{3+} = K_{(Gd^{3+})} \cdot I(Gd^{3+}) :$$

$$[Gd^{3+}]_{B5} T_{B71} = 1,10 T_{B5} [Gd^{3+}]_{B71}$$

$$[Gd^{3+}]_{B71} T_{B72} = 1,09 T_{B71} [Gd^{3+}]_{B72}$$

$$[Gd^{3+}]_{B72} T_{B5} = 0,8 T_{B72} [Gd^{3+}]_{B5}$$

$$[Gd^{3+}]_{BG44} T_{BG49} = 1,14 T_{BG44} [Gd^{3+}]_{BG49}$$

$$[Gd^{3+}]_{BG49} T_{BG66} = 1,11 T_{BG49} [Gd^{3+}]_{BG66}$$

$$[Gd^{3+}]_{BG66} T_{BG44} = 0,8 T_{BG66} [Gd^{3+}]_{BG44}$$

Les concentrations mesurées par RPE sont donc quasi-proportionnelles aux teneurs mesurées par activation neutronique. La façon la plus simple d'interpréter cette loi de proportionnalité est d'admettre que ces deux grandeurs sont égales.

$$T_{Gd} = [Gd] = [Gd^{3+}]$$

On peut donc en conclure que pratiquement tout le gadolinium mesuré par activation neutronique se trouve dans le réseau de la fluorine en substitution du calcium. *La quantité de gadolinium qui pourrait être piégée dans des microfractures ou dans des inclusions fluides du cristal est négligeable par rapport à celle piégée en substitution dans le réseau cristallin.*

En raison de la grande similitude de comportement des lanthanides dans la fluorine, il semble raisonnable d'étendre ce résultat à l'ensemble des terres rares et donc d'écrire la relation plus générale :

$$T_L = [L] = [L^{n+}]_{\text{paramag.}} + [L^{(n\pm 1)+}]_{\text{non paramag.}}$$

L'euporium, l'ytterbium, le cérium peuvent dans la fluorine posséder deux états de charge : un état oxydé (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+}) et un état réduit (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Ce^{3+}). Nous écrivons donc :

$$T_{Eu} = [Eu^{2+}] + [Eu^{3+}],$$

$$T_{Ce} = [Ce^{3+}] + [Ce^{4+}], T_{Yb} = [Yb^{2+}] + [Yb^{3+}]$$

Eu^{2+} , Yb^{3+} et Ce^{3+} forment des centres observables par RPE. Nous pouvons alors déterminer pour un lanthanide L les rapports $[L^{n+}]/T_L$ à une proportionnalité près en les remplaçant par $I_{L^{n+}}/T_L$, ce qui nous permettra de classer les échantillons en fonction de leur plus ou moins grande proportion en terre rare réduite ou oxydée.

Résultats (tabl. III)

Analyse de l'euporium

L'échantillon BG 44 est celui qui présente la plus forte proportion en europium divalent. Ce serait donc l'échantillon qui aurait cristallisé à partir de la solution la plus réductrice. A l'inverse, l'échantillon BG 66 présente un rapport très faible, la solution de cristallisation devait donc être beaucoup moins réductrice.

Nous allons voir que l'étude des rapports $I_{Ce^{3+}}/T_{Ce}$ corrobore ces résultats.

Analyse du cérium

A l'état trivalent qui est paramagnétique, le cérium peut être soit isolé dans le cristal, soit complexé avec le fluor sous la forme $Ce^{3+} - F^-$.

Le classement obtenu dans ce cas (tabl. III) est bien le même que celui trouvé dans le cas de l'euporium.

Analyse de l'ytterbium

Comme pour les deux autres terres rares, c'est encore l'échantillon BG 44 qui renferme la plus grande proportion en forme réduite (Yb^{2+}). Mais cette fois, les échantillons BG 66, BG 49 et B 5 se classent dans l'ordre inverse. Nous savons que l'ytterbium vient nettement après l'euporium et le samarium dans l'ordre de facilité de réduction des terres rares. Il est fort probable que pour ces échantillons la solution minéralisante ait été suffisamment réductrice pour réduire en partie l'euporium et le cérium mais pas suffisamment réductrice pour

Plus forte teneur en terres rares réduites	$[Eu^{2+}] / T_{Eu}$	$[Ce^{3+} - F^-] / T_{Ce}$	$[Yb^{3+}] / T_{Yb}$
	BG 44 (40)	BG 44 (12)	BG 44 (20)
B 71 (25)	B 71 (1,9)	B 71 (27)	
BG 49 (17,7)	BG 49 (1,7)	B 72 (33)	
B 72 (11,5)	B 72 (1)	BG 66 (53)*	
B 5 (11)	BG 66 (0,9)	BG 49 (65)*	
BG 66 (0,8)	B 5 (0,8)	B 5 (69)*	

TABL. III. - Rapports de l'intensité du signal de RPE des centres Eu^{2+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} sur la concentration totale en europium, ytterbium ou cérium. Ratios of the EPR signal intensity for Eu^{2+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} centres to the total concentration in europium, ytterbium or cerium.

Les échantillons ont été classés en fonction de leur plus ou moins grande proportion en terre rare réduite. Pour BG 66, BG 49 et B 5, l'ytterbium ne se trouve que sous la forme trivalente : la solution minéralisante n'a pas été assez réductrice pour commencer à le réduire, ce qui explique les valeurs très proches trouvées pour le rapport $I_{Yb^{3+}}/[Yb]$.

commencer à réduire l'ytterbium. Si l'on admet que tout l'ytterbium se trouve sous la forme trivalente, l'inversion traduit simplement l'inexactitude des mesures pour trois grandeurs qui devraient en réalité être identiques.

3 - Conclusion

La méthode d'analyse combinée RPE-activation neutronique nous a permis de montrer :

1- Que les lanthanides dans les échantillons analysés sont totalement incorporés de façon substitutionnelle dans le réseau cristallin, c'est-à-dire que la teneur en terres rares piégées dans les microfractures ou les inclusions fluides du cristal est négligeable par rapport à la concentration piégée en substitution dans le cristal.

Références bibliographiques

BRÄTTER P., JACOB K.H., LUCK J. (1972). - Le fractionnement des terres rares dans les fluorines. Prétraduction BRGM n° 78, *Erzmetall.*, 25, pp. 389-394.
 CHATAGNON B., GALLAND D. (1982). - RPE de la fluorite naturelle : inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 105, pp. 37-42.

CHATAGNON B. (1981). - Etude par résonance paramagnétique électronique des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques dans la fluorite naturelle. Exemple d'application à la prospection minière et à la géochimie. Thèse de spécialité, Géologie appliquée, Université de Grenoble.

GRAPPIN C., TREUIL M., YAMAN S., TOURAY J.C. (1979). - Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche occidentale (France). *Mineral. Deposita*, 14, pp. 297-309.

MARCHAND L. (1976). - Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale

et application au gîte de Maine (Saône-et-Loire, France). Thèse de spécialité, Université d'Orléans.

MARCHAND L., JOSEPH D., TOURAY J.C., TREUIL M. (1976). - Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides. Application au gîte du Maine (71 - Cordesse, France). *Mineral. Deposita*, 11, pp. 357-379.

ANNEXE II

L'ion Paramagnétique Tm^{2+} dans la Fluorite

Un Témoin de la Radioactivité dans le Gisement

B. Chatagnon¹, D. Galland, P. Gloux² et A. Méary¹

C.E.N.G., DRF-G/Résonance Magnétique, 85X, 38041 Grenoble-Cédex, France
(1: Institut DOLOMIEU, U.S.M.G.; 2: C.N.R.S.)

