



Caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des éléments associés (S, Se, As, Mo, V, Zr) dans les environnements redox favorables aux gisements d'uranium

Tony Pons

► To cite this version:

Tony Pons. Caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des éléments associés (S, Se, As, Mo, V, Zr) dans les environnements redox favorables aux gisements d'uranium. Géochimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112197 . tel-01280426

HAL Id: tel-01280426

<https://theses.hal.science/tel-01280426>

Submitted on 29 Feb 2016

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

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 534 :

MODÉLISATION ET INSTRUMENTATION EN PHYSIQUE, ÉNERGIES, GÉOSCIENCES ET
ENVIRONNEMENT

Laboratoire : GEOPS

THÈSE DE DOCTORAT

SCIENCES DE L'UNIVERS

par

Tony PONS

Caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des éléments
associés (S, Se, As, Mo, V, Zr) dans les environnements redox
favorables aux gisements d'uranium

Date de soutenance : 22/09/2015

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Maurice PAGEL	Professeur émérite (Université Paris Sud)
Rapporteurs :	Daniel BEAUFORT	Professeur (Université de Poitiers)
	Michel CUNEY	Directeur de recherche CNRS (Université de Lorraine)
Examineurs :	Jocelyn BARBARAND	Professeur (Université Paris Sud)
	Anne-Magali SEYDOUX-GUILLAUME	Chargé de recherche HDR CNRS (Université J. Monnet)
	Marc BROUAND	Ingénieur Géologue (AREVA Mines)

Résumé

Ce travail présente une étude multi-échelle et multi-technique sur la caractérisation des oxy-hydroxydes de fer dans trois types de gisements d'uranium et leur encaissant. Le choix des sites d'études s'est porté sur un gisement de type roll front : Zoovch Ovoo dans le bassin crétacé de East Gobi (Mongolie) ; un autre de type tectono-lithologique : Akola/Ebba dans le bassin de Tim Mersoï (Niger) et enfin un type discordance protérozoïque : Kiggavik en bordure du bassin du Thelon (Canada).

Une nouvelle approche a été mise en œuvre pour caractériser les oxy-hydroxydes de fer sur échantillons macroscopiques : la spectroscopie infrarouge de terrain en utilisant le spectromètre ASD TerraSpec®. À partir d'indices originaux calculés sur les spectres, il a été possible à la fois de caractériser les oxy-hydroxydes de fer ; seules l'hématite et la goethite ont été identifiées dans les parties oxydées des différents fronts uranifères, et de visualiser les différentes zonations d'altération le long des fronts redox. De plus, la partie visible du spectre a été utilisée pour quantifier la couleur des échantillons à travers les paramètres des systèmes ITS (Intensité – Teinte – Saturation) et de Munsell. L'étude des paramètres de couleurs a permis d'identifier une teinte spécifique pour les échantillons minéralisés étudiés : un mélange de jaune et de rouge (2,5 à 10 YR en notation de Munsell). A l'échelle des cristaux, les oxy-hydroxydes de fer ont été caractérisés par la spectroscopie micro-Raman. Cette étude a permis de mettre en évidence une différence de cristallinité des cristaux d'hématite dans les différents gisements.

D'un point de vue morphologique, les cristaux de goethite du gisement de Zoovch Ovoo, seul oxy-hydroxyde de fer authigène décrit dans ce front, sont maclés en forme d'étoile à six branches, ce qui témoigne d'une cristallisation de basse température, comparé aux gisements du Niger et de Kiggavik. Cette cristallisation est principalement contrôlée par la disponibilité des ions Fe^{III} dans le fluide, libérés par la dissolution de la pyrite en milieu oxydant et le pH.

D'un point de vue chimique, les oxy-hydroxydes de fer enregistrent le passage du fluide uranifère de part leur teneur en uranium. Et d'autre part la composition en éléments en trace qui marque la typologie du gisement, par exemple de la teneur en zirconium dans les oxy-hydroxydes de fer provenant du gisement du Niger, source d'origine volcanique. Cette typicité de la mobilité du zirconium est particulièrement bien exprimée dans les fronts uranifères d'Ebba par la précipitation de cristaux authigènes de zircon contemporains de la pechblende.

Les données minéralogiques et géochimiques obtenues dans ce travail sur le gisement de Zoovch Ovoo permettent de proposer un modèle original pour sa formation : l'uranium n'a pas précipité massivement en amont du front puisqu'il n'y a pas d'auréole d'irradiation observable en cathodoluminescence dans les minéraux détritiques dans la zone oxydée. L'uranium a précipité lorsque l'eau oxydante a rencontré un faciès sédimentaire ayant un pouvoir réducteur assez fort pour permettre la réduction de l'uranium. La précipitation a lieu dans un endroit particulier de la formation : un paléo-lac où la matière organique et la pyrite sont abondantes.

Sommaire

Résumé	3
Sommaire	5
Liste des figures	9
Liste des tables	19
Introduction	21
Chapitre 1 (article 1) : <i>A mineralogical and geochemical characterization of recently discovered Zoovch Ovoo roll-front deposit (Mongolia) with a special emphasis on field infrared spectrometry</i>	27
Abstract	30
1. Introduction	31
2 Geological setting and sampling	33
3 Analytical methods	38
3.1 Infrared spectral reflectance	38
3.2 ICP-OES and ICP-MS	38
3.3 Optical and SEM-EDS microscopy studies	39
3.4 X-Ray Diffraction (XRD)	39
3.5 Induced fission tracks mapping	40
4 Results	41
4.1 Infrared reflectance spectra	41
4.1.1 VNIR characterization	41
4.1.2 Characterization in SWIR	42
4.1.3 Spectral parameters derived to define sample mineralogy	44
4.1.3.1 Color parameters and index (Cidx)	44
4.1.3.2 Oxidation index (OxFe_idx)	48
4.1.3.3 Fe oxihydroxide type (WaveIron)	48
4.1.3.4 Fe oxihydroxide quantification index (900D)	49
4.1.3.5 Reduction index (Red_idx)	49
4.1.3.6 Sm/Kln_idx	50
4.2 Microscopic observations	54
4.3 X-rays diffraction for <2µm fraction	60
4.4 Heavy minerals	60
4.5 Induced fission tracks mapping	62
4.6 Whole rock geochemistry	66
5 Discussions	71

5.1 Field infrared spectroscopy: a tool to characterize both Fe oxihydroxides and phyllosilicates from the oxidized tongue to the reduced sandstones	71
5.2 Origin of the mineralogical and geochemical zonation	73
5.3 Establishment of a uranium front at Zoovch Ovoo	75
5.4 Formation of goethite in the oxidized tongue from experimental data	79
6 Conclusions	80
Acknowledgments	81
References	81
Annex 1	85
Annex 2	91
Annex 3	95

Chapitre 2 (article 2) : *Diagenetic uranium-rich zircon cement in uranium mineralized Visean sandstone from the Tim Mersoï Basin, Niger* **105**

Abstract	108
1. Introduction	109
2. Geological setting and sampling	110
3. Analytical methods	114
3.1 Optical, Raman and Infra-Red microscopy	114
3.2 Quantitative electron microprobe	114
3.3 Transmission Electron Microscope (TEM) coupled with Focused-Ion-Beam(FIB) preparation	116
3.4 SIMS U-Pb dating	116
4. Results	117
4.1 Petrography	117
4.2 Chemical composition of authigenic zircon and pitchblende	119
4.3 Nanometric study (FIB/TEM) of authigenic zircon	122
4.4 U/Pb Dating	124
5. Interpretation and discussion	129
5.1 A zircon (ZrSiO_4) – coffinite (USiO_4) solid solution	129
5.2 Age of uraninite deposition and problems links with zircon dating	134
5.3 Temperature of zircon-coffinite formation	135
6. Conclusions	137
Acknowledgments	137
References	138
Annex 4	143

Chapitre 3 :	<i>Les oxy-hydroxydes de fer dans les environnements géologiques favorable aux gisements d'uranium</i>	151
1 Introduction		153
2 Contexte géologique		154
2.1 Niger		154
2.2 Gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie)		154
2.3 Gisement de Kiggavik (Canada)		154
3 Échantillonnage		158
3.1 Niger		158
3.2 Gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie)		158
3.3 Gisement de Kiggavik (Canada)		158
4 Méthodes analytique		162
4.1 Microscope optique et microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (SDE)		162
4.2 Couleur		163
4.3 Micro-spectroscopie Raman		168
4.4 Sonde électronique		168
4.5 Balance de Curie		170
4.6 Microscope à force atomique		172
4.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier		174
4.8 Diffraction des rayons X		175
4.9 Thermoanalyses		176
5 Résultats		179
5.1 Description minéralogique et morphologique		179
5.1.1 Description minéralogique général		179
5.1.1.1 <i>Gisement de la Cominak</i>		179
5.1.1.2 <i>Gisement de la Kiggavik</i>		184
5.1.1.3 <i>Gisement de Zoovch Ovoo</i>		186
5.1.2 Description morphologique des oxy-hydroxydes de fer		186
5.2 Couleur		190
5.3 Micro-spectroscopie Raman		194
5.4 Chimie des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer		202
5.4.1 Gisement d'Arlit (Niger)		202
5.4.2 Gisement de Kiggavik (Canada)		203
5.4.3 Gisement de Zoovch Ovoo		204
5.4.4 Comparaison des oxy-hydroxydes de fer		205
5.5 Autres résultats concernant les échantillons 105, 316 et 317 (Niger)		206
5.5.1 Balance de Curie		206
5.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier		208
5.5.3 Thermoanalyses (ATG/ATD)		209
5.5.4 Diffraction des rayons X		216
6 Interprétations / Discussions		224
6.1 Ferrihydrite ?		224

6.2 Différentes zonations : hématite vs goethite	225
Références	228
Annexe 5	233
Annexe 6	241
Synthèse et conclusion	255
Références	265

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1: (a) Location of the Gobi Basin in Mongolia. (b) Maps of sub-basins (white) of southeastern Mongolia and location of the Zoovch Ovoo deposit (modified from Prost, 2004). 34

Figure 2: Location of drill holes sampled for this study on a redox map of the K2Ss2 formation (Eastern Gobi Basin, Mongolia). This map was drawn taking into account the color of several hundred boreholes logged by COGEGOBI in 2012. 35

Figure 3: Interpreted cross-section along the uranium deposit from COGEGOBI data (a). Cross-section with resistivity (blue line) for clay-rich rock (in green). (b) Cross-section with radiometric log data for mineralized outline. (c) Interpreted geological cross-section. Sample dominant color was defined based on the Munsell color chart (center of borehole). The color of the clay-rich rocks was not differentiated. Collected sample depths are shown by black lines. 37

Figure 4: Hull quotient end-member spectra of samples characterized by: (A) hematite (borehole 1), (B) goethite (borehole 1), (C) smectite (borehole 1), (D) kaolinite (borehole 12), and (E) chlorite (borehole 2). Note that all sample spectra display smectite features (dashed line). Spectra are offset for clarity. 43

Figure 5: Hull quotient spectra of both hematitic (red) and goethitic (green) end-member samples. Pictures illustrate each spectral end-member. 44

Figure 6: Box plot (Tukey diagram) of three color parameters (A-intensity, B-hue, and C-saturation) for the five zones of the redox front: far oxidized zone (n=20), oxidized zone (n=20), near oxidized zone (n=62), near reduced zone (n=47), and far reduced zone (n=15), with distance to the uranium front. The upper and lower limits of the boxes represent the first quartile (Q1, 25th percentile) and the third quartile (Q3, 75th percentile). The boxes are cut by the median values. The box ends are for the lower limit = $Q1 - 1.5 \times (Q3 - Q1)$ and for the upper limit = $Q1 + 1.5 \times (Q3 - Q1)$. The line represents the linear regression for oxidized samples. 47

Figure 7: Spectral parameter histograms defining mineralogy. (A) Cidx histogram; (B) *OxFe_idx* histogram; (C) WaveIron histogram showing the position in wavelength of iron absorption features of oxidized samples. Arrows indicate the location of the centers of both hematite (Hem) and goethite (Gt) absorption features; (D) 900D histogram; (E) Chl_idx histogram; (F) Sm/Kln_idx histogram. All histograms are colored using the Munsell color chart extracted from TSG Core. 51

Figure 8: Results for spectral parameters defining mineralogy. Profile with spectroscopic mineral data for 11 boreholes through the center of the Zoovch Ovoo uranium deposit showing (position of profile

indicated in figure 3 for (A) Cidx; (B) OxFe_idx; (C) WaveIron; (D) 900D; (E) Red_idx, and (F) Sm/Kln_idx. 52

Figure 9: SEM images (BSE: backscattered electrons and SE: secondary electrons) and photomicrograph of typical mineral assemblages observed in the reduced zone. (A) Siderite (Sd) cement around potassic feldspars (Fd K) and quartz (Qz). (B) Photomicrograph (reflected light) of framboidal pyrite (Py) associated with organic matter (OM). (C) Framboidal pyrite (Py) in contact with quartz (Qz). (D) Pyrite cement (Py) between quartz (Qz) and potassic feldspar (Fd K) grains. (E) Anhedronal pyrite with As (Py As) in a biotite (Bt). (F) Octahedral pyrite (Py) cluster in detrital grain. 57

Figure 10: SEM images (BSE: backscattered electrons and SE: secondary electrons) and photomicrograph of typical mineral assemblage observed in the mineralized zone. (A) Photomicrograph of epigenetic coffinite (Cof, in white) and framboidal pyrite (Py, in gray). (B) Pitchblende (Pitch) associated with organic matter (OM) and small pyrite (Py). (C) Acicular crystals of Se (Se). (D) Acicular crystal of native Se (Se) covered with iron oxi-hydroxides (OHFe). (E) Cathodoluminescence observation of a radiation-damage rim (white arrow) in a quartz grain (Qz). (F) BSE observation of (E) with uranium mineralization (U) and pyrite cement (Py). 58

Figure 11: SEM images (BSE: backscattered electrons and SE: secondary electrons) of typical mineral assemblages observed in the oxidized zone. (A) Star-like goethite (Gth) in clusters on quartz (Qz). (B) Zoom of star-like goethite (Gth) on quartz (Qz). (C) Platy hematite (Hem) between sheet phyllosilicates (phyllo). (D) Platy hematite (Hem) formed of acicular hematite, between sheet phyllosilicates (phyllo). (E) Cubic iron oxi-hydroxide (OxFe). (F) Spherical iron oxi-hydroxide (OxFe). (G) Cathodoluminescence observation of quartz grains (Qz). 59

Figure 12: SEM images (BSE: backscattered electrons) of typical heavy minerals in various samples from the redox front. (A) Framboidal pyrite and pyrite cement between framboidal pyrites in the reduced zone. (B) Ti/Fe oxide in the reduced zone. (C) Ti oxide in the reduced zone. (D) Star-like goethite in clusters on phyllosilicates in the oxidized zone. (E) Ti/Fe oxide in the oxidized zone. (F) Ti oxide and quartz in the oxidized zone. 61

Figure 13: Fission-track distribution in the far reduced zone (sample 14_18): (A) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (B) typical minerals containing uranium. In the selected zone, the spot of higher FT density is due to xenotime (white arrow in B) in an altered feldspar and the spot of lower FT density is due to apatite and zircon grains (white arrow in B) in an altered feldspar. Fission-track distribution in the near reduced zone (sample 7_6): (C) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (D, E, and F) of typical minerals containing uranium. The spots D and E are due to apatite (with REE and U), black arrow in D, included in quartz (Qz) and feldspar (Fd). Spot F is due to organic matter (OM) with framboidal pyrite without U (EDS spectra). Fission-track distribution in the ore zone (sample 7_11): (G) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (H) of typical minerals containing uranium. The multiple spots are due to U-Ti grains and uraninite. For example spot H is a Ti-oxide with U (black arrow). Fission-track distribution in the ore zone rich

in organic matter (sample 17_3): (I) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (J and K) of typical minerals containing uranium. Spot J is due to U-Ti mineral and REE-Th phosphate mineral included in biotite (Bt). Spot K is due to organic matter with U, framboidal pyrite (Py) without U (EDS spectra). Fission-track distribution in the oxidized zone near the redox front (sample 1_10): (L) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors (M and N) of typical minerals containing uranium. Spot M is due to an apatite crystal included in biotite (white arrow) and spot N is due to a zircon crystal. 64

Figure 14: Elemental depletion/enrichment factor for the near reduced zone, uranium front, near oxidized zone, and far oxidized zone (drill hole 9) normalized to the far reduced zone (average for reduced sample of borehole 14) for major and trace elements. No significant variation in rock density or volume is found between the sand samples of the redox front, therefore no density correction is applied to whole rock compositions. 68

Figure 15: S_{total} , Se, As, U, Mo, C_{org} , Fe_2O_3 , FeO, and FeO/ Fe_2O_3 content and distribution in the far reduced zone, near reduced zone, U front, near oxidized zone, and far oxidized zone for the uranium redox front. Analytical data are given in supplementary data 1. 69

Figure 16: Chemical compositions of whole rock for oxidized samples in a Fe_2O_3 vs. SiO_2 diagram. The squares represent sand and the circles represent clay and silt. The colors indicate the presence of iron oxo-hydroxides according to the infrared results: red for hematite, yellow for goethite, and green for both. 70