Après avoir vérifié que l'ion paramagnétique Tm^{2+} est créé dans la fluorite naturelle par réduction de l'ion Tm^{3+} sous irradiation, nous proposons une estimation de la fraction $[Tm^{2+}]/[Tm_{total}]$, à une proportionnalité près, fondée sur la seule spectroscopie de R. P. E.. L'analyse par R. P. E. d'un échantillonnage qui recouvre divers gisements de fluorite prouve alors qu'il existe deux contributions possibles à l'irradiation: un rayonnement gamma émis par des descendants de l'uranium présents dans le gisement, le rayonnement alpha du samarium 147 que recèle le réseau même de la fluorite. Nous montrons que la sonde paramagnétique Tm^{2+} /fluorite est suffisamment sélective pour caractériser une radioactivité anormale dans l'histoire du gisement.

We verify that the paramagnetic ion Tm^{2+} is created in natural fluorite by the reduction of the ion Tm^{3+} under irradiation. We propose that the fraction $[Tm^{2+}]/[Tm_{total}]$ may be estimated, to within a factor of proportionality, by a method based solely on E. P. R.. The analysis by E. P. R. of samples of fluorite from diverse origins then shows that there are two possible contributions to the irradiation: a gamma radiation emitted by daughter isotopes of uranium present in the deposit, the alpha radiation from samarium 147 in the fluorite lattice itself. We show that the paramagnetic probe Tm^{2+} in fluorite is selective enough to characterize abnormal radioactivity in the history of the deposit.

1. INTRODUCTION

La distribution des lanthanides dans la fluorite a déjà fait l'objet de nombreuses études de la part des géochimistes. Divers auteurs (Grappin et al., 1979; Marchand et al. 1976; Marchand, thèse, 1976; Brätter et al., 1972) ont montré que les courbes de distribution

des lanthanides dans la fluorite sont un indice du mode de genèse des filons et permettent de distinguer les épisodes successifs de minéralisation dans un même gisement. Mais la méthode analytique généralement utilisée, l'analyse par activation neutronique, ne fournit de renseignements ni sur la situation des lanthanides dans le cristal, ni sur leur état de charge. Ces données sont

pourtant d'un grand intérêt pour pouvoir aborder l'étude thermodynamique de mise en place de la minéralisation.

Dans un travail récent (Chatagnon et Galland, 1982) fondé sur la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.), nous avons montré que les lanthanides entrent dans le réseau de la fluorite en substitution du calcium. La R.P.E. nous a permis d'identifier les ions trivalents du gadolinium, de l'erbium, de l'ytterbium, du cérium, du dysprosium et du néodyme et les ions divalents de l'euporium, du thulium et de l'holmium.

Si nous classons ces neuf terres rares plus le samarium dans l'ordre

Eu, Sm, Yb, Tm, Nd, Er, Ho, Dy, Gd, Ce,

la stabilité de la forme ionique réduite, c'est-à-dire divalente, décroît de la gauche vers la droite (Fong, 1967) et il est admis que cet état de charge peut être trouvé dans la fluorite pour seulement les deux ou trois premiers éléments. Or nous observons le spectre de R.P.E. du thulium divalent dans tous nos échantillons, et même parfois celui de l'holmium divalent. Pour expliquer cette anomalie, nous avons supposé que l'état de charge divalent de ces deux ions est un état métastable dû à une irradiation du minéral. Cette hypothèse est étayée par le fait que, dans la fluorite synthétique dopée, ces centres ont toujours été obtenus seulement après irradiation.

En raison de l'intérêt que peut présenter ce résultat tant pour la minéralogie que pour la géologie et la prospection des minerais radioactifs, il nous paraît nécessaire de mieux cerner le problème. Dans cet article nous montrerons qu'il existe en effet une corrélation étroite entre la présence de thulium divalent et une irradiation du minéral et que cette irradiation peut admettre deux composantes, l'une externe constituée par le rayonnement gamma de descendants de

l'uranium présents dans le gisement, l'autre interne constituée par le rayonnement alpha de l'isotope 147 du samarium présent dans le réseau même en substitution du calcium.

2. RAPPELS

2.1. Mode d'Incorporation des Lanthanides dans la Fluorite

Les lanthanides entrent généralement dans le réseau de la fluorite sous la forme trivalente. La substitution d'un ion Ca^{2+} par un ion L^{3+} est rendue possible par le fait que leurs rayons ioniques sont voisins et que, de plus, leurs propriétés chimiques sont assez semblables. Cette substitution entraîne un excès de charge positive qui doit être compensé. Nous avons montré que, dans les fluorites naturelles, le compensateur peut être soit un ion fluor en position interstitielle, soit un ion sodium en substitution d'un autre ion calcium. Le compensateur peut se combiner avec l'ion terre rare substitutionnel et former un complexe de basse symétrie (tétraгонаle, trigonale ou orthorhombique). Il peut également se trouver à distance de la terre rare qui se trouve alors isolée et en symétrie cubique.

2.2. La Méthode Expérimentale: la R.P.E.

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) est une méthode spectroscopique généralement à fréquence fixe et à champ magnétique appliqué variable qui permet d'observer les défauts ponctuels du réseau cristallin possédant un spin et donc un moment magnétique (centre paramagnétique). Ces centres peuvent être dus à des ions de transition (ions du groupe du fer à couche 3d incomplète et du groupe des lanthanides à couche 4f incomplète) et à divers types de défauts

de réseau (impuretés substitutionnelles, interstitiels, lacunes) ayant piégé un spin (électron ou trou).

La R.P.E. apporte des informations sur la structure des centres, sur l'état de charge de l'ion paramagnétique et sur sa concentration dans le cristal.

Nous utilisons un spectromètre de R.P.E. VARIAN E 112 opérant en bande X (9 GHz). Un système cryogénique mis au point dans le laboratoire nous offre la possibilité de travailler dans la plage de température comprise entre 4° et 300 K.

Les échantillons, dont les axes cristallographiques sont déterminés par les faces de clivage, sont taillés de façon à ce que le repérage du champ magnétique tournant dans le plan (110) soit aisé.

2.3. Le Spectre de R.P.E. du Centre Tm^{2+} dans la Fluorite

De nombreuses données existent dans la littérature sur la Résonance Paramagnétique Electronique des ions thulium dans la fluorite (Hayes et Twidell, 1961; Sabisky et Anderson, 1966;

Bleaney, 1962; ...). Ces études ont été réalisées dans des échantillons de fluorite synthétique, dopés et irradiés.

Le spectre de R.P.E. du thulium divalent ($4f^{13}$, $F^2_{7/2}$) est bien observé à la température de 30 K (figure 1). Il est composé des deux raies isotropes de la structure hyperfine ($S = 1/2$, $I = 1/2$).

3. EFFET DE L'IRRADIATION SUR L'ETAT DE CHARGE DU THULIUM DANS LA FLUORITE

3.1. Irradiation de la Fluorite Synthétique

Lors de l'irradiation soit aux rayons X, soit aux rayons gamma, d'un cristal synthétique dopé, les terres rares trivalentes isolées peuvent être réduites à l'état divalent. C'est le cas plus particulièrement du thulium et de l'holmium qui sont obtenus à l'état divalent seulement après irradiation (en fait, il semblerait que sous conditions réductrices extrêmes un très faible pourcentage de thulium puisse s'introduire dans le réseau à l'état divalent (Pashinin et al., 1963)).

3.2. Irradiation de la Fluorite Naturelle

On doit supposer que le thulium divalent observé dans la fluorite naturelle a également pour origine une irradiation du cristal. L'étude par R.P.E. d'échantillons naturels irradiés en laboratoire peut permettre de conforter cette hypothèse.

La fluorite blanche du gisement de Bois Feuillet, près de Saint-Jean-de-Maurienne en Savoie, a été analysée par spectroscopie de masse et a été reconnue très pauvre en terres rares. Nous étudions par R.P.E. un échantillon de cette fluorite (échantillon n°18

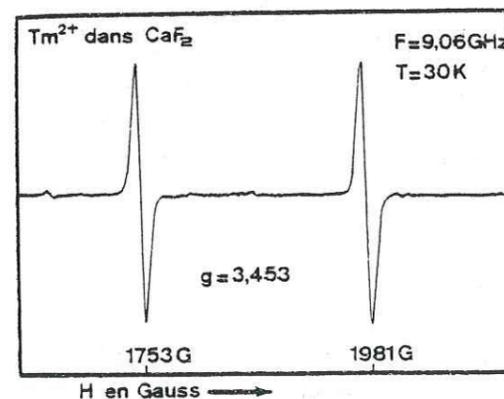


Fig. 1. Spectre de R.P.E. de l'ion Tm^{2+} dans la fluorite à $T = 30$ K. Le spectre est isotrope

dans le tableau 1) et, en effet, seul un faible signal dû à l'erbium trivalent en site cubique est observé. Après une irradiation de l'échantillon d'environ un quart d'heure avec une source au cobalt 60 émettant un rayonnement gamma de un Mégard/heure nous détectons également le signal de R.P.E. du thulium divalent. Il est important de souligner qu'un réexamen par R.P.E. plusieurs mois après l'irradiation nous permet de retrouver ce signal.

Nous pouvons dégager les points suivants:

- L'irradiation est bien responsable de la présence de thulium divalent dans la fluorite naturelle comme dans la fluorite synthétique.

- La Résonance Paramagnétique Electronique, de par sa grande sensibilité, est une méthode toute indiquée pour la recherche du thulium divalent dans la fluorite, même très pauvre en terres rares.

3.3. Mécanisme de Réduction du Thulium Trivalent

Le mécanisme de réduction du thulium trivalent peut être décrit de la façon suivante:

L'irradiation crée dans le cristal des paires électron-trou. L'électron et le trou sont mobiles. L'électron peut être piégé par un ion thulium trivalent qui est ainsi réduit à l'état divalent. Le trou, charge positive libre, sera également piégé par d'autres défauts du réseau. Ces défauts ont une structure encore mal connue. Ils ne sont pas paramagnétiques et ne peuvent donc être étudiés par R.P.E. (Beaumont et al., 1970).

Il faut atteindre des températures de recuit supérieures à 400°C pour obtenir une recombinaison rapide des électrons et des trous (Hayes, 1974). Ceci explique la persistance de l'état

métastable divalent à des températures voisines de la température ambiante.

La fraction de thulium présente dans le cristal sous la forme divalente dépendra de la dose d'irradiation reçue par le cristal et de la concentration en défauts susceptibles de piéger un trou.

4. ETUDE PAR R.P.E. D'ECHANTILLONS DE FLUORITE NATURELLE

Puisque la fraction de thulium présente dans le cristal sous forme divalente dépend en particulier de la dose d'irradiation reçue, ce pourrait être une sonde suffisamment sélective pour détecter toute irradiation anormale du minéral.

Pour tester la validité de cette proposition, nous examinons une quarantaine d'échantillons de provenances et de colorations diverses. L'échantillonnage rassemble nécessairement des fluorites de gisements susceptibles d'être en relation avec un indice uranifère connu, voire même à paragenèse uranifère, et des fluorites d'autres gisements.

4.1. Evaluation de la Fraction de Thulium Présente sous Forme Divalente

Il s'agirait en premier lieu d'évaluer la fraction

$$[Tm^{2+}]/[Tm \text{ total}]$$

où $[Tm \text{ total}] = [Tm^{2+}] + [Tm^{3+}]$.

Le nombre de spins d'un centre paramagnétique donné est proportionnel à l'aire de la surface enveloppée par le signal d'absorption de R.P.E. correspondant, moyennant certaines précautions. Une double intégration du signal en première dérivée de l'absorption permet de calculer cette aire. Il serait

alors facile de déterminer les concentrations relatives de deux espèces ou les fractions correspondantes dès lors que les espèces sont toutes deux paramagnétiques. Ce n'est malheureusement pas le cas ici puisque, des deux ions Tm^{2+} et Tm^{3+} , seul Tm^{2+} est paramagnétique.

Pour déterminer la fraction $[Tm^{2+}]/[Tm \text{ total}]$ il serait alors nécessaire d'employer deux méthodes et de déterminer les concentrations absolues. Nous mesurerions par R.P.E. la concentration absolue $[Tm^{2+}]$ et pour ce faire il nous faudrait comparer le signal de Tm^{2+} à celui d'une espèce dont le nombre de spins dans un échantillon de référence est connu. Nous mesurerions par une méthode conventionnelle, telle que l'activation neutronique habituellement utilisée pour les terres rares, la concentration absolue en thulium.

En regard de l'objectif à atteindre, nous pouvons dans cette phase préliminaire nous dispenser de cette lourde méthodologie. Nous introduisons une approximation qui simplifie considérablement le mode opératoire.

Alors que les concentrations du thulium et du gadolinium peuvent varier d'un échantillon à l'autre dans des proportions considérables, il existe toutefois une certaine corrélation entre elles. Au vu de courbes de distribution des lanthanides dans de la fluorite (Grappin et al., 1979; Marchand et al., 1976; Marchand, thèse, 1976), nous remarquons que les valeurs du rapport $[Gd]/[Tm]$ restent dans la majeure partie des cas confinées dans une plage dont les bornes sont dans le rapport deux.

Compte tenu de cette corrélation, nous substituons au problème de la détermination de la concentration en thulium total celui de la détermination de la concentration d'un ion paramagnétique, le Gd^{3+} cubique. Nous avons

ainsi recours à la seule technique de R.P.E.. Le gadolinium a en effet l'avantage d'être une terre rare extrêmement difficile à réduire à l'état divalent. De ce fait on ne trouve que la forme trivalente et qui de plus se présente essentiellement en symétrie cubique: de tous nos échantillons, seul l'échantillon de fluorite rose du massif du Mont-Blanc (n°15), en raison d'une cristallisation de plus haute température, renferme le Gd^{3+} tétragonal au lieu du Gd^{3+} cubique. Nous verrons que nos résultats justifient a posteriori l'artifice employé.

Nous nous dispensons même de déterminer la fraction $[Tm^{2+}]/[Gd^{3+}]$. Il suffit d'évaluer un nombre N qui lui reste proportionnel d'un échantillon à l'autre et que nous prendrons égal à l'unité pour un échantillon de référence. Nous n'avons besoin de connaître les concentrations ni absolues, ni même relatives de Tm^{2+} et Gd^{3+} . Le nombre N sera proportionnel au rapport des intensités de deux raies de Tm^{2+} et de Gd^{3+} , avec un coefficient de proportionnalité qui dépendra de l'échantillon de référence choisi.