Figure 17: Principal Component (PC) scatter plot for; (a) sand and (b) clay samples (x: PC1 and y: PC2). Chemical composition of: (c) Fe_2O_3 (%) of whole rock vs. the 900D index and (d) FeO (%) of whole rock vs. the 900D index colored using redox and lithology. 72

Figure 18: Paragenesis and mineralogy for diagenetic minerals in the studied uranium redox front samples of the Zoovch Ovoo deposit. 74

Figure 19: Schematic model of the U redox front formation in the Zoovch Ovoo deposit (Mongolia). The vertical sediment dip has been exaggerated, actual dip is 1° . Organic matter is concentrated in particular areas in the Sainshand formation corresponding to lacustrine deposits. The oxidizing meteoric water infiltrates the reduced formation, but there is no ore formation as the reducing power is too low. Only when the oxidizing meteoric water reaches a high level of reductant does uranium precipitate. The ore is in sharp contact with the host sandstones on the concave side and decreases gradually down-dip. 78

Chapitre 2

Figure 1: Location of the uranium deposits on a simplified geological map (courtesy of AREVA Niger), the zircon-bearing sandstones have been sampled in the Ebba north zone. 112

Figure 2: (A) Photograph of sample TP013 in the mine, the uranium mineralization (black) is located at the base of a paleochannel containing gray sandstone. The redox front oxidized area is composed of goethitic (yellow) and hematitic (red) sandstone. (B, C) Photograph of sample TP013 and a simplified description of the sample with the location of the thin plates. (D) Photograph of sample TP004 in the mine, mineralization (black) develops along a bottom-set, the reduced area is gray while the oxidized area is composed of hematitic sandstone (red). 113

Figure 3: Authigenic zircon SEM images (BSE: backscattered electrons) and microphotography. (a, b) Authigenic zircon between pitchblende spherules, 4C/zone n°4. (c) Pitchblende (white) and zircon (gray) cement between detrital quartz, 4C/zone n°6. (d) Collomorph texture of zircon on detrital quartz and quartz overgrowth, optical microphotography in an unanalyzed polarized light, 4B/zone n°2 utilized for TEM foils. (e) SEM-BSE image same to (d). (f) Pitchblende crystallizing on detrital quartz surface in which are included zircon (gray) to the surface of pitchblende spherule (white), 4B/zone n°14. (g) Authigenic zircon crystallized on detrital quartz grain, 13A/zone n°2. (h) Contact between different cement, top to bottom: pitchblende, zircon and chlorite, 4B/zone n°14. (i) Authigenic zircon between pyrite and detrital quartz, 4B/zone n°4. 118

Figure 4: plot of (in apfu): (A) Zr versus Hf; (B) Zr versus Y; (C) Zr versus V; (D) Zr versus U; (E) Zr/Hf versus Hf (in element weight%); (F) U versus Ca; (G) U versus V; (H) Si versus Al; (I) Si versus Ca. The correlation is represented by the black line with the R^2 . 121

Figure 5: (A) Scanning Electron Microscope (SEM) image in Back-Scattered Electron (BSE) mode from zircon crystals with FIB (Focused-Ion-Beam) hole. (B) Transmission Electron Microscope (TEM) – Bright Field (BF) image showing porosity within zircon (arrow). (C) High Resolution – Transmission Electron Microscope (HR-TEM) image showing an edge of pore within amorphous area (arrow) and zircon nanocrystals (rims). (D, E) Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns of zircon nanocrystals at various location of TEM foils ; showing the diffraction of zircon with length indexation to 3.33 Å (200), 2.34 Å (220), 1.66 Å (400) and sometimes 2.09 Å (301) and 1.75 Å (321). 123

Figure 6: (A) Scanning Transmission Electron Microscope – Dark-Field (STEM-DF) showing porous area (dark color) in zircon and chemical heterogeneity in particular the edge of pores (arrow) associate has higher density of atoms. (B) composite image of A and Si, Zr and U chemical maps, showing the enrichment of U on the edge of pores (arrow). (C, D) Si and Zr, respectively, chemical maps of the same area, showing one pore (arrow) composed exclusively of Si and corresponding of amorphous area. 124

Figure 7: Isotopic data obtained by SIMS. (A and B) Concordia diagram for zircon (1r series with the zircon standard and 2nd series with the uraninite standard) and pitchblende. (C) Concordia diagram for pitchblende (4B/zone 14) and discordia ages (by forcing the discordia to go through by 0:0): upper intercept by 112 ± 16 Ma. (D) Concordia diagram just for zone n°6 (zircon and pitchblende alternance) and concordia ages concordance at 86.8 ± 3.4 Ma. (E and F) Tera-Wasserburg diagram for zircon (1r and 2nd series) and pitchblende minerals. 128

- Figure 8:** Plot of T-site (Si+P+Al) versus A-site (U+Zr+Ca+Ti+V+Fe+Y+Ce+Hf+Th) occupation in zircon. The correlation is represented by the black line with the R^2 . 131
- Figure 9:** Histogram showing the zircon cations sums calculated on the basis of 4 oxygen atoms per formula unit. 132
- Figure 10:** Ternary diagram for zircon and pitchblende composition (in Ox%) and according to substitution described in text: Si-site (Si, Al, P), Zr-site (Zr, Hf, V, Ti) and U-site (U, Y, Ce, Ca, Th, Fe); separated according to their proximity to other minerals. The black squares represent the ideal composition for zircon (ZrSiO_4) and coffinite (USiO_4). 133
- Figure 11:** The total calculated charge of the A-site versus the T-site for all zircon analyses, with ideal point of $(\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{SiO}_4$ and line of ideal charge. 134

Chapitre 3

- Figure 1 :** Localisation des bassins intracontinentaux méso-protérozoïques de la partie Ouest du bouclier Canadien (modifié par Riegler, 2013 d'après Jefferson et al., 2007 et Thomas et al., 2000). 156
- Figure 2 :** Carte géologique simplifiée du secteur de Kiggavik, avec les différents gîtes et des secteurs en cours d'exploration. Les points noirs représentent les sondages, seuls des échantillons provenant des secteurs d'End et Andrew ont été échantillonnés dans notre étude. 157
- Figure 3 :** Exemple d'une page du Munsell Book concernant les couleurs de tonalité 10R. 165
- Figure 4 :** Exemple sur le rouge, teinte = 0° . 166
- Figure 5 :** Tableau de couleurs des oxy-hydroxydes de fer (d'après Torrent et Barron, 2002). 167
- Figure 6 :** Schéma de la balance de Curie. 171
- Figure 7 :** Représentation schématique du principe du microscope à force atomique 173
- Figure 8 :** Schéma représentant la relation entre la déflexion du microlevier suivant la direction z et le déplacement D du faisceau laser sur le photodétecteur . 174
- Figure 9 :** Schéma de l'appareil de mesure en mode ATG et ATD. 178
- Figure 10 :** Thermogramme ATG (en rouge) et ATD (en noir) de Fe_2O_3 sous une atmosphère d'argon. 178

Figure 11 : Photo (loupe binoculaire, lumière réfléchi) de la lame mince de l'échantillon 105 avec les différents ciments : pechblende (pech), calcite (Cal) et oxy-hydroxyde de fer (OxFe). 180

Figure 12 : Cartographie élémentaire de la zone à oxy-hydroxyde de fer de l'échantillon 105 composée de quartz (Qz), feldspath (Fd), chlorite (Chl) et d'oxy-hydroxyde de fer (OxFe) au MEB EDS. Image MEB (en électrons rétrodiffusés) et répartition de l'aluminium (Al), fer (Fe), magnésium (Mg), plomb (Pb), silice (Si), uranium (U) vanadium (V) et zirconium (Zr). Remarque le feldspath ne contient pas d'uranium, c'est le potassium qui a une raie à la même place que l'uranium. 181

Figure 13 : (A) Photos de l'échantillon 9585 avec les principaux ciments : d'hématite (Hem), de goethite (Gt), de pechblende (Pech) et de pyrite (Py). (B) Scans et position des 12 lames minces étudiées sur l'échantillon 9585. (C) Scan de la lame mince 1 (9585-5) avec les différents types de ciment identifiés. (D) Image MEB (électrons rétrodiffusés), de l'échantillon 9598-1, avec du quartz détritique (Qz), ciment de pechblende (Pech) et d'oxy-hydroxyde de fer (OxFe). (E) photos au microscope optique (lumière réfléchi polarisé – analysé) du ciment argileux (argile) et d'oxy-hydroxyde de fer (OxFe) entre des grains de quartz détritique (Qz), échantillon 9585-2. 183

Figure 14 : Différents ciments d'altération sur les scans des lames étudiées. (A) Pegmatite altérée à veine de feldspath et quartz (Qz), ciment de chlorite (Chl) et de pyrite (Py) ; veine de quartz tardive et pseudomorphose de la pyrite par de l'hématite (Hem) (échantillon END09_07_10). (B) zone de brèche tectonique d'un méta-sédiment avec hématite spéculaire (Hem spé) et hématite en ciment (Hem) (échantillon END09_05_10). (C) zone de fer rubanée, magnétite altérée en hématite (échantillon AND10_01_05). (D) méta-sédiment à hématite et décoloré par l'illite (Ill) et la chlorite (Chl) contrôlée par la foliation (échantillon AND10_01_11). (E) méta-sédiment hématitique avec des traces de goethite (échantillon AND10_01_32). (F) méta-sédiment à hématite et fracture de carbonate tardive (échantillon END13_03_03). 185

Figure 15 : Différentes morphologies des oxy-hydroxydes de fer dans les différents gisements étudiés. (A) Image MEB (en électrons secondaires) des oxy-hydroxydes de fer (OxFe) de forme sphérique, échantillon 105 (Niger). (B) Image AFM, topographie de grains d'oxy-hydroxydes de fer (OxFe), en forme de sphère, sur la surface plate d'un quartz (Qz) provenant de l'échantillon 105 (Niger). Le côté de l'image mesure 1 µm et l'élévation maximal est de 150 nm (atteinte pour la couleur blanche). (C) Image MEB (en électrons rétrodiffusés) d'une hématite (Hem) en forme de paillette dans un ciment calcitique (Cal), échantillon 316 (Niger). (D) Image MEB (en électrons rétrodiffusés) d'hématite (Hem) en plaquage sur des phyllosilicates (phyllo). (E) Image MEB (en électrons rétrodiffusés) d'hématite spéculaire de l'échantillon A10_01_10 (Kiggavik). (F) Image MEB (en électrons rétrodiffusés) d'hématite en plaquage sur les phyllosilicates (phyllo), échantillon A10_01_05 (Kiggavik). (G) Image MEB (en électrons secondaires) de goethites étoilées (Gth) en tapissage d'un grain détritique de quartz. (H) Zoom de l'image précédente de la goethite étoilée (Gth) sur un grain de quartz (Qz). 189

Figure 16 : Photographie des lames minces des échantillons provenant de Kiggavik avec leurs couleurs associées et la notation de Munsell. 192

- Figure 17** : Photos de l'échantillon TP013 (Niger) avec la localisation des mesures pour la quantification de la couleur (cercle noir) et les numéros en blanc correspondent aux numéros d'analyse du tableau 4 (annexe 5). La couleur composite est montrée pour chaque analyse avec sa notation de Munsell. 193
- Figure 18** : spectre Raman d'une hématite (spéculaire) avec l'attribution des pics (échantillon E09_05_10, Kiggavik). 195
- Figure 19** : Exemple de déconvolution pour le secteur 5, correspondant aux pics $((E_g)_5$ et LO ($R^2=0.9$)). Les points noirs représentent les données obtenues, les courbes bleus représentent les pics modélisés et la courbe rouge la somme des pics modélisés. 196
- Figure 20** : Exemple de spectres d'hématite fait au même endroit pour apprécier l'effet de la température du laser sur l'hématite (échantillon E09_05_10, Kiggavik). 197
- Figure 21** : exemple de spectres Raman sur l'hématite spéculaire (Kiggavik), le spectre noir représente une analyse sur le plan 001 d'une hématite et le spectre rouge sur un plan perpendiculaire à un plan 001. 198
- Figure 22** : (A) FWHM vs centre de la bande $(E_g)_1$. (B) intensité vs aire de la bande LO. (C) intensité vs FWHM de la bande $(E_g)_1$. (D) Rapport d'intensité $(E_g)_1/(E_g)_4$ vs l'intensité de la bande $(E_g)_4$. (E) Rapport d'intensité $(E_g)_1/(E_g)_4$ vs SiO_2 (%). (F) position du centre de la bande $(A_{1g})_1$ vs SiO_2 (%), avec carré rouge pour les hématites liées aux front uranifère et les carrés bleus pour les hématites non lié aux front uranifère, tout gisements confondu. 201
- Figure 23** : Diagramme des moyennes des éléments en traces dans les goethites et hématites des fronts rédox minéralisés du gisement d'Ebba. 203
- Figure 24** : Diagramme des moyennes des éléments en traces des oxy-hydroxydes de fer du gisement de Kiggavik. 204
- Figure 25** : Diagramme des moyennes des éléments en traces des oxy-hydroxydes de fer des différents gisements : hématite de Kiggavik, hématite du Niger, goethite du Niger et goethite de Zoovch Ovoo. 205
- Figure 26** : courbes thermomagnétique pour les échantillons provenant du Niger : (A) 105, (B) 316 et (C) 317. Les flèches noirs représentent la montée et la descente en température. 207
- Figure 27** : Spectres infrarouges entre 450 et 1550 cm^{-1} , en vert l'échantillon 105 composé de quartz (Qz), calcite (Cal), hématite (Hem) et de Ferrihydrite (Ferri) ; en bleu l'échantillon 316 et en rouge 317 composé de quartz (Qz), microcline (Mc), calcite (Cal) et d'hématite (Hem). 208
- Figure 28** : Thermogramme ATG de l'échantillon 105 sous une atmosphère d'Ar, avec les températures de début de perte de poids (T_{onset}) et les pertes de masse associées (en %). 211

Figure 29 : Thermogramme ATG de l'échantillon 316 sous une atmosphère d'Ar, avec les températures de début de perte de poids (T_{onset}) et les pertes de masse associées (en %). 211

Figure 30 : Thermogramme ATG de l'échantillon 317 sous une atmosphère d'Ar, avec les températures de début de perte de poids (T_{onset}) et les pertes de masse associées (en %). 212

Figure 31 : Thermogramme ATD (bleue), ATG (rouge) et la dérivée première de l'ATG (noir) de l'échantillon 105 sous une atmosphère d'Ar. 215

Figure 32 : Thermogramme ATD (bleue), ATG (rouge) et la dérivée première de l'ATG (noir) de l'échantillon 316 sous une atmosphère d'Ar. 215

Figure 33 : Thermogramme ATD (bleue), ATG (rouge) et la dérivée première de l'ATG (noir) de l'échantillon 317 sous une atmosphère d'Ar. 216

Figure 34 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 105. La courbe noire représente le résultat de la diffraction des rayons X sur la partie rouge de l'échantillon, préalablement trié de manière granulométrique (entre 50 et 100 μm), magnétique (partie magnétique) et densimétrique (partie lourde au bromoforme, densité 2,89). Cette courbe indique la présence de quartz (Qz), rutile (Rt), coffinite (Coff), d'hématite (Hem) et de ferrihydrite (Ferri). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite et les deux courbes orange représentent la ferrihydrite 2-line et 6-line. 217

Figure 35 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 316. La courbe noire représente le résultat de la diffraction de rayons X sur la partie rouge de l'échantillon, préalablement trié de manière granulométrique (entre 100 et 200 μm) et magnétique (partie magnétique). Cette courbe indique la présence de quartz (Qz), calcite (Cal), rutile (Rt), microcline (Mc), illite (Ill) et d'hématite (Hem). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard. 218

Figure 36 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 317. La courbe noire représente le résultat de la diffraction de rayons X sur la partie rouge de l'échantillon, préalablement trié de manière granulométrique (entre 100 et 200 μm) et magnétique (partie magnétique). Cette courbe indique la présence de quartz (Qz), calcite (Cal), kaolinite (Kln), illite (Ill) et d'hématite (Hem). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard. 219

Figure 37 : Diffractogramme de rayons X de l'expérience de chauffage sur l'échantillon 105. La courbe noire représente la poudre utilisée pour l'expérience avant la chauffe de 150°C pendant 10 jours et la courbe bleue représente la poudre après l'expérience. Les mêmes phases minéralogiques sont identifiées avant et après la chauffe : quartz (Qz), calcite (Cal), coffinite (Coff), rutile (Rt), hématite (Hem) et ferrihydrite (Ferri). Les traits verticaux représentent l'hématite. 220

Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X des résidus de thermo-analyses de l'échantillon 105. La courbe noire représente la poudre utilisée avant les travaux d'analyse, la courbe bleue représente le résidu

de la chauffe effectuée sous une atmosphère d'argon et la courbe verte représente le résidu de la chauffe fait sous une atmosphère d'air. Les mêmes phases minéralogiques sont présentes sur les trois diffractogrammes : quartz (Qz), rutile (Rt), coffinite (Coff), hematite (Hem) et ferrihydrite (Ferri). Les traits verticaux représentent l'hématite standard.

221

Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X du résidu de thermo-analyse de l'échantillon 316. La courbe noire représente la poudre utilisée avant les travaux d'analyse et la courbe bleue représente le résidu de la chauffe (1000°C) effectuée sous une atmosphère d'argon. Les mêmes phases minéralogiques sont présentes sur les deux diffractogrammes : Quartz (Qz), microcline (Mc) et hématite (Hem), sauf pour la kaolinite (Kln), calcite (Cal) et l'illite (Ill). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard.

222

Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X du résidu de thermo-analyse de l'échantillon 317. La courbe noire représente la poudre utilisée avant les travaux d'analyse et la courbe bleue représente le résidu de la chauffe (1000°C) effectuée sous une atmosphère d'argon. Les mêmes phases minéralogiques sont présentes sur les deux diffractogrammes : Quartz (Qz) et hématite (Hem), sauf pour la kaolinite (Kln), calcite (Cal) et l'illite (Ill). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard.

223

Liste des tables

Chapitre 1

Table 1: Table of methods used and samples for this study	87
Supplementary data 1: Representative X-ray diffraction for clay assemblage ($< 2\mu\text{m}$) for 76 samples in Zoovch Ovoo deposit.	91
Supplementary data 2: Chemical composition of whole rock in the Zoovch Ovoo deposit (Mongolia), for the redox: OsO: very oxidized; O: oxidized; O&R: oxidized and reduced; R: reduced and RsR: very reduced. n.a. not analyzed.	95

Chapitre 2

Table 1: Counting time, standard deviation and detection limits for elements analyzed on the CAMECA SX100 electron probe at UPMC University, Camparis, Paris, France.	115
Table 2: U/Pb data from SIMS analyses of zircon and pitchblende.	126
Table 3: Representative electron microprobe analyses and structural formulae of zircon, formulae calculated on the basis of 4 oxygen atoms.	143

Chapitre 3

Tableau 1 : Description générale des échantillons étudiés pour le gisement de Kiggavik.	160
Tableau 2 : temps de comptage, déviation standard et limite de détection pour les éléments analysés à la sonde électronique CAMECA SX100 à l'université UPMC, service Camparis, Paris, France.	170
Tableau 3 : Tableau de résultats de la quantification de la couleur des échantillons de Kiggavik), notation de Munsell et valeurs dans le système ITS.	234
Tableau 4 : Tableau de résultats de la quantification de la couleur de l'échantillon TP013 (Niger), notation de Munsell et valeurs dans le système ITS.	235

- Tableau 5** : Tableau de résultats de la quantification de la couleur des échantillons de sable (oxydé : Ox et réduit : Red) provenant de Zoovch Ovoo (Mongolie), notation de Munsell et valeurs dans le système ITS. 236
- Tableau 6** : Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des oxy-hydroxydes de fer de la Cominak (échantillon 9585 et 9624-13) 242
- Tableau 7** : Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des cristaux d'hématite (Hem) du gisement de Kiggavik. Certains points d'analyses sont peut être des goethites (Gt). 247
- Tableau 8** : Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des cristaux de goethite (HGt) du gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie). 253

Introduction

Le processus essentiel conduisant à la formation d'un gisement d'uranium à U^{IV} est l'oxydo-réduction fondamentale tout au long du cycle métallogénique : pour la libération de l'uranium des roches sources, son transport, et son dépôt. En effet, l'uranium est mobile en condition oxydante sous la valence 6+ alors qu'il précipite en condition réduite sous la valence 4+, le plus souvent sous la forme d'uraninite (UO_{2+x} , $0.1 < x < 0.7$), de pechblende (même formule mais morphologie en sphérules), coffinite ($USiO_4$). Mais la réaction de réduction de l'uranium est généralement accompagnée d'autres réactions d'oxy-réductions, ce qui entraîne une succession élémentaire et minéralogique le long d'un front redox. Cela est particulièrement visible pour un gisement d'uranium de type roll-front, de l'amont vers l'aval la succession élémentaire est la suivante : sélénium, vanadium, uranium et molybdène. Cette succession est expliquée par une diminution de l'Eh le long du front uranifère (Harshman, 1974). Deux hypothèses ont été décrites pour expliquer la formation de minéralisation un uranium de type roll-front : (1) Granger et Warren (1969) propose une oxydation ménagée de la pyrite par la solution minéralisante pour donner des espèces soufrées capables de réduire l'uranium. (2) Mohogheghi et Goldhaber (1982) propose la migration de fluides riches en ligands organiques et en hydrogène sulfuré, à travers des failles. De plus, dans les autres types de gisements (hydrathermaux, liés à une discordance) les processus d'altérations et de remobilisations des minéralisations primaires conduisent à des zonations minéralogiques et géochimiques de type roll-front (Cathelineau, 1982 ; Mercadier, 2011).

Le fer est aussi un élément très sensible aux conditions redox. Dans et autour de la plupart des gisements d'uranium, il existe, soit des concentrations en oxy-hydroxydes de fer, soit des sulfures en particulier de fer. Ces minéraux de fer sont des témoins directs des conditions d'oxydo-réduction avant, pendant et après les différentes époques de minéralisation. Le fer est présent dans les fronts redox sous forme d'hématite, goethite, limonite dans la partie oxydée, et sous forme de pyrite, marcassite dans la partie réduite en aval (Harshman et Adams, 1981). Les changements minéralogiques entraînent un changement de couleur des échantillons, passant de la couleur grisâtre pour la partie réduite au couleur jaune à rouge pour la partie oxydée.

Empiriquement, les spécialistes de l'uranium ont noté que l'hématite liée aux minéralisations uranifères présentait une couleur particulière. Adams et al. (1978) décrit une hématite en plaquette hexagonales d'un rouge profond ("deep red hematite").

Cependant, plusieurs types d'altérations sont observées pour les gisements de type roll front par exemple :

- (1) Des altérations à hématite ou de couleur rosée, dans les gisements de Powder River Basin (Sharp et Gibbons, 1964) et de Black Hills (Vickers, 1957).
- (2) Une altération "blanchie" dans le gisement de Gas Hills (Soister, 1968).
- (3) Des altérations plus complexes comme pour le gisement de Great Divide Basin avec une succession de faciès d'altérations en amont de la minéralisation : "blanchie", puis limonitique et enfin de couleur rouge (Sherborne et al., 1980).

Pour qu'un minéral soit coloré, il doit absorber la lumière dans la partie visible du spectre, entre 400 (rouge) et 800 (violet) nanomètres. L'absorption de la lumière est due à des interactions entre la lumière et les électrons de valence dans un minéral. Le spectre d'absorption dépend de la structure du minéral, du type d'ions et leur concentration dans le solide. Chaque oxy-hydroxydes de fer a donc une couleur typique, mais la couleur d'un oxy-hydroxydes de fer peut varier en fonction des substitutions d'éléments dans un minéral (Cornell et Schertmann, 2003).

Enjeux/Problématique/Objectifs

Les enjeux de ce travail sont multiples, à la fois scientifiques et appliqués pour la prospection des gisements d'uranium. Ils recouvrent à la fois des études minéralogiques et géochimiques. Les techniques analytiques employées dans ce travail vont de l'affleurement avec l'étude d'échantillons macroscopique par spectrométrie infrarouge de terrain jusqu'aux nanomètres avec l'étude des cristaux authigène de zircons par microscopie électronique à transmission. Cela va permettre notamment :

- (1) D'établir une caractérisation précise des oxy-hydroxydes de fer présents dans plusieurs types de gisement d'uranium et leur zonalité.
- (2) De déterminer la distribution spatiale des différents minéraux d'altération (oxy-hydroxydes de fer) et des éléments sensibles à l'oxydo-réduction (S, Se, Mo, As) ou non (Ti).
- (3) Élaborer et confronter de nouveaux outils de terrain pour améliorer l'exploration.

Pour ce faire plusieurs types de gisements d'uranium ont été étudiés :

- un gisement de type roll front, celui de Zoovch Ovoo, bassin Est Gobi en Mongolie ;
- un gisement de type tectono-lithologique, Akola/Ebba, Niger ;
- un gisement de type discordance protérozoïque, Kiggavik, Canada.

Présentation du mémoire de thèse

A la suite de cette introduction, les résultats seront présentés sous la forme de trois chapitres, dont les deux premiers sont écrits sous un format d'article scientifique en anglais.

Le premier chapitre (article 1) est l'étude du gisement de type roll front de Zoovch Ovoo dans le bassin Est Gobi en Mongolie. Cette première étude s'appuie essentiellement sur l'application de la spectroscopie infrarouge de terrain, sur plus de 300 échantillons sur 14 sondages carotté, répartie de la zone oxydée à la zone réduite. Ces données infrarouges seront comparées à des résultats de géochimie sur roche totale ainsi qu'à l'étude pétrographique et minéralogique. De plus, la localisation des minéraux uranifères par la méthode de cartographie en traces de fission permettra de mieux appréhender le fonctionnement de ce gisement.

Le deuxième chapitre (article 2) est consacré à l'étude de zircons authigènes caractérisés dans les échantillons provenant du Niger. Ces cristaux de zircons ont pu être caractérisés à partir de cliché de diffraction électronique. Leurs formules structurales particulières ont été calculées à l'aide des analyses à la sonde électronique. La datation U-Pb de ces cristaux a été expérimentée et sera discutée dans cet article.

Le troisième chapitre regroupe les résultats des différentes méthodes de caractérisation sur les oxy-hydroxydes de fer des trois gisements étudiés, afin de comparer les résultats des différentes méthodes sur des types de gisements différents. Cette étude s'appuiera sur trois méthodes principales : la quantification de la couleur des échantillons macroscopiques, l'étude de la cristallinité des cristaux d'hématites par micro-spectroscopie Raman et sur l'analyse des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer. De plus, certains échantillons particuliers ont été plus étudiés afin de mieux caractériser les oxy-hydroxydes de fer.

Enfin, l'ensemble de ces résultats sera synthétisé dans les conclusions générales.

Chapitre 1

A mineralogical and geochemical characterization of recently discovered Zoovch Ovoo roll-front deposit (Mongolia) with a special emphasis on field infrared spectrometry

A mineralogical and geochemical characterization of recently discovered Zoovch Ovoo roll-front deposit (Mongolia) with a special emphasis on field infrared spectrometry

Tony Pons¹, Maurice Pagel¹, Regis Roy² and Marc Brouand²

¹ Université de Paris-Sud, UMR 8148 GEOPS, Bât 504, 91405 Orsay, France

² Areva Mines, DGS/GT, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La Défense, France

Soumis à Ore Geology Reviews

Abstract

The recently discovered Zoovch Ovoo deposit in Mongolia differs somewhat from the common roll-front deposits of Wyoming and Texas notably in terms of the relation between the location of the uranium ore and the sedimentological distribution of organic matter. This deposit is located in the Zuinnbayan Basin, a NE–SW sub-basin of the Eastern Gobi Basin, in Upper Cretaceous fluvio-lacustrine sediments known as the Sainshand formation. The continental organic matter exerts tight control over the uranium ore as evidenced both by the correlation of organic carbon (Corg) and uranium (U) content and by the presence of framboidal pyrite. A cross-section from the unaltered reduced area to the altered tongue is studied in order to characterize the mineralogical and geochemical features with particular emphasis on field infrared spectroscopy, which is used to determine the nature of Fe oxy-hydroxide and phyllosilicate variations along the redox front. To our knowledge, this is the first publication reporting an application of field infrared spectroscopy to a roll-front deposit. This quick, easy, reproducible, cost-effective, and non-destructive tool reveals that goethite is present in the oxidized sand and hematite in the clays resulting from pedological weathering. Kaolinite precipitated in the ore zone whereas detrital chlorite is not found in the goethite-bearing sand. Smectite is present along the entire profile. Goethite crystals are star-shaped. Induced fission-track mapping indicates that detrital zircon, monazite, xenotime, and apatite are the most enriched minerals in the reduced sandstone whereas the uranium is located in coffinite and uraninite and on organic matter in the ore zone. In the disseminated uranium zone between the ore zone and the barren zone uranium is especially adsorbed onto Ti-Fe oxides and pyrite. From all these data, it is proposed that the uranium ore formed in a particular lacustrine environment rich in organic matter. Up-dip the reducing power of the sediments was too low to stabilize a mineralized front.

Keyword: uranium, roll-front, infrared spectroscopy, goethite, hematite

1. Introduction

The main geochemical process generally involved in the formation of uraninite and coffinite deposits is a redox process. Within sedimentary formations, uranium is transported as uranyl-carbonates by meteoric waters flowing through permeable sandstones bounded above and below by less permeable clayey strata. Under oxidizing conditions, uranium is hexavalent and soluble whereas under reducing conditions, uranium is reduced to its tetravalent state and precipitates as uraninite/pitchblende or coffinite. As a result, uranium deposits are located at redox fronts which are called roll-fronts. The best examples of roll-front deposits are those studied by Harshman (1974), Harshman and Adams (1981), and Goldhaber and Reynolds (1977). Roll-front deposits are a perfect illustration of the process by which uranium is concentrated by a redox process. Uranium is leached from granitic or volcanic source rocks and transported by meteoric waters. As the oxygen-rich waters flow into a chemically reduced environment, an interface, or redox boundary, develops that separates reduced rocks from oxidized rocks. The classically defined roll-front uranium deposits exhibit a chemical zonation featuring Se, V, U, and Mo from upstream to downstream (Harshman and Adams, 1981). This succession was predicted by Harshman (1974) from Eh-pH diagrams. However, reduced sediment may come from either of two origins. The first model is the roll-front of Wyoming, USA, where pyrite and fossil organic matter have been preserved in sediments since their deposition (Reynolds and Goldhaber, 1978). The second model is roll-front of Texas, USA, where there is a secondary reduction of sandstones due to ascent along faults of H₂S, methane, and organic compounds from underlying hydrocarbon reservoirs. Tabular type deposits are distinguished from roll-front type deposits by the absence of any redox interface and the occurrence of irregularly-shaped lenticular masses within reduced sediments.

Following Harshman and Adams (1981), we decided in this study to separate the uranium front into four zones from upstream to downstream: (1) oxidized sandstone, (2) uranium ore, (3) disseminated uranium, and (4) unaltered reduced sandstone.

The edge of the altered tongue is the redox boundary between the oxidized zone and the reduced zone. This front is the boundary represented by the crystallization of iron oxi-hydroxides with partial or complete dissolution of pyrite.

In practice, geologists use the color of sediments to locate uranium deposits. Reduced sediments often appear gray or black in color while oxidized sediments are whitish, yellow, or red.

The changes observed in the color of sediments are mainly due to changes in iron valence states. Iron-bearing minerals under reduced conditions are iron sulfides (*e.g.* pyrite, marcasite), chlorite, and ilmenite, while iron-bearing minerals under oxidized conditions are iron oxi-hydroxides (*e.g.* hematite, goethite).

Color changes can be observed in the oxidized zone as reported by Reynolds and Goldhaber (1978), who interpreted these color variations as a result of changes from limonite to hematite. A new characterization of minerals along the oxidized-reduced front is required to better understand the zonation and to improve exploration efficiency for uranium deposits hosted in sandstone because there are variations from one deposit to another. Indeed, different zonations (*e.g.* color, mineralogy, and geochemistry) have been identified in roll-front type deposits, especially in the oxidized part of the redox front (Harshman and Adams, 1981): hematite (red altered sandstone), high-iron clay (yellowish to green altered sandstone), limonite (yellow altered sandstone), and bleached altered sandstone.

In this study, we propose to focus on iron-bearing minerals in a roll-front deposit located in the Eastern Gobi region of Mongolia using field infrared spectroscopy, and to investigate the origin and significance of the U redox front from petrographic and geochemical studies. Infrared spectroscopy allows us to characterize the mineral assemblage of rock, in particular iron oxi-hydroxides (Hunt et al., 1971) and phyllosilicates (Hunt and Salisbury, 1970; Hunt et al., 1973). In the field (*e.g.* exploration site), this technique can be used to perform a quick sample evaluation (a spectrum is acquired in seconds), on outcrop surfaces and drill core samples alike. Haest et al. (2012a and 2012b) showed that field infrared spectroscopy can be used to qualify and quantify iron oxi-hydroxides in an iron deposit. They also showed that chemical analysis (X-ray fluorescence) and mineralogical analysis (X-ray diffraction) are necessary to validate the approach.

The main goal of this work is to determine the spectral signature of the Mongolian sediments using a field infrared spectrometer (TerraSpec[®]) to characterize iron-bearing minerals in samples. Specific spectral parameters are defined to differentiate reduced-zone minerals from minerals present in the oxidized zone and, if possible, to determine the proximity of uranium deposits.

This approach is validated by other methods (X-ray diffraction, optical microscopy, and scanning electron microscopy, ICP-OES and ICP-MS on whole rock samples).

2 Geological setting and sampling

The Zoovch Ovoo deposit is located in the Zunnbayan Basin, a NE–SW sub-basin of the Eastern Gobi Basin. The Eastern Gobi Basin comprises four sub-basins (*i.e.* Sainshand, Unegt, Zuunbayan, and Khovsgol) in an area of east-central Mongolia extending roughly 700 km east–west by 300 km north–south and exhibiting a similar stratigraphic section (figure 1). These sub-basins were formed in the Jurassic and were modified during subsequent tectonic episodes (opening during Late Jurassic rifting) (Johnson, 2004). The Zunnbayan Basin is 20 km wide and 100 km long. It is bordered by Paleozoic sediments and igneous rocks.