Dans une première série d'expériences, nous mesurons pour chaque échantillon l'intensité de l'une des raies de Tm^{2+} dans les meilleures conditions, c'est-à-dire à la température de 30 K. Le spectre de Gd^{3+} cubique est formé de sept raies (figure 2) et s'observe dans de bonnes conditions à température ambiante. Dans une deuxième série d'expériences, nous mesurons à température ambiante l'intensité de la raie centrale de Gd^{3+} cubique, qui est située vers $g = 2$ et qui est isotrope. La modification de certains paramètres expérimentaux, d'une expérience à l'autre, pourrait être une source d'erreurs. Nous déterminons si nécessaire un facteur correctif à apporter à l'intensité, par référence au signal d'un "pitch" Varian et à l'aide d'une double cavité hyperfréquence.

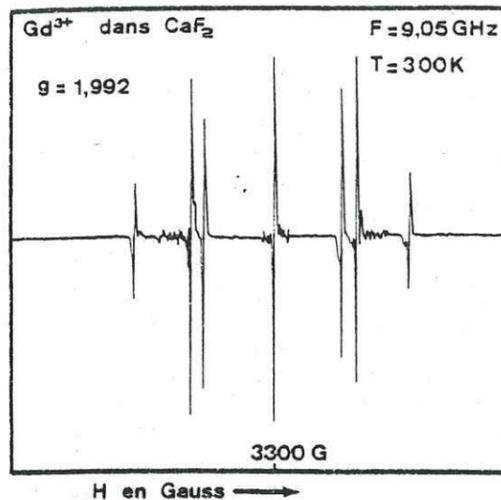


Fig. 2. Spectre de R.P.E. de l'ion Gd^{3+} en site cubique dans la fluorite à $T = 300 K$ et pour \vec{H} parallèle à l'axe $[100]$. La raie centrale est isotrope

4.2. Présentation des Résultats

Le tableau 1 rassemble les résultats de l'analyse par R.P.E. de trente-neuf échantillons. Pour chaque échantillon, porteur d'un numéro d'identification, nous précisons tout d'abord l'origine et la coloration, puis nous donnons la valeur de N servant à repérer la fraction $[Tm^{2+}]/[Gd^{3+}]$. L'échantillon n° 25 est pris comme échantillon de référence: la valeur $N = 1$ lui est attribuée.

Le gadolinium trivalent n'est pas détectable dans les échantillons les plus pauvres en terres rares, le thulium divalent également n'est pas détectable dans certains échantillons. Il est alors seulement possible, en se basant sur le niveau de bruit, de définir pour N une borne respectivement inférieure ou supérieure et dans le tableau figure alors la mention correspondante $> x$ ou $< x$. Nous ne pouvons déterminer la valeur de N pour l'échantillon n° 18 du gisement de Bois Feuillet dans lequel ni le gadolinium trivalent ni le thulium divalent ne sont détectables et pour l'échantillon n° 15 du

massif du Mont-Blanc puisqu'il renferme du Gd^{3+} tétragonal.

L'histogramme de la figure 3 montre la distribution des échantillons en fonction de N . La très grande dispersion des valeurs de N nous conduit à utiliser une échelle logarithmique et nous adoptons une division en classes de fréquence telle que l'intervalle entre deux classes vaut $0,25$ ($\# \log 1,8$). Nous convenons d'empiler les échantillons de chaque classe dans l'ordre des valeurs croissantes de N .

Le nombre d'échantillons répertoriés n'est évidemment pas suffisant pour réaliser une étude statistique approfondie. Il apparaît toutefois une distribution "bimodale" particulièrement sélective puisque, à de rares exceptions près¹,

- un premier massif, pour $N < 1,8$, rassemble des échantillons provenant de gisements sans caractéristiques particulières,

- un deuxième massif, pour $N > 1,8$, rassemble les échantillons marqués d'un astérisque provenant des gisements près desquels une radioactivité anormale est justement décelée au scintillomètre et tous les échantillons de coloration verte représentés par un figuré en pointillés.

On peut ajouter que les échantillons pour lesquels N est seulement défini par une inégalité et qui ne figurent donc pas dans l'histogramme respectent également cette distribution².

¹ Le cas de l'échantillon n° 1 est discuté dans le paragraphe 5.1. Le cas des échantillons n°s 34 et 35 mériterait d'être reconsidéré dans le cadre d'une étude plus systématique du gisement d'où ils proviennent

² L'échantillon bleu n° 28 ($N > 10,38$) s'apparente aux échantillons verts: c'est le seul autre échantillon où nous trouvons le spectre d'absorption optique de l'ion Sm^{2+} qui est responsable de la coloration verte

Tableau 1. Résultats de l'analyse par R.P.E. des échantillons de fluorite: valeurs de la fraction $[Tm^{2+}]/[Gd^{3+}]$ définie à une proportionnalité près (N). Chaque échantillon est identifié par un numéro. Son origine et sa coloration sont précisées

n°	gisement	dept	couleur	N	n°	gisement	dept	couleur	N
1	Maison Rouge	19	bleue	0,68	21	Trébas	80	bleue	0,52
2			violette	4,55	22	?		jaune	< 0,01
3			verte	8,31	23	Barlet	43	violette	0,81
4	Langeac	43	verte	11,68	24			verte	20,19
5			violette	1,12	25	Beaujolois	69	jaune	1
6	Le Burc	80	jaune	0,09	26	Chavaniac	43	verte	8,50
7			grise	0,52	27			violette	0,92
8			bleue	2,44	28			bleue	> 10,38
9			bleue	1,46	29			bleue	0,76
10			verte	> 2,33	30			verte	10,90
11	Marsange	43	verte	7,14	31			grise	< 0,31
12	Les Arcs		grise	0,26	32	Brigols	43	rose	> 1,3
13	Eyravas	43	verte	15,91	33	Mont Roc	80	verte	> 6,5
14			violette	3,05	34			bleue	3,74
15	Mont-Blanc	74	rose	-	35			bleue	4,05
16	Mollimart	43	violette	1,96	36			grise	0,13
17	Ch. de la Quarte	19	violette	3,71	37			violette	0,48
18	Bois Feuillet	73	blanche	-	38			jaune	0,19
19	Margou	80	bleue	0,69	39	Crot Blanc	71	violette	25,97
20	Le Beix	63	verte	4,09					

Un nombre véritablement proportionnel à la fraction $[Tm^{2+}]/[Tm]$ serait non pas N mais par exemple KN , avec $K = [Gd]/[Tm]$, ou $N' = KN/K_0$, la constante K_0 représentant la moyenne géométrique entre les bornes inférieure K_1 et supérieure K_2 des valeurs de K ($K_0/K_1 = K_2/K_0 = a > 1$). En échelle logarithmique, la position de N pour un échantillon donné correspondra au centre de la plage dans laquelle la valeur correspondante de N' est à rechercher: la relation triviale $K_1 < K < K_2$ conduit à $N/a < N' < Na$ soit $\log N - \log a < \log N' < \log N + \log a$.