The Zoovch Ovoo deposit contains 67 706 tons of uranium (inferred resources) with an ore grade of 0.022% (IAEA, 2014).

The uranium deposits are found in fluvio-lacustrine sediments of the Upper Cretaceous units, locally known as the Sainshand formation (K2Ss2) (Probst, 2004), which overlies the predominantly clay Zuunbayan formation and underlies the Bayabshiree formation (Coniacian to Santonian). The Tsagaan Els depression is characteristic of a fluvio-lacustrine paleo-environment (Le Goux et al., 2015). This system is composed of two separate sets: (1) A fine set of clay–silt to clay–sand, homolothic (clay extreme) to heterolothic, finely laminated to stratified deposits. This fine set corresponds to continuous and regular deposition mainly by a settling process. (2) A coarse set of homolothic sands to micro-conglomerates. Deposition was episodic and corresponds to a flood deposit. Lacustrine organic matter carried by the floods would have been preserved in a reducing environment.

In terms of hydrogeology, the Tsagaan Els basin is an endoreic system. Groundwater, which is captive or semi-captive, is recharged either by direct infiltration or indirect infiltration from overlying formations. The hydrological gradient is very low, 0.13‰ to the North-East in the deposit area (figure 2), and the only possible outlet is by evaporation (Schmitt, 2012).

In all 245 samples were obtained from a series of 14 boreholes drilled along a line (figure 2) from the oxidized to the reduced sandstones. Figure 2 shows the location of all the boreholes sampled in this study with the redox distribution represented by the average color of the samples. The most highly oxidized samples were found in the barren borehole #9 and the most reduced in the barren borehole #14. Borehole #14 was the only one available during the sampling campaign for this study. The other variously mineralized boreholes are close to the redox interface. Denser sampling

was performed at the redox front (boreholes #10 to #13), mainly along a NE–SW oriented cross-section (boreholes #1 to #8) and included eight boreholes spaced every 200 m (figure 3). This cross-section shows the eight boreholes sampled with the redox interpreted using resistivity for the clay location and gamma radiometry for the ore zone distribution.

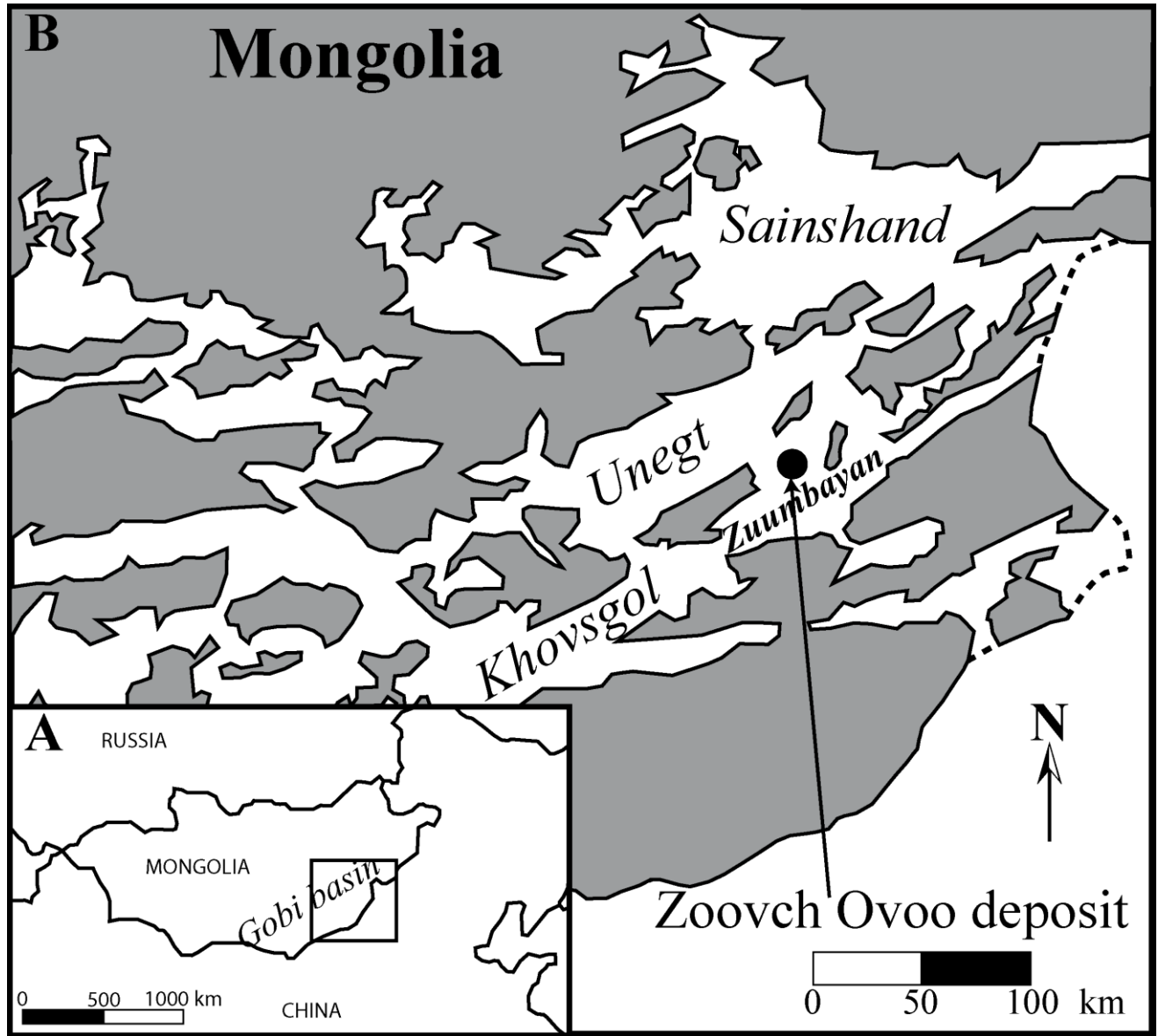


Figure 1: (a) Location of the Gobi Basin in Mongolia. (b) Maps of sub-basins (white) of southeastern Mongolia and location of the Zoovch Ovoo deposit (modified from Prost, 2004).

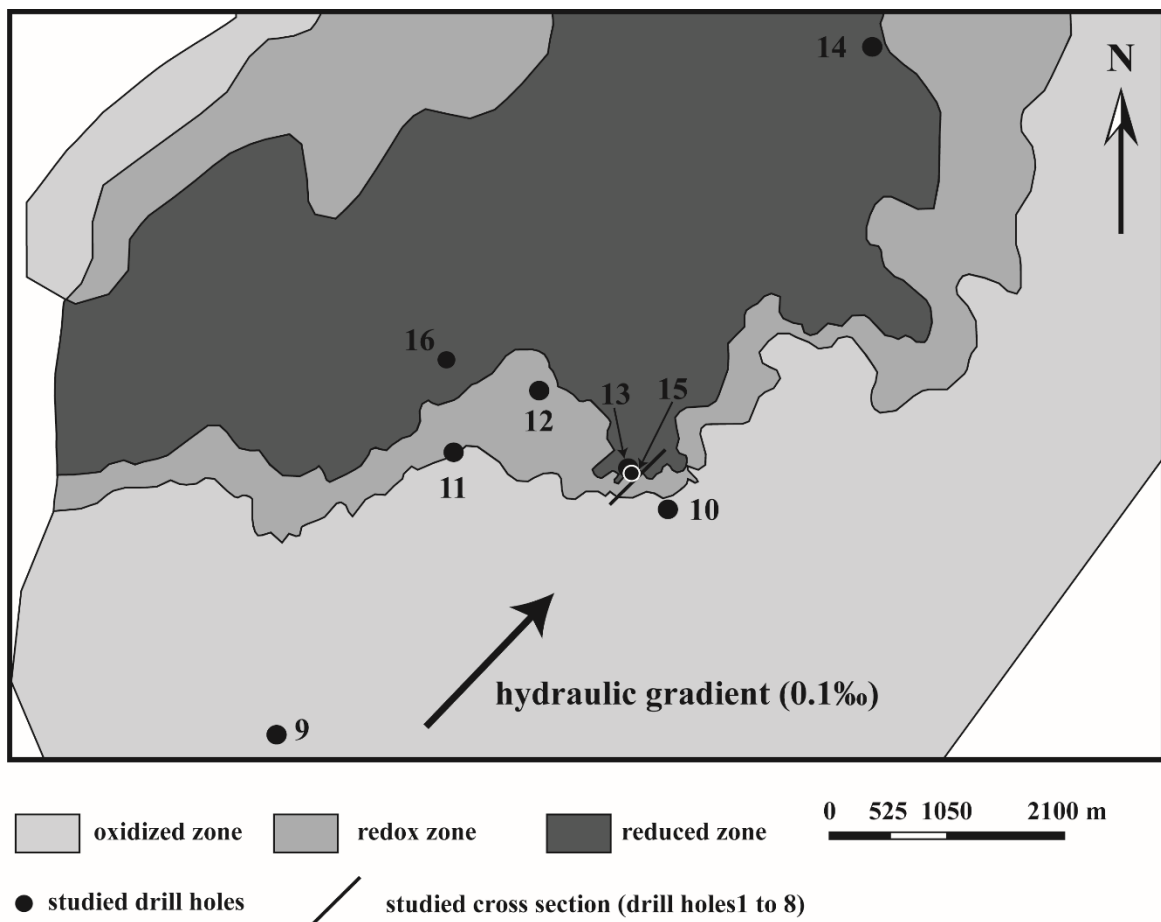
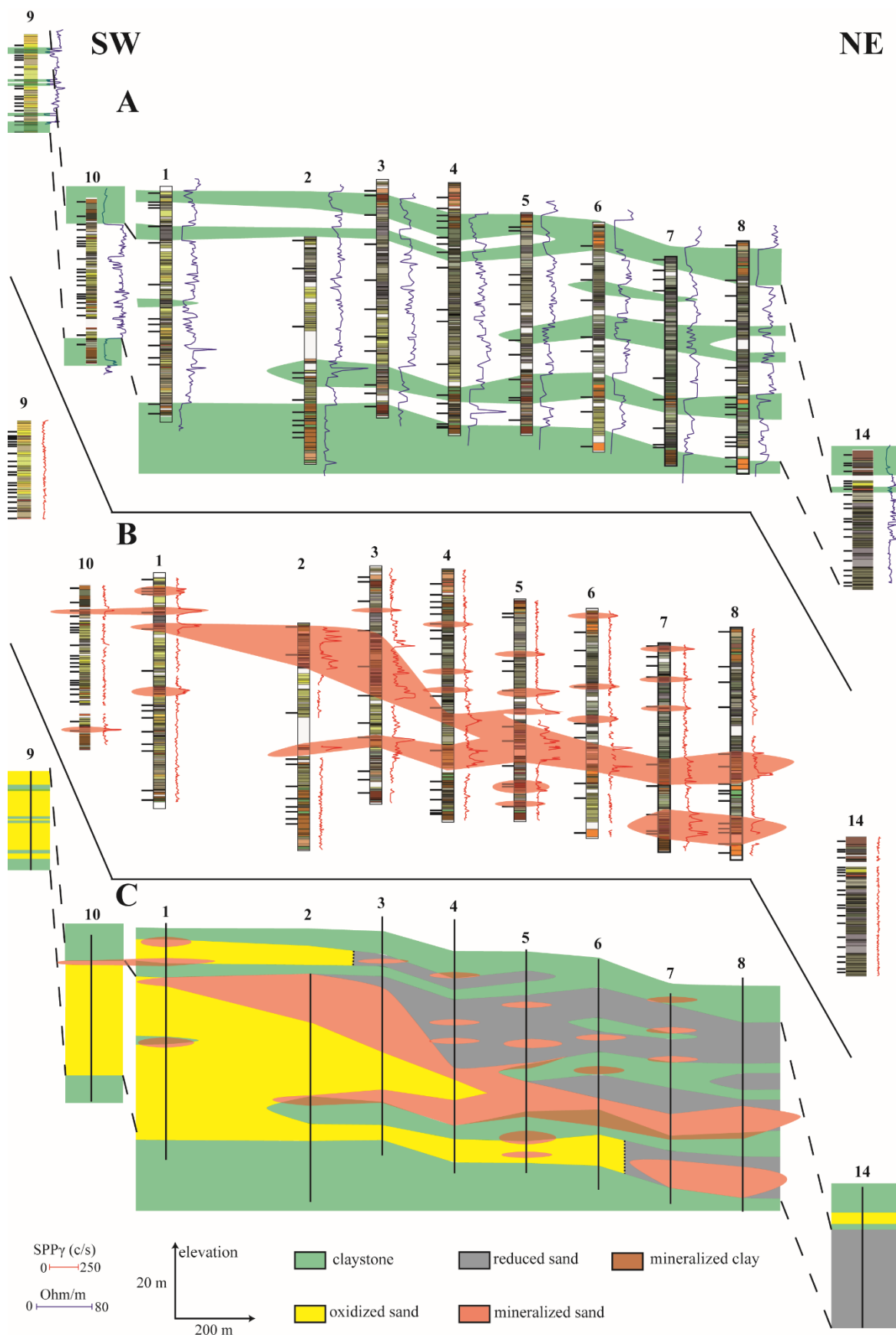


Figure 2: Location of drill holes sampled for this study on a redox map of the K2Ss2 formation (Eastern Gobi Basin, Mongolia). This map was drawn taking into account the color of several hundred boreholes logged by COGEGOBI in 2012.

Figure 3: Interpreted cross-section along the uranium deposit from COGEGOBI data (a). Cross-section with resistivity (blue line) for clay-rich rock (in green). (b) Cross-section with radiometric log data for mineralized outline. (c) Interpreted geological cross-section. Sample dominant color was defined based on the Munsell color chart (center of borehole). The color of the clay-rich rocks was not differentiated. Collected sample depths are shown by black lines.



3 Analytical methods

3.1 Infrared spectral reflectance

Infrared spectroscopy can be used to characterize rock-forming minerals, in particular iron oxy-hydroxides (Hunt et al. 1971) and phyllosilicates (Hunt and Salisbury, 1970; Hunt et al., 1973). Infrared spectra were acquired using an ASD TerraSpec[®] spectrometer. This spectral device measures the radiation reflected by minerals in the wavelength range between 350 and 2500 nm. Three detectors were used: one covering the visible to near-infrared wavelengths (VNIR: 350–1000 nm) and two covering the shortwave-infrared (SWIR: 1000–2500 nm). The spectral resolution was 3 nm between 350 and 1000 nm, 6 nm between 1000 and 1800 nm, and 7 nm between 1800 and 2500 nm. The resulting spectra were interpreted using TSG Core software (The Spectral Geologist) and the USGS spectral library (Clark et al. 2007). Analyses were performed directly on core samples without any preparation other than being air-dried for 24 hours. Data calibration included conversion of spectra to reflectance using a Spectralon[™] panel. The analysis window of the contact probe was about 3 cm², with an acquisition time of 0.2 seconds.

3.2 ICP-OES and ICP-MS

Major elements (Si, Al, FeIII, FeII, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti, L.O.I., C_{organic}, S_{total}) in ICP-OES and a selection of trace elements among the 43 analyzed in ICP-MS (As, Mo, Se, Th, U, V, Zr) compositions for whole rock analyses were obtained by chemistry and by ICP-OES and ICP-MS spectrometry (LiBO₂ fusion; Carignan et al., 2001) at the SARM laboratory, CRPG (Nancy, France). In total 79 samples from the different zones of the redox front (altered sandstone, ore, disseminated U, and unaltered sandstone) were analyzed.

3.3 Optical, cathodoluminescence, and SEM-EDS microscopy studies

Polished thin sections were prepared for examination of the mineral composition of the samples using a conventional transmitted and reflected light microscope as well as a PHILIPS XL30 Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS, Synergie4 PGT) at the GEOPS laboratory (Orsay, France).

Cathodoluminescence microscopy was conducted using a BX41 Olympus microscope coupled to a cold-cathode operating at 12 kV with a beam current of 300 μ A and a QIMAGING QICAM digital video camera.

3.4 X-Ray Diffraction (XRD)

Ten samples (six for the oxidized part and four for the reduced part of the redox front) were sorted by densitometry using bromoform (2.89 density) for heavy mineral separation to allow better observation of minerals sensitive to redox reaction (such as iron/titanium oxide) and detrital or diagenetic uranium minerals. Furthermore the heavy minerals were analyzed by X-ray powder diffraction. The XRD data were collected with a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Cu-K α 1 radiation ($\lambda = 1.54056$) at the GEOPS laboratory (Orsay, France). Operating conditions were 45 kV accelerating voltage, 40 mA intensity, step scanning at 0.0084° (2 θ) intervals, 1200 s counting time, and from 7 to 90° (2 θ). The resulting diffractograms were then interpreted using X'Pert HighScore (version 3.0e) and the COD reference database (Gražulis et al., 2009).