Pour nous rendre compte de l'incidence sur la distribution du terme correctif $\log K/K_0$ nous le remplaçons par sa valeur limite $\pm \log a$ et, nous plaçant dans l'éventualité la plus défavorable, nous faisons jouer le signe sur les deux catégories d'échantillons de telle sorte que les deux modes ne peuvent que s'interpénétrer davantage. Alors, si par exemple $\log a$ correspond à $0,25$ c'est-à-dire à l'intervalle entre deux classes, les échantillons sans caractéristiques particulières montent d'une classe et les échantillons verts ou avec astérisque descendent

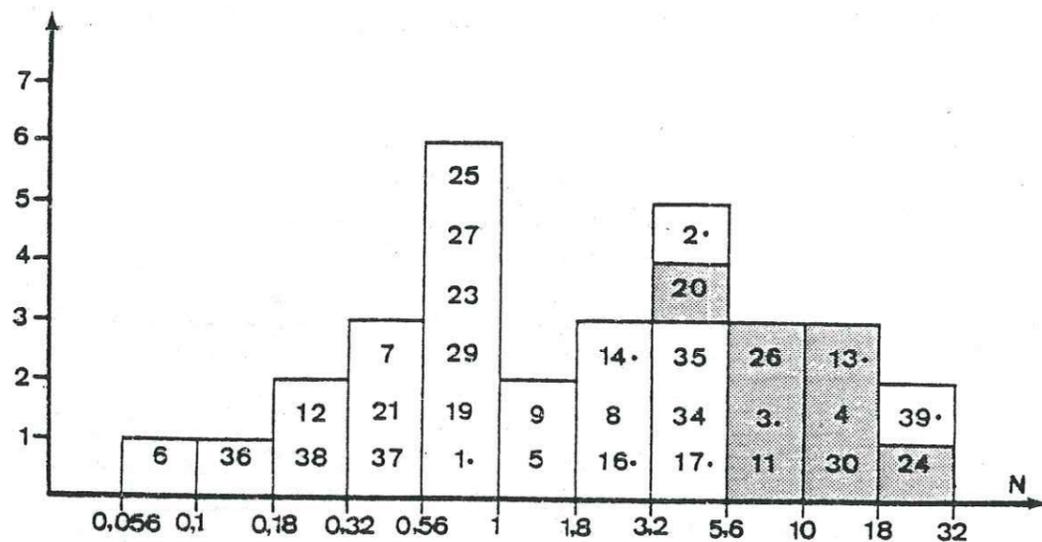


Fig. 3. Distribution des échantillons de fluorite en fonction de la fraction $[Tm^{2+}]/[Gd^{3+}]$ définie à une proportionnalité près (N). Chaque échantillon est identifié par son numéro dans le tableau 1. Un astérisque indique qu'une radioactivité anormale est décelée à proximité du gisement. Un figuré en pointillés symbolise la fluorite de coloration verte

d'une classe. Les premiers se trouveraient en grande partie encore à gauche de 1,8 et tous les échantillons verts à droite. Les échantillons avec astérisque seraient encore à droite de 1,8 ou dans la classe immédiatement à gauche (mis à part l'échantillon n° 1 qui est déjà mal placé dans la figure 3).

Après cette opération l'histogramme garderait donc encore une certaine signification. Nous avons précédemment noté que les valeurs de K doivent dans la majeure partie des cas se trouver à l'intérieur d'une plage dont les bornes sont dans le rapport deux. Cette valeur se compare avantageusement à la valeur $a^2 = K_2/K_1 \approx 3,2$ pour pouvoir affirmer que le remplacement du thulium par le gadolinium ne risque pas de fausser les résultats.

5. DISCUSSION DES RESULTATS: ORIGINE DE L'IRRADIATION

La distribution trouvée nous conduit à envisager que deux types de rayonnements contribuent à l'irradiation: le rayonnement gamma de descendants de l'uranium présents dans le gisement et le rayonnement alpha émis par du samarium présent dans le réseau même de la fluorite.

5.1. Réduction de Tm^{3+} par des Descendants de l'Uranium Présents dans le Gisement

Les gisements où nous avons prélevé les échantillons marqués d'un astérisque sont situés dans le Massif Central, dans la région du Puy-en-Velay et

d'Ussel et en Saône-et-Loire (gisement de Crot Blanc). La réduction du thulium trivalent est imputable au rayonnement gamma émis par des descendants de l'uranium présents dans le gisement³. L'uranium quant à lui est seulement un émetteur alpha: il est hors de question que son rayonnement parvienne jusqu'aux ions Tm^{3+} à l'intérieur du réseau de la fluorite.

Gisement de Maison Rouge (n°s 1, 2 et 3)

Coordonnées Lambert: x = 596, 8; y = 358, 8; z = 620

Le gisement se trouve à la sortie d'Ussel, en bordure de la route de Tulle. Les échantillons proviennent de filonnets centimétriques à décimétriques de différentes colorations. La fluorite est parfois associée au quartz fumé. Aucun indice uranifère connu n'est situé à proximité du gisement, mais les environs ont fait l'objet d'une prospection intensive ces dernières années. Le scintillomètre indique une radioactivité locale parfois élevée au niveau des filonnets.

Nous notons une certaine dispersion des valeurs de N avec même $N < 1,8$ pour l'échantillon n° 1. Cette dispersion doit s'expliquer par une teneur en éléments radioactifs variable d'un filonnet à l'autre. Des études géologiques et géochimiques devraient permettre de définir différentes phases de mise en place de la minéralisation.

Gisement de Mollimart (n° 16)

Coordonnées Lambert: x = 701, 2; y = 331, 7; z = 1000

Dans ce cas également aucun indice uranifère n'est signalé à proximité, mais la roche encaissante, le granite, présente une radioactivité élevée. En

³ Nous montrerons dans le paragraphe 5.2 que le samarium joue certainement un rôle dans le cas des échantillons n°s 3 et 13

effet, nous mesurons plus de 500 coups par seconde avec un scintillomètre SPP2, alors que l'on relève habituellement de 150 à 200 coups par seconde pour les granites.

Gisement d'Eyravas (n°s 13 et 14)

Coordonnées Lambert: x = 719, 7; y = 324, 1; z = 780

L'indice se trouve à quelques centaines de mètres de la mine des Driots, ancienne exploitation de pechblende à l'heure actuelle désaffectée (x = 718, 7; y = 324, 0; z = 700).

Gisement de Champ de la Quarte (n° 17)

Coordonnées Lambert: x = 598, 8; y = 353, 6; z = 670

L'indice est visible dans un champ près du hameau de Chirac-Bellevue, à quelques kilomètres au sud d'Ussel. Le filon de fluorite est accompagné par un petit filon uranifère. Nous avons effectivement mesuré au scintillomètre une nette augmentation de la radioactivité à une dizaine de mètres de la fluorite.

Gisement de Crot Blanc (n° 39)

Le gisement se trouve à quelques centaines de mètres et sur la prolongation sud du petit gisement d'uranium de la Faye (x = 720, 5; y = 185, 5; z = 355), découvert en 1946 près de Grury en Saône-et-Loire (Roubault, 1958). L'échantillon présente en surface de fines cristallisations de chalcocite, minéral d'uranium de formule $(CuO, 2 UO_3, P_2O_5, 8-12 H_2O)$ et sa radioactivité est décelable par un petit détecteur.

C'est le seul cas dans notre échantillonnage où la fluorite est directement associée à un minéral d'uranium. Il exigeait une valeur de N en rapport et il est satisfaisant que ce soit justement la valeur la plus grande trouvée.

5.2. La Fluorite Verte. Réduction de Tm^{3+} par le Samarium Radioactif du Réseau

La coloration verte est attribuée à la présence dans le réseau cristallin de samarium divalent en substitution du calcium (Bill et Calas, 1978). Le spectre d'absorption optique du samarium divalent est facilement observable à température ambiante (figure 4). Nous trouvons effectivement dans tous nos échantillons verts² de bonne qualité optique un spectre plus ou moins intense de cet ion non paramagnétique. Nous n'avons par contre pas réussi à détecter les spectres d'absorption optique et de R. P. E. de l'ion paramagnétique Sm^{3+} dans l'un quelconque des trente-neuf échantillons.