Eighty samples were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) using the < 2 μ m oriented phases to determine the composition of the finest clay assemblage, its variability on approaching the redox front, and for comparison with the infrared result. The XRD patterns of disoriented powders were also examined to identify non-clay minerals for eight samples. Operating conditions were 45 kV accelerating voltage, 40 mA intensity, step scanning at 0.033° (2 θ) intervals for oriented slides and 0.0084° (2 θ) for disoriented powders, 450 s counting time for oriented slides and 200 s for disoriented powders, and from 2° to 65° (2 θ) for oriented slides and from 2° to 90° (2 θ) for disoriented powders.

3.5 Induced fission-track mapping

Fifteen samples were selected along the redox front, three from the unaltered sandstone zone, four from the disseminated U zone, two from the ore zone, and two from the oxidized sandstone zone near the uranium mineralization, two from the oxidized sandstone zone, and two from reduced sandstones containing organic matter with uranium. Samples were impregnated with resin and then polished. A muscovite detector was positioned above the samples in order to record the induced fission tracks generated by thermal neutrons in the Garching reactor (Germany). The fission tracks were etched by HF 40% for 20 min at 20 ± 1 °C. Finally, the samples and the muscovite (external detector) were observed under an optical microscope to identify the fission tracks in muscovite and determine the location of uranium in the sample by superimposition of muscovite. As minerals containing uranium can be small, the samples were observed by SEM for the best characterized uranium phases.

The uranium detection limit was evaluated using the SRM 613 standard. It contains 37.38 ± 0.08 ppm U and its $^{235}\text{U}/\text{U}_{\text{total}}$ is 2.392×10^{-3} . Considering a natural ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ of 0.72527, the equivalent uranium content is 12.33 ppm allowing for the fact that only ^{235}U is subject to fission by thermal neutron irradiation. Fission tracks were counted on the external detector of the standard, in 21 squares (100 μm by 100 μm), for a total of 2831 fission tracks with an average of 134.31 and 11.32 for standard deviation. So the uranium content calculated from the number of fission tracks was: $\text{U}(\text{ppm}) = 0.0914 \times \text{number of fission tracks}$. The measurement error of number of fission tracks was $\sqrt{(\text{number of fission tracks counted})}$. The detection limit was set at two fission tracks per square, that is, 0.18 ± 0.13 ppm U.

4 Results

4.1 Infrared reflectance spectra

4.1.1 VNIR characterization

Iron oxi-hydroxides and phyllosilicates were identified in the visible near infrared (Figure 4). Iron oxi-hydroxides display diagnostic absorption features between 350 and 1050 nm (Hunt et al, 1971; Hunt and Ashley, 1979; Morris et al., 1985; Sherman and Waite, 1985; Cudahy and Ramanaidou, 1992 and 1997). These absorptions are due to electronic processes involving octahedral Fe^{3+} bound to oxygen for hematite, or oxygen and the hydroxyl group for goethite. Two simple electronic transitions can be observed here: ${}^4\text{T}_1 \leftarrow {}^6\text{A}_1$ at 870–1030 nm and ${}^4\text{T}_2 \leftarrow {}^6\text{A}_1$ at 650–710 nm. There is also absorption due to a charge transfer process at 480–550 nm (Sherman and Waite, 1985). Differences between hematite and goethite spectra can be observed in figures 4 and 5. The hematite spectrum is characterized by three absorption features centered at 541, 670, and 890 nm, while the goethite spectrum displays three absorption bands centered at 490, 670, and 942 nm (figure 5). These spectra cannot be mistaken for those of other iron oxi-hydroxides since the main features of the spectrum are primarily determined by the valence state of ion, its coordination number, and site symmetry. For example, maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) has characteristic bands at 780, 925, and 1150 nm, lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) a band around 1450 nm, magnetite (Fe_3O_4) bands around 1400 and 300 nm, and ferrihydrite bands at 972 and 492 nm (Scheinost et al., 1998).

Chlorite was spectrally identified by multiple absorption features in both the VNIR and SWIR ranges (figure 4). The three absorption bands in the VNIR (715, 920, and 1100 nm) are caused by transfer of electronic energy levels of anions Fe^{2+} and Fe^{3+} in octahedral position: 715 nm: the transition of $(\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}: {}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$; 920 nm: the transition of $(\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}: {}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$; 1050 nm: the transition of $(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI}}: {}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ (White and Keester, 1966).

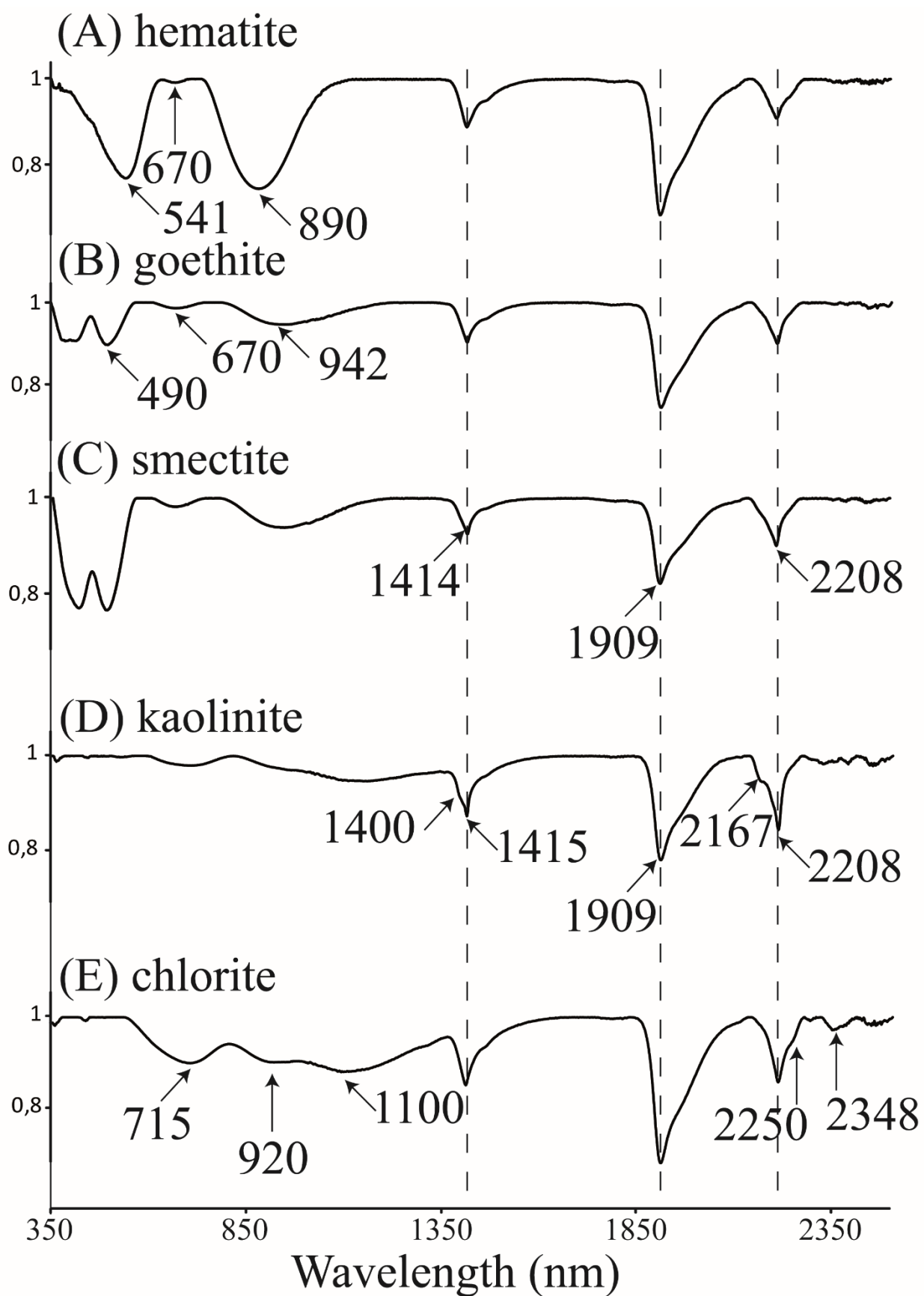
4.1.2 Characterization in SWIR

Smectite is present in all spectra. This mineral displays three absorption bands at 1414, 1909, and 2208 nm (figure 4). The first two bands are produced by both OH and H₂O molecules contained in the smectite whereas the latter is due to the Al-OH group (Hunt et al., 1973).

Kaolinite was identified in some samples, highlighted by a first absorption feature near 2167 nm and a second band at 2208 nm, also common to smectite (figure 4).

In the SWIR, chlorite displays diagnostic features at 2250 and 2348 nm (figure 4). These absorptions are caused by the vibration of Fe-OH and Mg-OH groups respectively (Hunt and Salisbury, 1970).

Figure 4: Hull quotient end-member spectra of samples characterized by: (A) hematite (borehole 1), (B) goethite (borehole 1), (C) smectite (borehole 1), (D) kaolinite (borehole 12), and (E) chlorite (borehole 2). Note that all sample spectra display smectite features (dashed line). Spectra are offset for clarity.



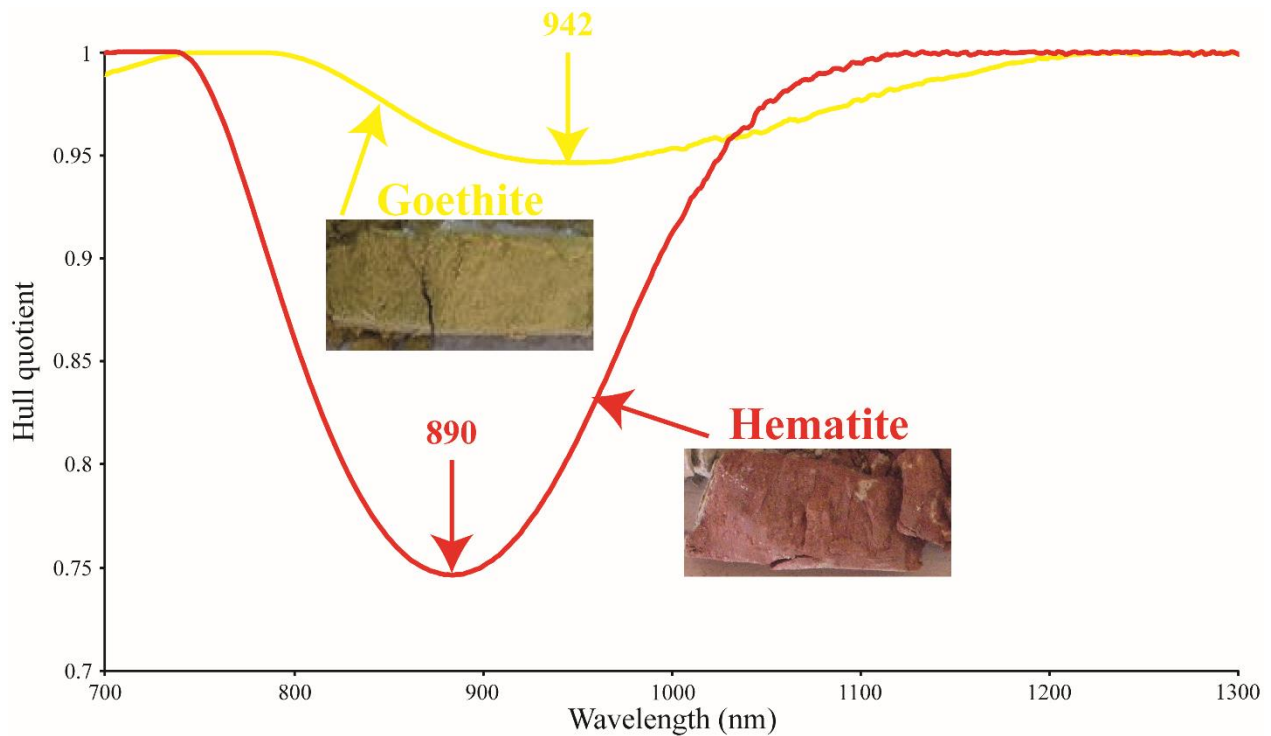


Figure 5: Hull quotient spectra of both hematitic (red) and goethitic (green) end-member samples. Pictures illustrate each spectral end-member.

4.1.3 Spectral parameters derived to define sample mineralogy

Spectral parameters provide one of the most effective methods of summarizing the important mineralogical characteristics of a data set (AUSSPEC International, 2008). Spectral parameters are used to represent specific mineral characteristics that can be recognized in the spectral data. Common spectral parameters include wavelengths and depths of diagnostic absorption features, as well as calculation of specific characteristics such as ratios of the depths of important absorption features, or changes in slope in significant wavelength regions.

4.1.3.1 Color parameters and index (Cidx)

Color can be defined by three parameters: hue, saturation, and intensity. Hue defines pure color in terms of green, red, or magenta and also defines mixtures of two pure colors such as red-

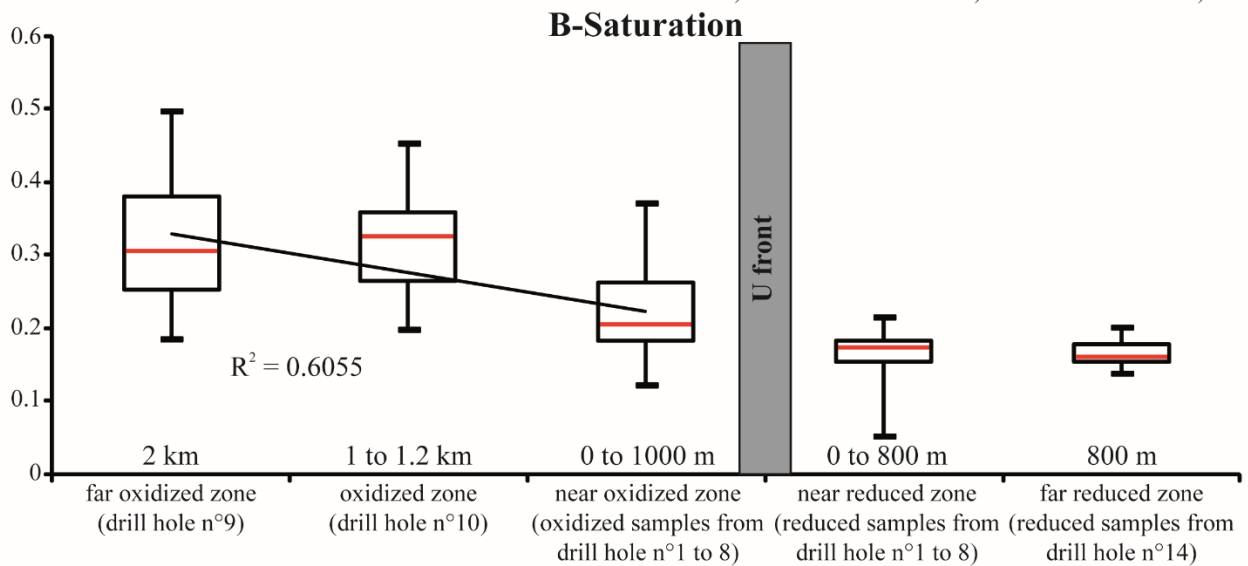
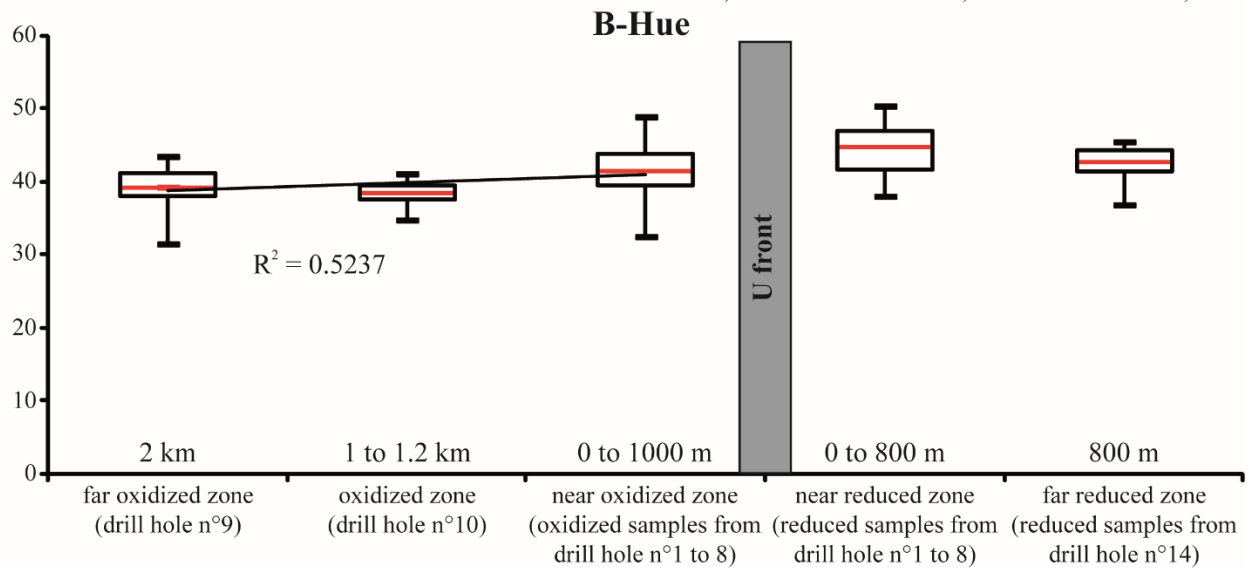
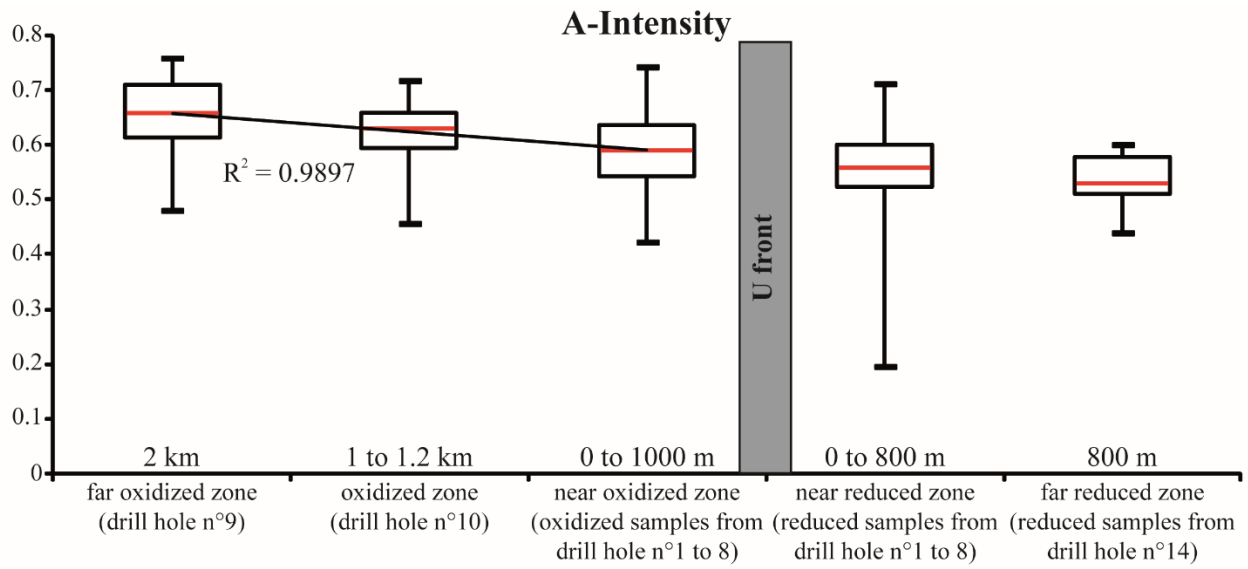
yellow (orange); hue ranges from 0° to 359°. Saturation defines a range from pure color (1) to gray (0) at a constant lightness level, a pure color is fully saturated. In terms of perception, saturation influences the grade of purity or vividness of color. Intensity is the amount of energy reflected by a colored object (0: black or 1: light). Figure 6 shows the distribution (extracted from spectra using TSG Core) of these parameters according the redox zone and the distance from the uranium front. All reduced samples have the same values for the three parameters, that is, for near and far reduced samples. Oxidized samples show a variation of these parameters according to distance from the uranium front. Intensity and saturation values decrease, while hue values increase as we approach the uranium front.

The color of sediment is the first parameter used to locate the redox front and therefore uranium mineralization. Color changes are related to changes in the mineral samples, such as iron oxi-hydroxides present in the oxidized part of the front. This color change can be identified from a spectral normalized difference index in the visible part of the spectrum. The index is obtained by calculating the difference between the reflectance value at 520 nm (R520) and at 610 nm (R610), divided by the sum of the values of these two bands as shown by equation 1:

$$Cidx = (R_{520} - R_{610}) / (R_{520} + R_{610}) \quad (1)$$

Figure 7A shows the distribution of this index on a histogram colored using the Munsell color chart extracted from spectra using TSG Core (figure 7A). Figure 8A shows the values of this index on the cross-section. Values below 0.1 correspond to reduced samples. Values greater than 0.1 correspond to oxidized samples. The threshold value highlighting the transition between the reduced and oxidized environment is equal to 0.1. Among the oxidized samples, values greater than 0.2 are red samples rich in clay and hematite. Values between 0.1 and 0.2 correspond to sandy yellowish samples rich in goethite.

Figure 6: Box plot (Tukey diagram) of three color parameters (A-intensity, B-hue, and C-saturation) for the five zones of the redox front: far oxidized zone (n=20), oxidized zone (n=20), near oxidized zone (n=62), near reduced zone (n=47), and far reduced zone (n=15), with distance to the uranium front. The upper and lower limits of the boxes represent the first quartile (Q1, 25th percentile) and the third quartile (Q3, 75th percentile). The boxes are cut by the median values. The box ends are for the lower limit = $Q1 - 1.5 \times (Q3 - Q1)$ and for the upper limit = $Q1 + 1.5 \times (Q3 - Q1)$. The line represents the linear regression for oxidized samples.



4.1.3.2 Oxidation index (*OxFe_idx*)

A novel spectral parameter sensitive to oxidation has been established to highlight the limit of both oxidized and reduced zones (see Eq. 2):

$$OxFe_idx = (R770 + R1060) / R870 \quad (2)$$

where: R770 and R1060 are the reflectance values at 770 and 1060 nm (*i.e.* 870 nm feature shoulders); R870 the reflectance value at 870 nm (*i.e.* for the maximum absorption). Note that values were taken on hull quotient spectra.

This spectral parameter allows us to focus on a specific iron oxi-hydroxide absorption feature of hematite (absorption band centered at 890 nm) and goethite (absorption band centered near 935 nm). Figure 7B shows the *OxFe index* histogram colored using the Munsell color chart extracted from spectra using TSG Core. A threshold is defined from the *OxFe index* to separate oxidized from reduced samples. Values below 2 correspond to reduced samples while values above 2 correspond to oxidized samples. Note that *OxFe index* values are highly correlated with sample color. Figure 8B shows the dispersion of this index on the study cross-section. Samples with *OxFe index* values below 2 are present only in the reduced part of the front.

4.1.3.3 Fe oxihydroxide type (*WaveIron*)

The spectral difference between hematite and goethite is characterized by a shift in wavelength for the absorption feature occurring between 750 and 1000 nm. As seen in Figure 5, if the center of the absorption band is around 890 nm, it indicates the presence of hematite; on the contrary if the center is near 940 nm, it indicates the presence of goethite. Figure 7C displays the histogram of the distribution of values from the center of this band for oxidized samples only. Figure 8C shows the distribution of the *WaveIron* index defined for this study in the cross-section for oxidized samples and for values between 870 and 950 nm only. Samples composed essentially of hematite are mostly clay-rich samples. The oxidized samples are composed mainly of goethite.

4.1.3.4 Fe oxihydroxide quantification index (900D)

The proportion of Fe oxide-hydroxide can be quantified based on the depth of absorption features of minerals like hematite or goethite. The 900 nm band was chosen to take into account the presence of both minerals. This absorption feature is more relevant than the first band of hematite and goethite (at 541 nm and 490 nm respectively) because it is much more difficult to correct the spectra from the baseline. Moreover, the absorption of the second band at 670 nm is similar for hematite and goethite and could be confused with chlorite absorption. The distribution of this index is shown in Figure 7D on the histogram colored using the Munsell color chart extracted from spectra using TSG Core. Figure 8D shows the distribution of this index along the cross-section. The closer the index value is to 0, the higher the iron oxide-hydroxides of the samples. The gray reduced samples have values close to 0 (corresponding to a flat spectrum), the oxidized samples have a higher index 0.008.

4.1.3.5 Reduction index (Chl_idx)

A spectral index to highlight the presence of chlorite in reduced samples was defined as follows by equations 3 to 6:

$$Chl_idx1 = (R510 + R820) / R735 \quad (3)$$

$$Chl_idx2 = (R820 + R1000) / R916 \quad (4)$$

$$Chl_idx3 = (R1000 + R1350) / R1130 \quad (5)$$

$$Chl_idx = (Chl_ratio_1 \times Chl_ratio_2) / Chl_ratio_3 \quad (6)$$

Where: Rxx indicates the reflectance values used at this wavelength. Note that values were taken from hull quotient spectra. This spectral index is established on the spectral bands of chlorite in the VNIR domain.

Figure 7E shows the histogram for the chlorite index. The distribution is colored using the Munsell color chart extracted from spectra using TSG Core. The threshold value separating samples containing chlorite from those that do not is close to 2. Figure 8E shows the distribution of values along the cross-section. Values below 2 correspond to samples that do not contain chlorite. All reduced samples have low absorption at the three bands (735, 916, and 1130 nm).

4.1.3.6 *Sm/Kln_idx*

Spectra dominated by the signature of smectite have a high absorption band at 1909 nm relative to the absorption at 2208 nm. By contrast, spectra having kaolinite display greater or equal absorption centered at 2208 nm than at 1910 nm.

The spectral parameter *Sm/Kln_idx* is defined to estimate the proportion between these two clays by calculating the ratio between the depth of absorption centered at 2208 (P2208) and the absorption centered at 1909 (P1909) as shown in equation 7:

$$Sm/Kln_idx = P2206 / P1909 \quad (7)$$

When the *Sm/Kln_idx* is greater than 1 the proportion of kaolinite is higher than that of smectite and vice versa, but samples are very largely dominated by smectite. Figure 7F shows the histogram distribution for this index where colored using the Munsell color chart extracted from spectra using TSG Core. The histogram of the *Sm/Kln_idx* shows that samples are essentially dominated by the smectite signature. This index does not show variations from the redox samples (figure 8F).

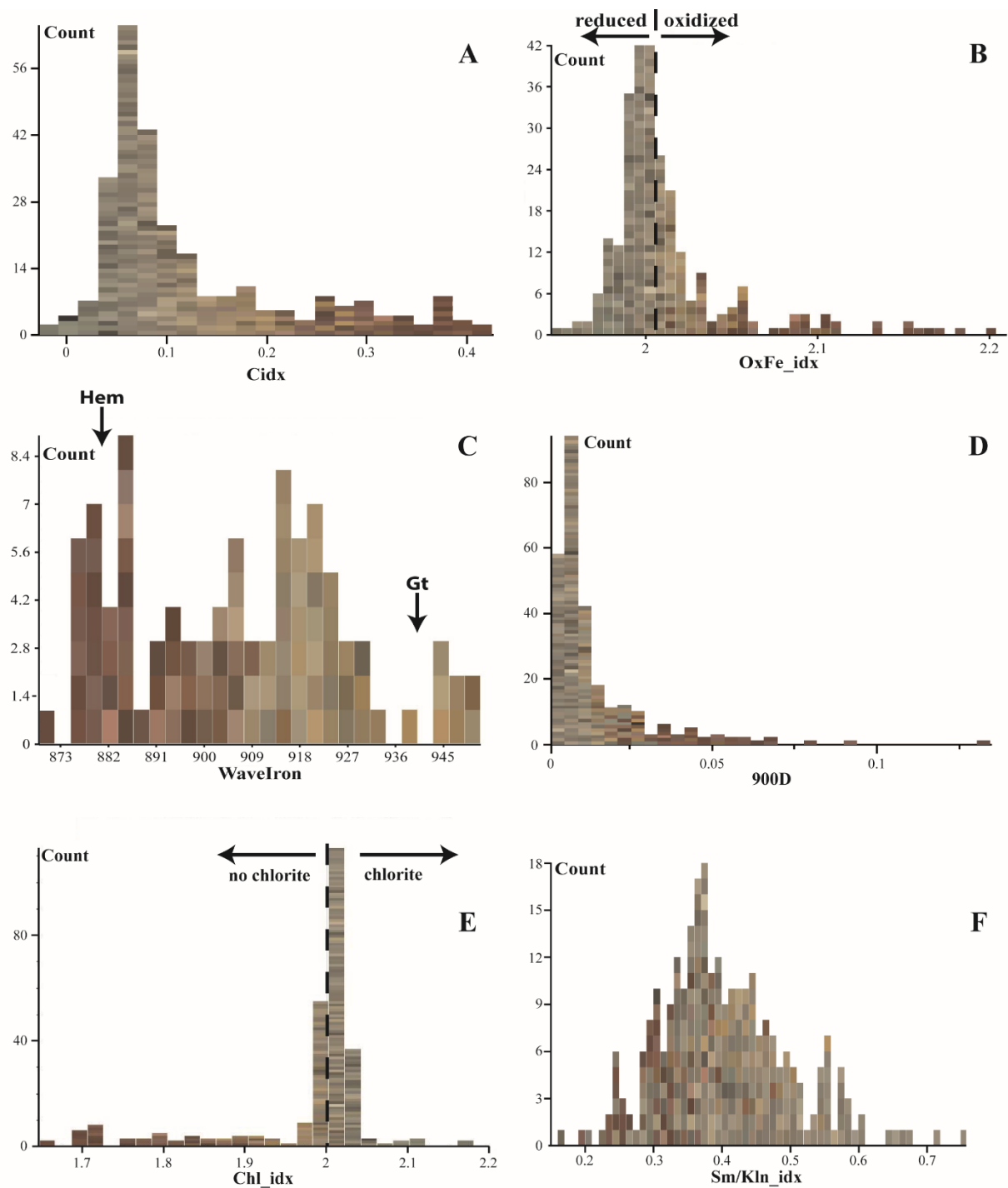
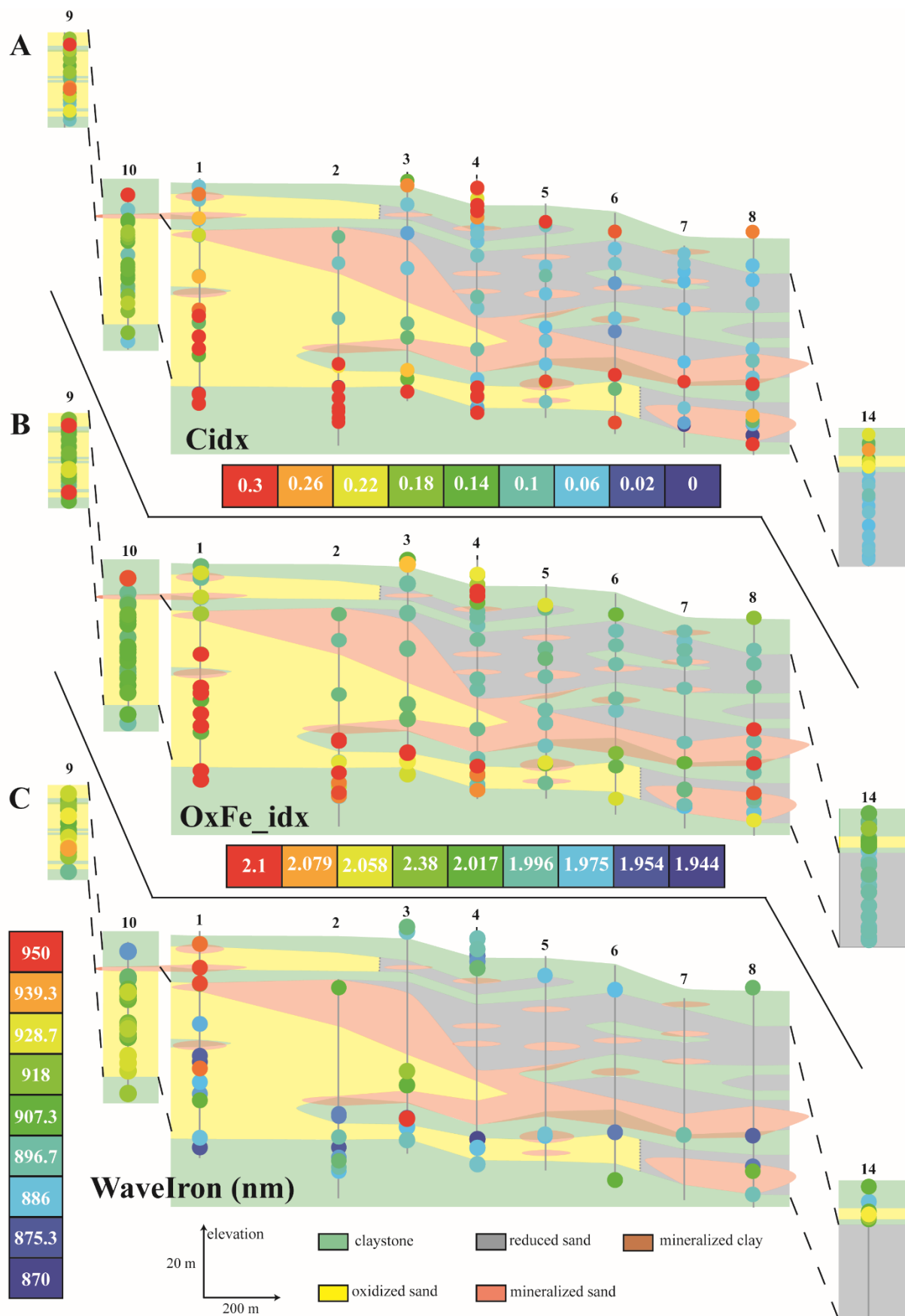


Figure 7: Spectral parameter histograms defining mineralogy. (A) Cidx histogram; (B) OxFE_idx histogram; (C) WaveIron histogram showing the position in wavelength of iron absorption features of oxidized samples. Arrows indicate the location of the centers of both hematite (Hem) and goethite (Gt) absorption features; (D) 900D histogram; (E) Chl_idx histogram; (F) Sm/Kln_idx histogram. All histograms are colored using the Munsell color chart extracted from TSG Core.