D'après le classement donné dans l'introduction, le samarium est après l'euporium la terre rare qui possède

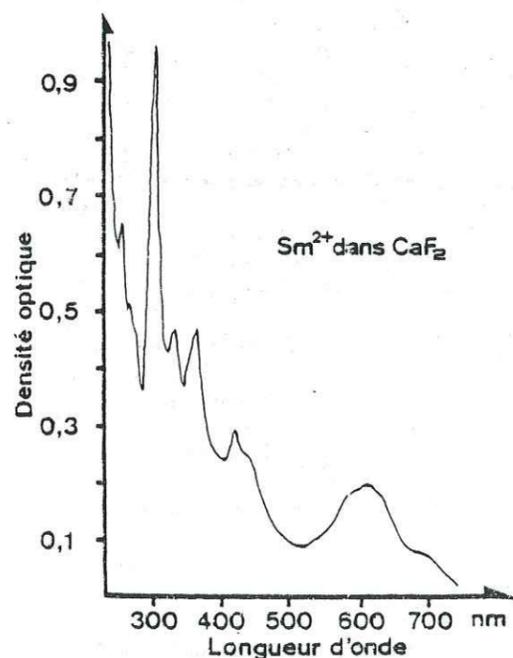


Fig. 4. Spectre d'absorption optique de l'ion Sm^{2+} dans la fluorite à $T = 300 K$

la forme divalente la plus stable. De fait, d'après l'étude de Mertz et Pershan (1967) sur les états de charge des lanthanides dans la fluorite synthétique, du samarium est trouvé à l'état divalent dans des cristaux qui ont poussé en milieu même fort peu réducteur. Le samarium peut donc également s'introduire sous forme divalente dans la fluorite naturelle.

Une réduction de la forme trivalente par irradiation, comme dans le cas du thulium ou de l'holmium, n'est effectivement pas concevable. Mertz et Pershan montrent que la concentration en samarium divalent dans la fluorite synthétique augmente par irradiation, mais le phénomène est transitoire et le retour à l'équilibre initial s'effectue rapidement. Nous ne trouvons d'ailleurs aucune corrélation entre les intensités du spectre de R. P. E. du thulium divalent et du spectre d'absorption optique du samarium divalent, ce que l'on serait pourtant en droit d'attendre si l'irradiation jouait également un rôle dans le cas du samarium.

Et cependant, paradoxalement, la coloration verte semble étroitement associée à une forte irradiation puisque les échantillons, quelle que soit leur provenance, sont tous groupés dans la partie du diagramme où N est supérieur à 3,2. Le problème s'éclaircit si l'on échange la cause et l'effet. Le radioisotope ^{147}Sm , d'abondance naturelle 15%, possède une période de 10^{11} années et se désintègre en émettant un rayonnement alpha de 2,23 MeV. Il est ainsi beaucoup plus radioactif que tous les autres radioisotopes naturels de terres rares et sa présence dans le réseau représente une source d'irradiation supplémentaire. Nous pouvons qualifier cette source alpha d'interne par opposition à la source gamma constituée par des descendants de l'uranium, qui doit être considéré comme extracristalline. En raison de la proximité de la source interne des ions Tm^{3+} , son rayonnement peut être particulièrement efficace, et ceci peut justifier les

valeurs de N élevées trouvées pour les échantillons verts, avec ou sans astérisque.

6. CONCLUSION

Après avoir vérifié que le thulium divalent est créé dans la fluorite naturelle par la réduction sous irradiation du thulium trivalent, notre objectif était d'examiner si la recherche de l'ion Tm^{2+} par R. P. E. pouvait servir à mettre en évidence une irradiation anormale de la fluorite par le rayonnement gamma émis par des descendants de l'uranium dans le gisement.

Nous avons donc sélectionné un échantillonnage faisant appel à des gisements de fluorite susceptibles d'être contaminés par la proximité d'un quelconque indice uranifère, ou au contraire a priori exempts d'une telle promiscuité.

Nous montrons que la présence éventuelle d'un radioisotope naturel du samarium dans le réseau de la fluorite rend le problème plus délicat puisqu'il faut alors tenir compte de cette source alpha parasite dont la contribution à l'irradiation peut être importante.

Il n'en reste pas moins que, le cas du samarium mis à part, nous trouvons, et ce de manière indiscutable, qu'aux deux catégories de gisements correspondent très clairement deux modes dans la distribution des valeurs du nombre N qui est associé à la fraction de thulium présente sous forme divalente, ce qui nous permet d'énoncer les deux propositions corrélées suivantes:

- La sonde paramagnétique Tm^{2+} est suffisamment sélective pour caractériser toute irradiation anormale de la fluorite par le rayonnement gamma émis par des descendants de l'uranium.

- Les gisements de fluorite échantillonnés qui sont proches d'un indice uranifère ont été effectivement contaminés.

Des études plus systématiques et plus quantitatives permettraient de se faire une idée plus précise de l'incidence de la source parasite. Ce serait également l'occasion de tenter de définir un seuil de la contamination par l'uranium.

L'utilisation de la sonde Tm^{2+} /fluorite comme technique d'appoint aux méthodes classiques de prospection de l'uranium mériterait alors d'être discutée. Elle pourrait même peut-être représenter parfois une solution de remplacement lorsque les méthodes classiques s'avèrent inadaptées, comme par exemple dans le cas de gisements uranifères de profondeur. Le champ d'investigation reste néanmoins limité car la fluorite est un minéral relativement rare. Cependant, elle entre dans l'association minérale de la plupart des gisements d'uranium liés aux roches ignées, en particulier aux granites et aux volcanites acides.

Mais, dans ce domaine, des possibilités plus riches de perspectives peuvent également être envisagées si l'on considère que d'autres minéraux, c'est le cas du quartz ou de la calcite par exemple, sont beaucoup plus fréquents dans la nature et plus spécialement dans les gisements de minerais radioactifs. La recherche de sondes paramagnétiques susceptibles de déceler une irradiation de ces minéraux représenterait un vaste sujet d'étude qui ne serait pas dénué d'intérêt.

Remerciements. Il nous est agréable de remercier tous ceux qui ont permis la réalisation de ce travail et en particulier Monsieur Chermette qui a aimablement contribué à compléter notre échantillonnage, Messieurs Dabrowski et Hervé qui nous ont orientés vers cette étude et Monsieur Laffon qui nous a facilité les observations par R. P. E..