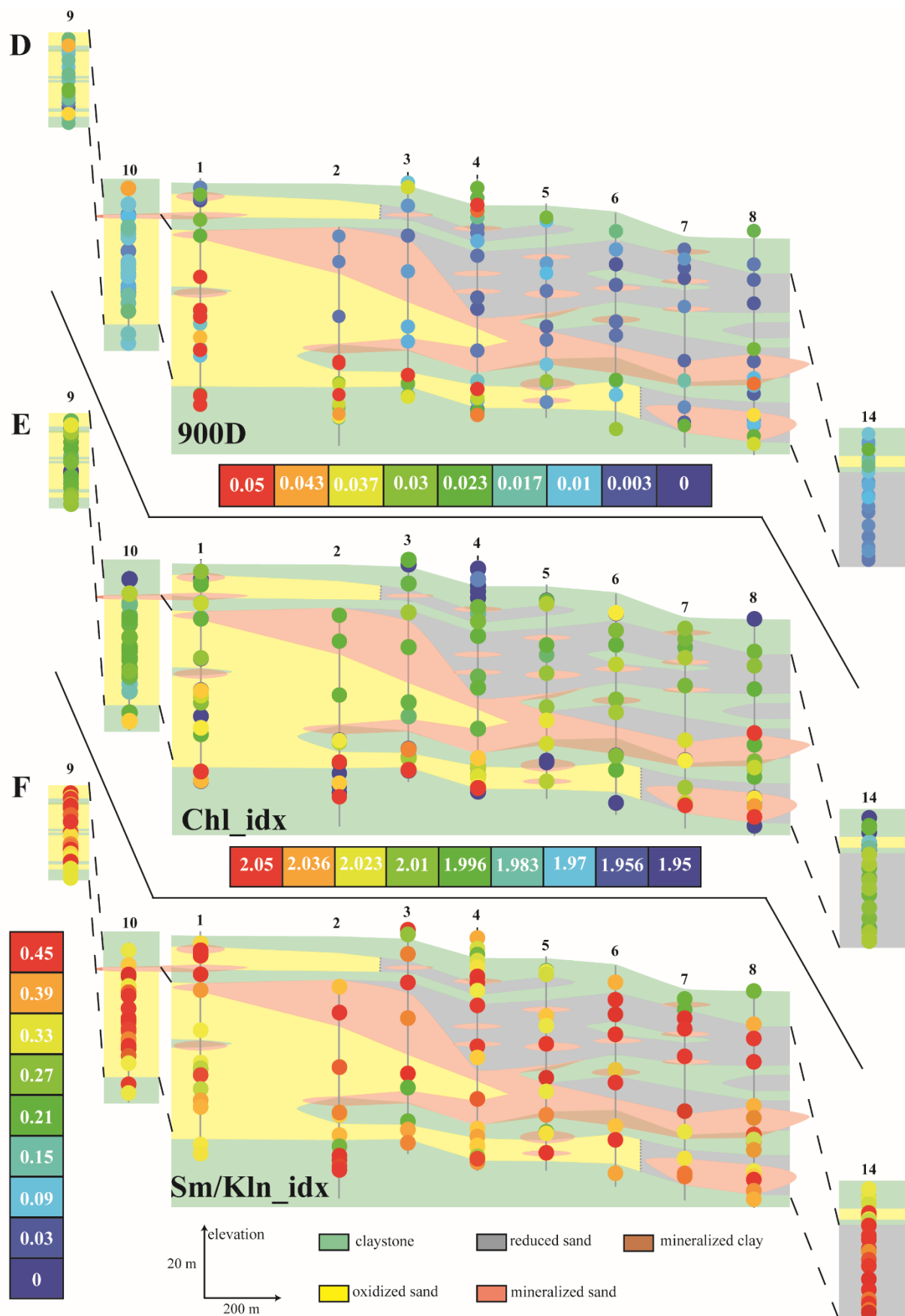


Figure 8: Results for spectral parameters defining mineralogy. Profile with spectroscopic mineral data for 11 boreholes through the center of the Zoovch Ovoo uranium deposit showing (position of profile indicated in figure 3 for (A) Cidx; (B) OxFE_idx; (C) WaveIron; (D) 900D; (E) Red_idx, and (F) Sm/Kln_idx.

4.2 Microscopic observations

The Sainshand formation is composed of fine to coarse sands that range from arkose to subarkose with some conglomeratic levels. There is a clay matrix, with dominant smectite. It is well sorted to very poorly sorted. It is mainly composed of quartz, plagioclase, microcline, and lithic fragments. Quartz grains are rounded to angular and very heterogeneous in size (a few microns to a millimeter). The source-rock shapes of the detrital plagioclase grains are well preserved but they are sericitized. Lithic fragments (μm to cm) exhibit a large variation in textures:

- often quartz-feldspar assemblage, with the quartz having different textures: polycrystalline, microgranular, and undulose extinction;
- perthite with albite and microcline;
- graphitic textures of quartz and feldspath, often inside lithic fragments;
- myrmekite with plagioclase and quartz assemblage;
- doleritic textures, often inside lithic fragments.

To a lesser extent, the other minerals present are biotite, roughly chloritized muscovite, and carbonaceous materials in the form of ligneous fragments and accessory minerals (Fe/Ti oxides, zircon, apatite, monazite, xenotime, tourmaline, epidote, rutile, and sphalerite). Magnetite and titanomagnetite are most often identified either in combination with rutile or ilmenite (rod-shaped) or alone (sub-euhedral) (20–100 μm). Some samples have heavy mineral layers containing Fe/Ti oxides, monazite, zircon, rutile, xenotime, ilmenite, and magnetite.

Based on petrographic observations, samples are separated into three separate groups: the oxidized sandstone, the ore, and the reduced sandstone.

The reduced sandstone area is characterized by the presence of siderite (figure 9A) and two morphologically different types of pyrite. The most abundant is framboidal pyrite (figure 9B and

C) which is most commonly found in association with organic matter (Figure 9B) and sometimes disseminated in samples (figure 9C). The second type is a pyrite cement (figure 9D) often found in lithic fragments. These two morphological types of pyrite are also found in the uranium mineralized area.

The ore area is characterized by three other types of pyrite:

- Pyrite containing As invariably associated with phyllosilicates (figure 9E) with lenticular pyrite (10–20 μm) between biotite flakes;
- Octahedral pyrite forming clusters around the detrital grains (figure 9F).
- Cement pyrite between framboidal pyrites.

The main authigenic uranium minerals are:

- Coffinite (USiO_4), usually associated with framboidal pyrite (figure 10A);
- Uraninite (UO_2) in various combinations: (1) disseminated around the octahedral pyrite, (2) with the carbonaceous material containing uranium oxide micro-particles or filling morphologies (figure 10B).

Coffinite may be more or less pure, with Ca and/or P. The mineralized area is also characterized by the presence of native Se which is well expressed in some samples in the form of needle-like crystals that develop from a common center (figure 10C) on detrital grains or the clay matrix. These native Se crystals sometimes cover iron oxi-hydroxide (figure 10D) and therefore occur late in the paragenesis.

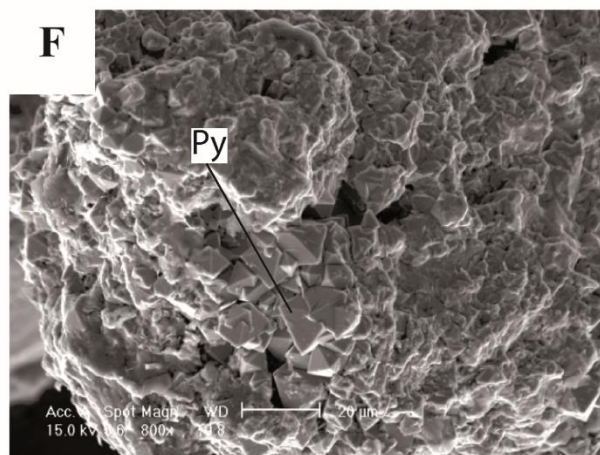
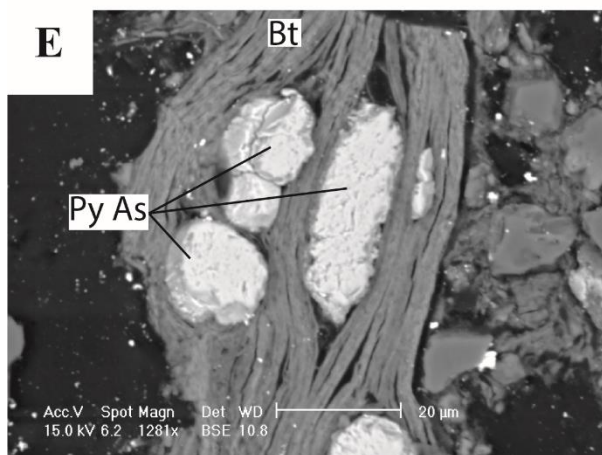
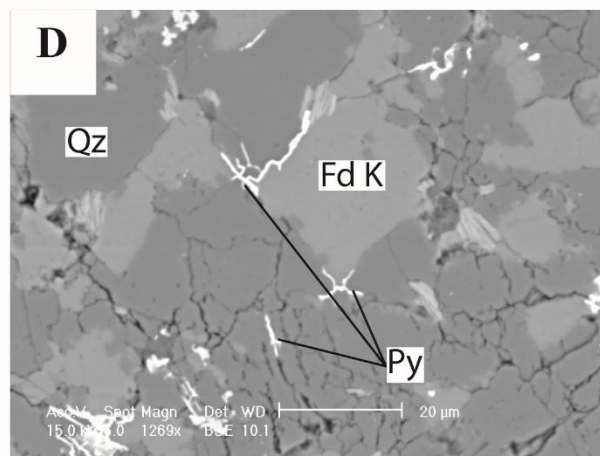
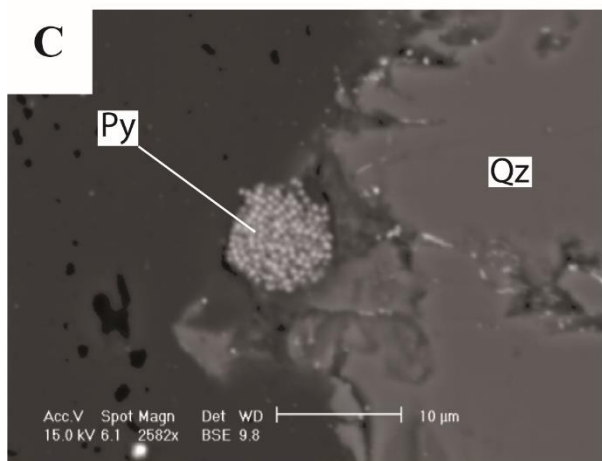
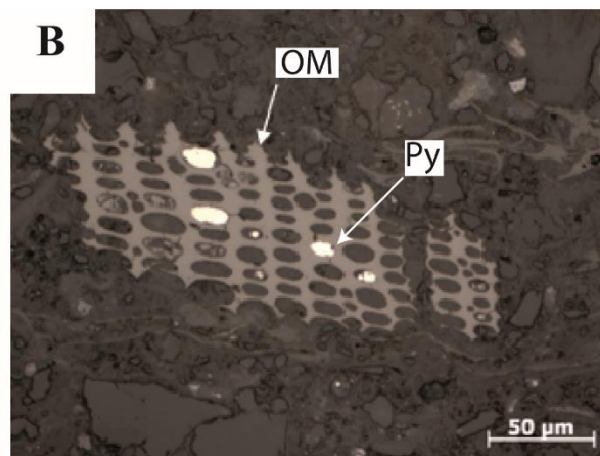
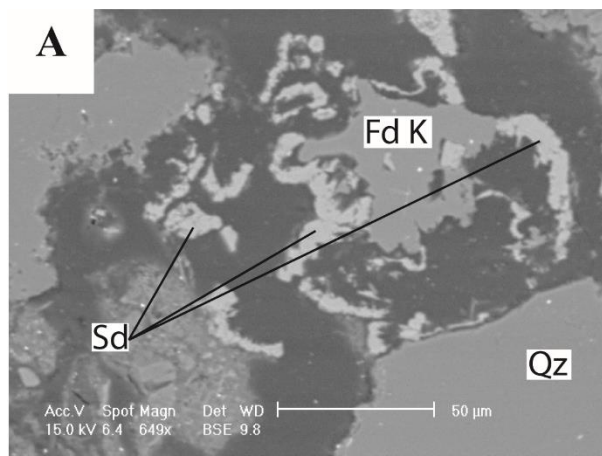
The cathodoluminescence microscopy observations reveal radiation-damage rims on detrital grains of quartz. The cores of the detrital quartz are violet-blue to reddish and the rims are pale red (figure 10E and 10F).

The oxidized sandstone area is characterized by the presence of authigenic iron oxi-hydroxide. Several morphologies were observed (figure 11). All yellowish samples are composed mainly of goethite, as shown previously by infrared spectroscopy. This goethite occurs as small star-shapes from 1 to 2 μm in size (figure 11A and B), with two opposing branches always thicker than the others. They form clusters around detrital grains (quartz and feldspar) or in the clay matrix. The red samples are composed mainly of hematite, as shown by infrared spectroscopy. This hematite occurs in flakes and is usually associated with Fe-bearing phyllosilicates (figure 11C).

These flakes are generally composed of a mass of fine needles (figure 11D). In addition, hematite crystals are most often found in the finest facies (silts and clays). Two original iron oxi-hydroxide morphologies are identified: cubic (5–10 μm) and spherical, diameters of 10 μm (figure 11E and F). They result from the alteration of a cube of pyrite in the first case and a framboid in the second case.

The cathodoluminescence microscopy observations reveal no radiation-damage rims on detrital grains of quartz (figure 11G) in the oxidized sandstone.

Figure 9: SEM images (BSE: backscattered electrons and SE: secondary electrons) and photomicrograph of typical mineral assemblages observed in the reduced zone. (A) Siderite (Sd) cement around potassic feldspars (Fd K) and quartz (Qz). (B) Photomicrograph (reflected light) of framboidal pyrite (Py) associated with organic matter (OM). (C) Framboidal pyrite (Py) in contact with quartz (Qz). (D) Pyrite cement (Py) between quartz (Qz) and potassic feldspar (Fd K) grains. (E) Anhedral pyrite with As (Py As) in a biotite (Bt). (F) Octahedral pyrite (Py) cluster in detrital grain.



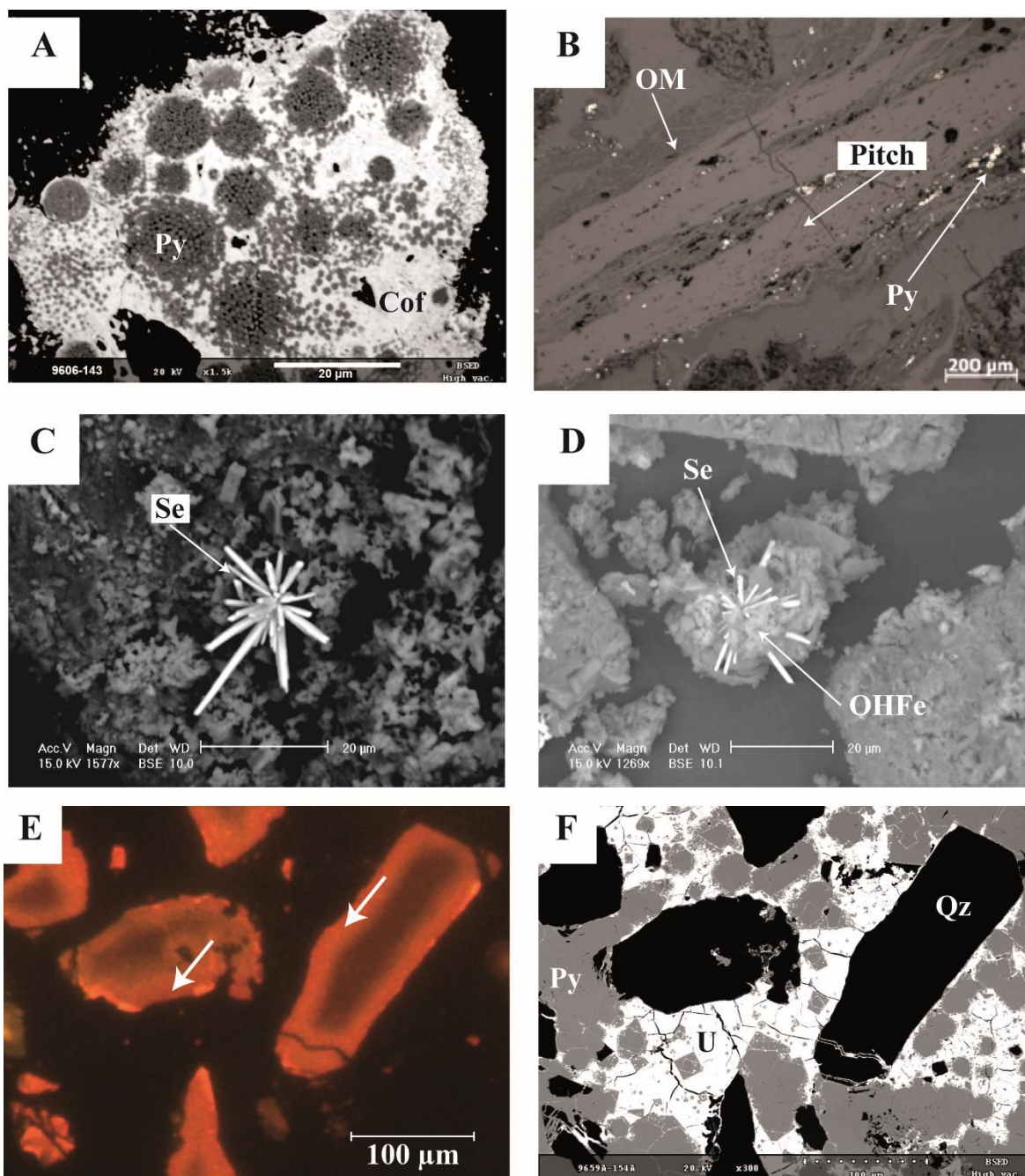


Figure 10: SEM images (BSE: backscattered electrons and SE: secondary electrons) and photomicrograph of typical mineral assemblage observed in the mineralized zone. (A) Photomicrograph of epigenetic coffinite (Cof, in white) and framboidal pyrite (Py, in gray). (B) Pitchblende (Pitch) associated with organic matter (OM) and small pyrite (Py). (C) Acicular crystals of Se (Se). (D) Acicular crystal of native Se (Se) covered with iron oxi-hydroxides (OHFe). (E) Cathodoluminescence observation of a radiation-damage rim (white arrow) in a quartz grain (Qz). (F) BSE observation of (E) with uranium mineralization (U) and pyrite cement (Py).