REFERENCES

- Beaumont, J.H., Hayes, W., Kirk, D.L., Summers, G.P.: An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides. Proc. Roy. Soc. Lond. A315, 69-97 (1970)
- Bill, H., Calas, G.: Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. Phys. Chem. Minerals 3, 117-131 (1978)
- Bleaney, B.: Electron Spin Resonance of point defects in CaF₂. J. Applied Physics 33, 358-358 (1962)
- Brätter, P., Jacob, K.H., Luck, J., et al.: Le fractionnement des terres rares dans les fluorines. Prétraduction B.R.G.M. n° 738. Erzmetall 25, 389-394 (1972)
- Chatagnon, B., Galland, D.: R.P.E. de la fluorite naturelle: inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 105, 37-42 (1982)
- Fong, F.K.: Lattice defects, ionic conductivity and valence change of rare-earth impurities in alkaline earth halides. Progress in Solid State Chemistry 3, 135-212 (1967)
- Grappin, C., Treuil, M., Yaman, S., Touray, J.C.: Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche Occidentale (France). Mineral. Deposita 14, 297-309 (1979)
- Hayes, W.: Crystals with the fluorite structure. Electronic, vibrational and defect properties. Clarendon Press, Oxford (1974)
- Hayes, W., Twidell, J.W.: Paramagnetic Resonance of X-irradiated CaF₂: Tm and of CaF₂: Yb. J. Chem. Phys. 35, 1521-1522 (1961)
- Marchand, L.: Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gîte de Maine (Saône-et-Loire, France). Thèse de spécialité, Université d'Orléans (1976)
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C., Treuil, M.: Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides-application au gîte de Maine (71-Cordesse, France). Mineral. Deposita 11, 357-379 (1976)
- Mertz, J.L., Pershan, P.S.: Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride (I). Phys. Rev. 162, 217-247 (1967)
- Pashinin, P.P., Prokhorov, A.M., Udovenchik, V.T.: Electron Paramagnetic Resonance of Tu²⁺ in CaF₂. Soviet Physics - Solid State 5, 891-892 (1963). Traduit de Fizika Tverdogo Tela 5, 1221-1222 (1963)
- Roubault, M.: Géologie de l'uranium. Masson et Cie, Editeurs, Paris (1958)
- Sabisky, E.S., Anderson, C.H.: Paramagnetic Resonance Absorption in the optically populated state ²F_{5/2}, E_{5/2} of Tm²⁺ in CaF₂. Phys. Rev. 148, 194-197 (1966)

Received: July 13, 1981

ANNEXE III

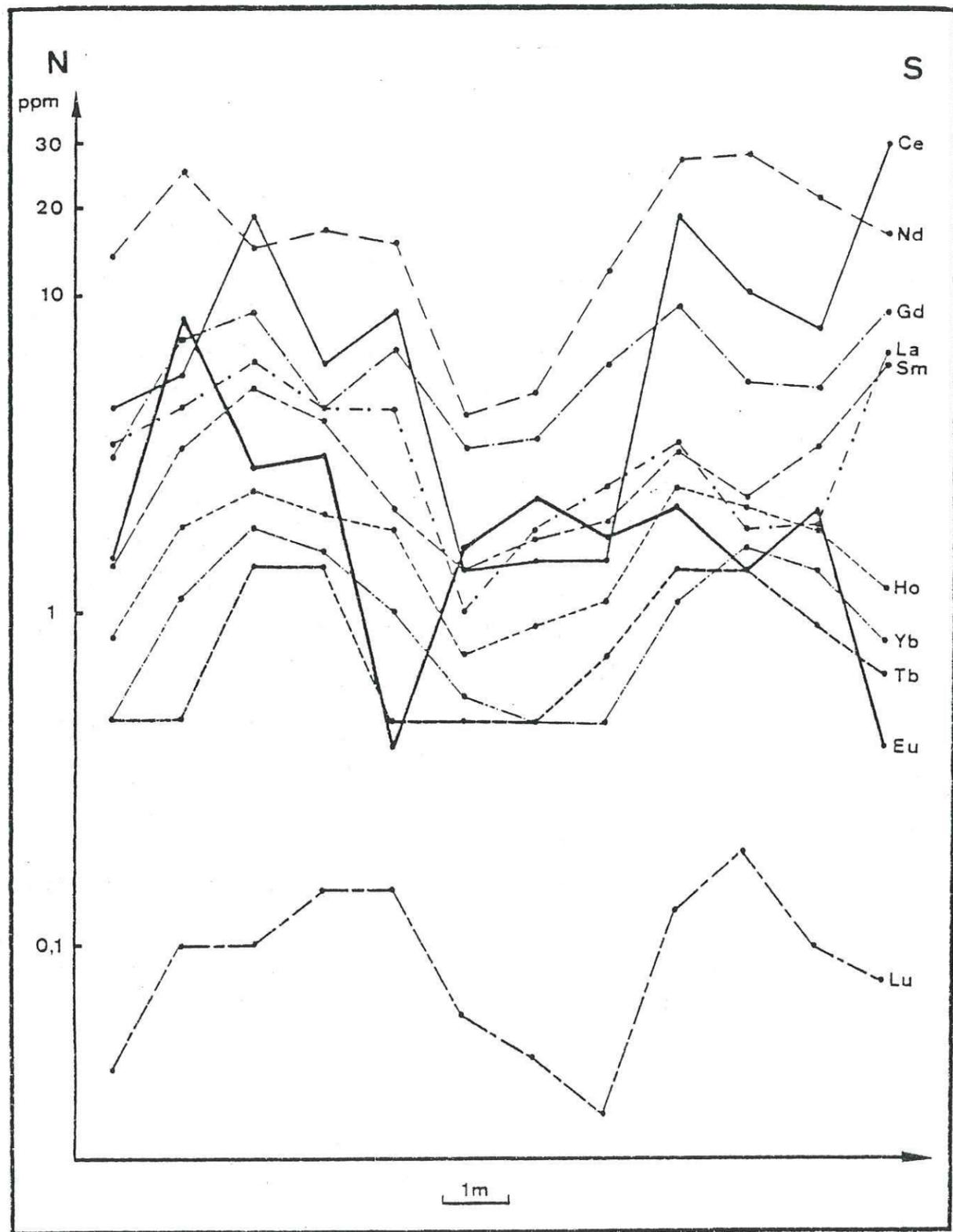
DONNEES DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE
SUR LES FLUORINES DE MONTROC

Les résultats de l'analyse par activation neutronique de 12 échantillons prélevés à Montroc sont donnés dans le Tableau 3 et sur la figure 28.

Teneur en ppm	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 8	M 9	M 10	M 11	M 12
La	3,6	4,7	6,7	3,7	3,6	1,1	2	2,7	3,7	2	2,1	7,2
Ce	4,7	6	19	6,5	9,3	1,5	1,6	1,6	19	11	8,6	32
Nd	14	26	15	17	16	4,5	5,2	13,5	29	30	22	16,5
Sm	1,6	3,5	5,2	4,4	2,3	1,5	1,9	2,1	3,5	2,5	3,6	4,7
Eu	1,1	9	3,1	3,3	0,4	1,7	2,5	1,8	2,5	1,4	2,3	0,4
Gd	3,3	8,8	9,5	4,7	7,4	3,5	3,9	6,7	10	5,8	5,7	9,7
Tb	0,5	0,5	1,5	1,5	0,5	0,5	0,5	0,8	1,5	1,5	1	0,7
Ho	0,9	2	2,6	2,2	2	0,8	1	1,2	2,7	2,4	2	1,3
Yb	0,5	1,2	2	1,7	1,1	0,6	0,5	0,5	1,2	1,8	1,5	0,9
Lu	0,04	0,1	0,1	0,15	0,15	0,06	0,04	0,03	0,13	0,2	0,1	0,08
Σ Ln	30,64	61,8	64,7	46,22	42,75	15,76	19,14	30,93	73,23	58,6	48,9	73,48

Tableau 3 : Données de l'activation neutronique.

Les analyses ont été effectuées par Monsieur Diebolt (Département de Chimie Appliquée et d'Etudes Analytiques, C.E.N.-Grenoble).



ANNEXE IV

Figure 28 : Coupe géochimique (filon de Montroc).

CHRONOLOGIE GÉOLOGIQUE

(mise à jour en 1979)

Géodynamique	Âges	Étages européens	Époques	Périodes	Ères		
Glaciations	Würm	-0,008 -	Versilien = Flandrien	Holocène	QUATERNAIRE		
		-0,025 - -0,080 -				Tyrrhénien	
	Riss	-0,170 - -0,350 -	Sicilien	Pleistocène			
		Mindel				-0,600 - -0,900 -	
	Günz	(?) -1,2 -	Calabrien = "Villafranchien récent"				
	Donau	(?) -1,6 -					
	Ph. pasad'inienne	(?) 1,8	Pélasgien = "Astien" = "Villafranchien ancien"	Pliocène			
	Donau Biber	(?) 4,5				Zanclien = Tabianien = "Pontien"	
	Phases alpines récentes	Ph. Rhodanienne	5,5	Andalousien = Messinien Tortonien = "Vallésien" Serravalloien Langhien Burdigalien Aquitaniens		Miocène	TERTIAIRE = Cénozoïque
		Ph. helvétique	6,5 - 10,5 - 14,5 -				
16,5 - 24 -			"Chattien" Stampien # Rupélien "Sannoisien"				
32 -							
Ph. Pyrénéenne		37 - 40 - 43 -	Tongrien Priabonien Lutétien Cuisien "Sarnacien" } Yprésien "Landénien" = Thanétien Dano-montien	E. supérieur E. moyen E. inférieur	Eocène		
		49 - 53,5 - 60 -					
		65 -				Paléocène	
		70 - 82 - 85 -					
Phases alpines précoces		86 - 90 -	Cénomaniens	Neocrétacé			
		10 Ph. provençale = Ph. Laramienne			65 -		
	Ph. du Dévoüy	70 - 82 - 85 - 86 -	Vraconien } "Gault" Albien } Gargasien } Aptien } "Urgonien" Bédoulien } Barremien } Hauteriviens } Neocomien Valanginiens }	Eocrétacé			
		94 -			Berriasien "Purbeckien"		
		Ph. néocommérienne				135 - 138 -	
						Ph. névadienne	141 - 143 - 147 - 149 -
	156 - 165 - 171 -	Dogger					
	174 -		Jurassique				
							SECONDAIRE = Mésozoïque

Cycle alpin	Bajocien		Dogger		SECONDAIRE = Mésozoïque	
	- 174 - Aalénien			Jurassique		
	- 178 - Toarcién	L. sup.				
	- 180 - Domerien	} Fliensbachien (= Charmouthien)	Lias			
	- 183 - Carixien					
	- 187 - Lotharingien	} Sinémurien L. inf.				
	- 189 - Sinémurien (p.p.d.)					
	- 192 - Hettangien					
	Ph. simmérienne	- 200 - Rhétien	Rhétien			
		- 215 - Carnien	"Keuper"	Trias		Trias
	- 225 - Ladinien	"Muschelkalk"				
Ph. palatine	- 230 - Anisien (= Virgories)	"Buntsandstein"				
	- 251 - Thüringien = "Zechstein"	} [Tasarien] [Kasarien] [Kungourien] [Amiskien] [Sakmarien]	Permien			
Ph. saxonne	- 280 - Saxonien } "Rothliegende"					
Ph. asturienne	- 290 - Aurorien					
Ph. Erzgebirge	- 310 - "Stéphanien"	} (Pennsylvanien) [Ouraélien] [Moscovien]	Carbonifère	= "Houiller"		
Ph. sudète	- 325 - Westphalien					
Ph. bretonne	- 340 - Namurien	} Dinantien (Mississipiien)	Paléozoïque supérieur			
	- 345 - Viséen					
	- 353 - Strunien					
	- 360 - Famennien	D. sup.				
	- 370 - Frasnien					
	- 374 - Givétien	D. moy.	Dévonien			
	- 390 - Emsien	} Coblentzien				
Ph. ardennaise	- 395 - Siegenien					
	- 418 - Ludlow					
Ph. taconique	- 423 - Wenlock		Silurien	"Gothlandien"		
	- 435 - Leandover					
	- 450 - Ashgill	Ashgillien				
	- 460 - Catadoc	} Skiddawien	Ordovicien	Paléozoïque inférieur		
	- 472 - Llandeilo					
Ph. sarde	- 490 - Arenig					
	- 500 - Tremadoc					
Ph. du Saclay	- 515 - "Potsdamien" (Croixien)		Cambrien			
Or. assyrienne	- 542 - "Acadien" (Albertan)					
"cadornienne"	- 570 - "Georgien" (Waucoban)					
# baikalienne	- 600 - Eocambrien	} "Briovérien" # Riphéen	(Hadrynien)	Pz A		
	- 700 - Infracambrien					
Cycles précambriens	(Or. de Grenville) - 900-1000	(Grenvillien) "Jotrien" etc...	(Hélicien)	Pz B		
	(Or. elsonienne) - 1200-1300	Gothien etc...	(Aphébien)	Pz C		
	(Or. hudsonienne) - 1600-1800	(Huronien) Karelien - Svécopennien	(Archéen)	Pz D		
	(Or. algomienne) - 2400-2600	(Ontarien)				
	Orogénèses archéennes					
	4500 ? "Naissance" de la Terre					
	6000					

PRIMAIRE = Paléozoïque

ANTÉCAMBRIEN = Précambrien

"....." = Etages locaux (en général faciès continentaux ou dépourvus de faune pélagique)
 () = Termes en usage en Amérique du Nord
 [] = Termes en usage en Russie

INSTITUT DOLOMIEU
 GRENOBLE
 M. GIDON 1973

R E S U M E

Dans le but de préciser les conditions de formation des gisements de fluorine, des analyses de lanthanides ont été effectuées dans une quarantaine d'échantillons provenant de coupes transversales de filons hydrothermaux de basse température (mines du Burc et de Montroc du district de l'Albigeois dans le Tarn). Deux techniques complémentaires ont été utilisées : La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et l'activation neutronique. Il est alors possible, par comparaison des mesures de concentrations obtenues à partir de ces deux techniques, d'évaluer pour certaines terres rares ce que nous appelons leur "déficit en spins" ; un tel déficit indique que la terre rare n'est pas seulement présente dans l'échantillon sous la (les) forme(s) paramagnétique(s) observée(s) par RPE.

Dans nos échantillons les concentrations en Gd^{3+} mesurées par RPE sont sensiblement égales aux concentrations totales en gadolinium obtenues par activation neutronique (pas de déficit significatif en spins). Ce résultat nous permet d'avancer que le gadolinium ainsi que les autres lanthanides présents dans les échantillons sont principalement localisés dans la matrice cristalline : l'existence d'amas d'ions lanthanides doit être écartée. Les rapports des concentrations en spins aux concentrations totales $[Eu^{2+}] / [Eu_{total}]$, $[Ce^{3+} - F_i^-] / [Ce_{total}]$, $[Nd^{3+} - F_i^-] / [Nd_{total}]$ et $[Yb^{3+}] / [Yb_{total}]$ varient beaucoup d'un filon à l'autre et à l'intérieur même d'un filon. Le déficit en Eu^{2+} est attribué à la présence de l'état oxydé Eu^{3+} , les déficits en spins observés pour le cérium et le néodyme sont probablement dus à la dissociation des complexes paramagnétiques $Ce^{3+} - F_i^-$ et $Nd^{3+} - F_i^-$. Les processus qui sont à l'origine du déficit en spins de l'ytterbium apparaissent comme plus compliqués et ne sont pas encore totalement élucidés.

Les changements d'état de charge de l'euprimum pourraient a priori être attribués à l'action de rayonnements ionisants. Toutefois l'étude des corrélations du déficit en Eu^{2+} et des anomalies en euprimum du spectre normalisé des terres rares nous permet de montrer que les changements d'états de charge de l'euprimum sont dus à des variations du potentiel d'oxydo-réduction du milieu de dépôt de la fluorine.

19 JAN. 1984

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GEOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TEL (76) 87.46.49