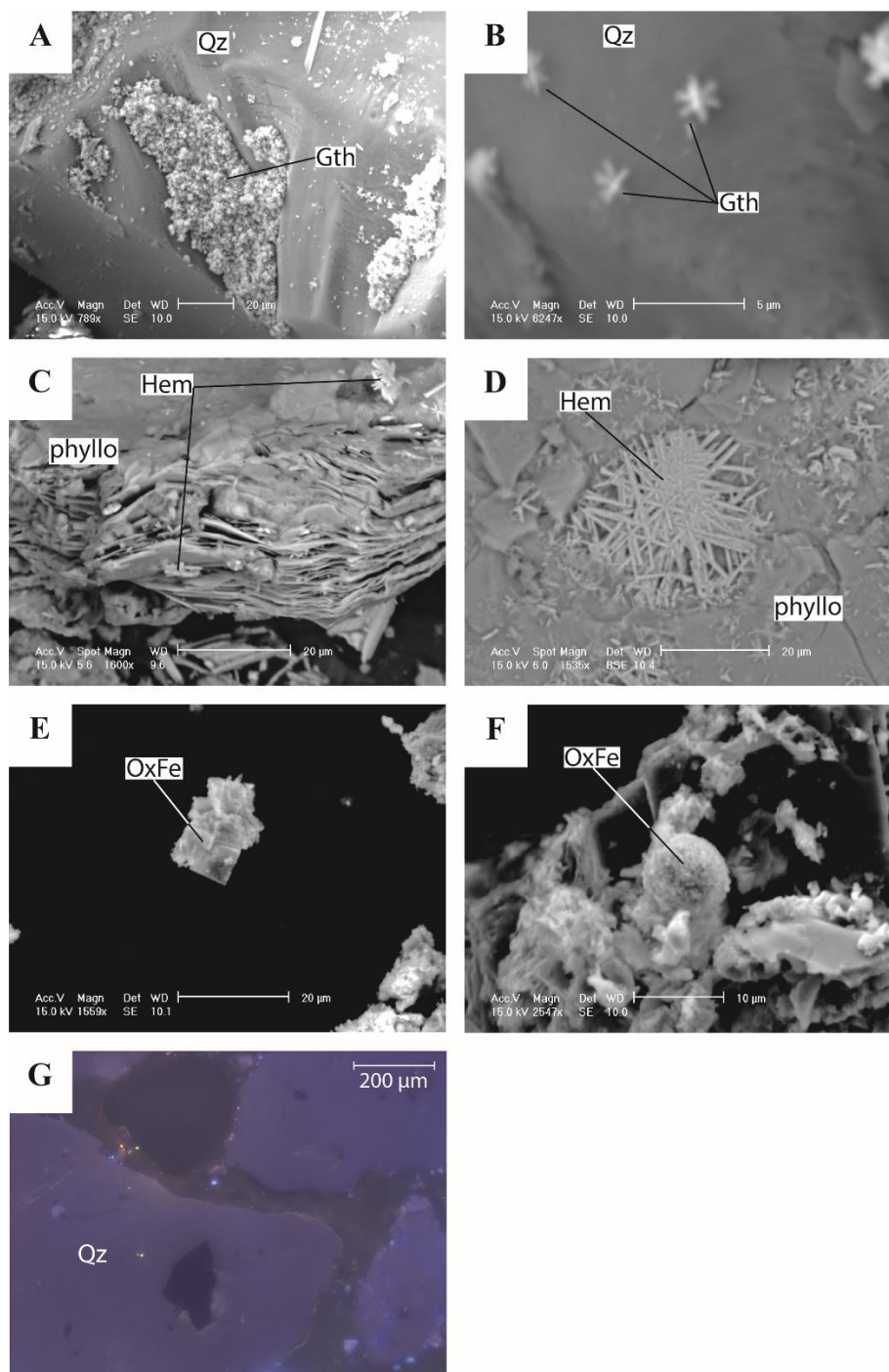


Figure 11: SEM images (BSE: backscattered electrons and SE: secondary electrons) of typical mineral assemblages observed in the oxidized zone. (A) Star-like goethite (Gth) in clusters on quartz (Qz). (B) Zoom of star-like goethite (Gth) on quartz (Qz). (C) Platy hematite (Hem) between sheet phyllosilicates (phyllo). (D) Platy hematite (Hem) formed of acicular hematite, between sheet phyllosilicates (phyllo). (E) Cubic iron oxi-hydroxide (OxFe). (F) Spherical iron oxi-hydroxide (OxFe). (G) Cathodoluminescence observation of quartz grains (Qz).

4.3 X-ray diffraction for < 2µm fraction

The clay fraction is composed (supplementary data 1) mainly of smectite (94% on average for sand samples), 10 Å minerals (illite and/or mica) (3.2% on average for sand samples), and kaolinite (2.7% on average for sand samples). Chlorite is present in only six samples, three of which are in the ore zone, two in the near oxidized zone, and one in the near reduced zone (annex 2, table 3). Kaolinite is present in all samples, but it occurs in larger quantities in the near ore area, increasing from 1% in the far zones (reduced and oxidized) to 5% in the near zones (reduced and oxidized). This clay fraction contains 5–6% Fe₂O₃ for reduced samples and 7% Fe₂O₃ on average for oxidized samples (SEM EDS analysis).

4.4 Heavy minerals

All samples have the same mineralogical association – zircon, apatite, monazite, barite, biotite, titanite, epidote, Ti oxide, and Ti/Fe oxide – except that pyrite (figure 12A) is found in the reduced zone only and goethite (figure 12D) in the oxidized zone of the redox front. Ti- and Ti/Fe-oxide are predominantly present in the heavy fraction 60–80% of grains counted. In figure 12B, C, E, and F, the Ti and Ti/Fe oxide display the same alteration texture in both the reduced zone and the oxidized zone of the redox front. Generally weathering textures are lamellar exsolution of Fe/Ti oxide in Ti oxide. X-ray diffraction analysis shows that they are mostly rutile and sometimes anatase (only in samples 1_13, 9_46, 15_134, and 15_136) for Ti-oxide and ilmenite for Ti/Fe-oxide. Epidote and Ti-oxide are often found in myrmekitic association with quartz or feldspar.

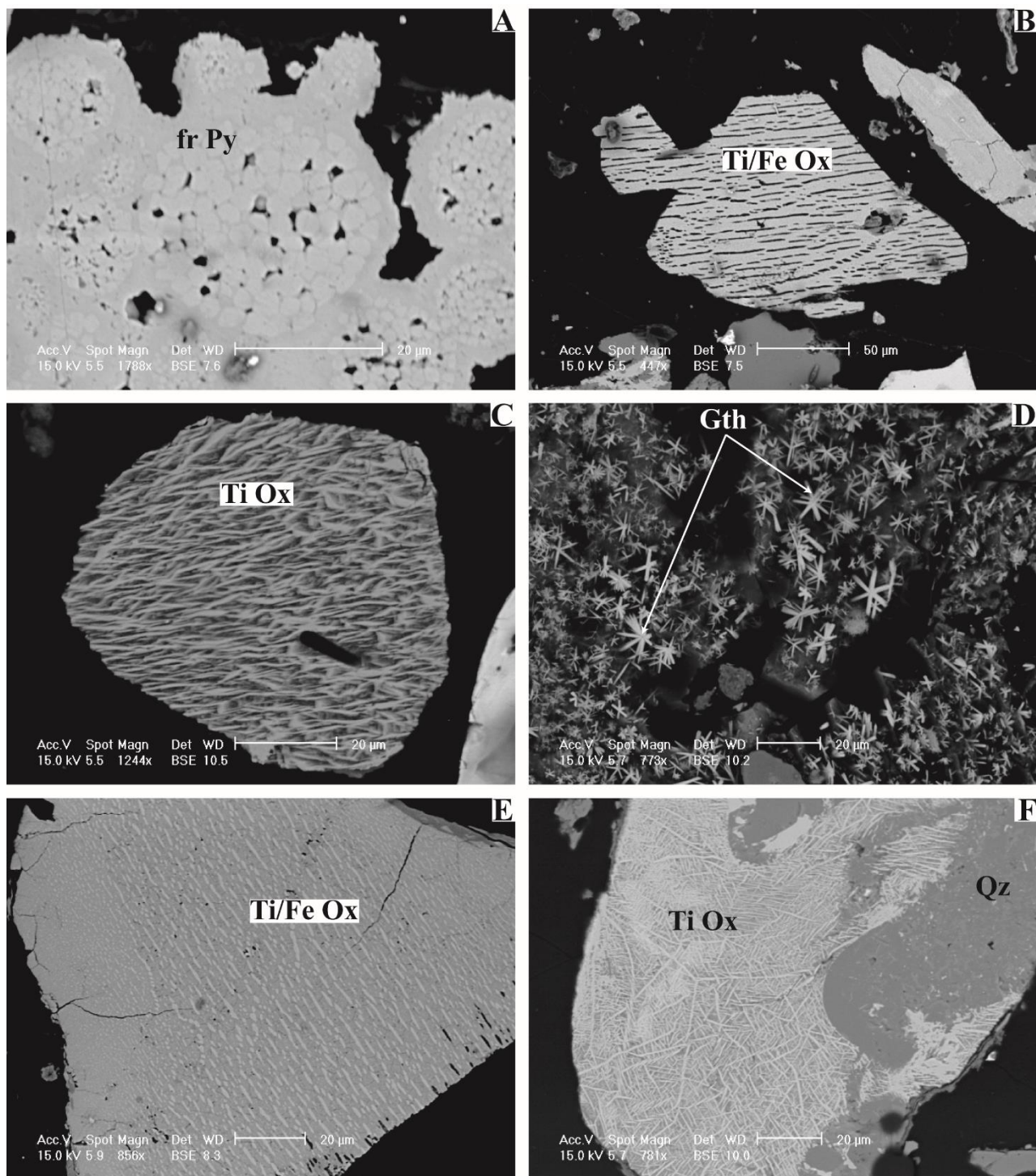


Figure 12: SEM images (BSE: backscattered electrons) of typical heavy minerals in various samples from the redox front. (A) Framboidal pyrite and pyrite cement between framboidal pyrites in the reduced zone. (B) Ti/Fe oxide in the reduced zone. (C) Ti oxide in the reduced zone. (D) Star-like goethite in clusters on phyllosilicates in the oxidized zone. (E) Ti/Fe oxide in the oxidized zone. (F) Ti oxide and quartz in the oxidized zone.

4.5 Induced fission-track mapping

Twelve samples representing the different zones from the unaltered to the oxidized sand were studied by induced uranium fission track mapping. The location of the induced tracks in the muscovite detector is used to determine the location of the U-bearing minerals by optical microscopic observations and SEM-BSE mapping. Samples from the far unaltered sandstone (*i.e.* 14_12, 14_13, and 14_18) contain 4 to 6 ppm U, and therefore show a low density of induced fission tracks. Only a few track spots are detected, mostly corresponding to detrital minerals: zircon, xenotime, apatite, and monazite (figure 13A and B). In addition, larger spots with a lower density of fission tracks, correspond to altered feldspar containing small (a few μm) minerals (xenotime, monazite, and apatite). As expected, quartz does not contain uranium except for small inclusions of U-bearing detrital minerals.

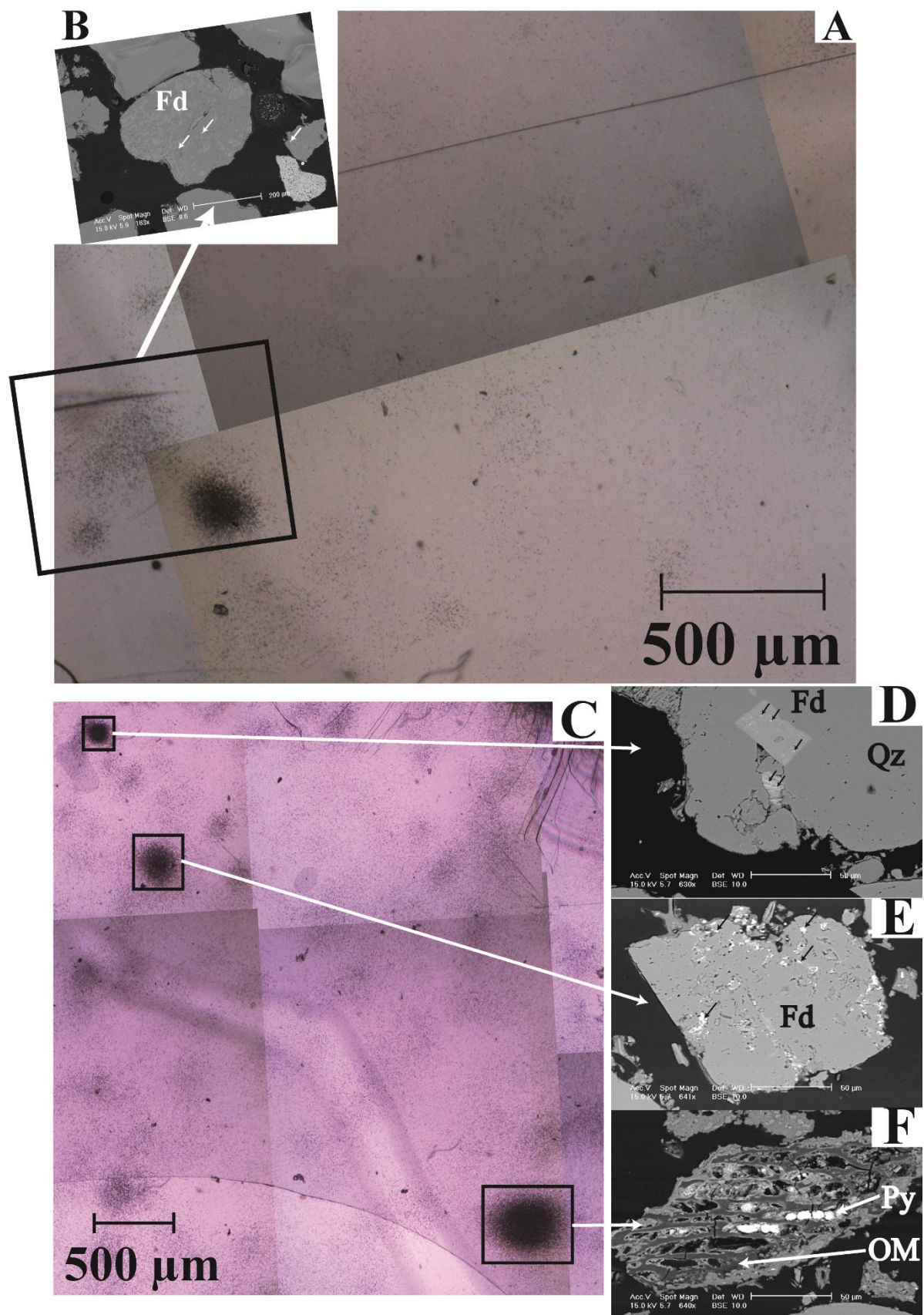
Samples from the near unaltered sandstone (*i.e.* 4_73, 7_6, 7_7, and 8_3) contain 23 to 100 ppm U. Fission tracks occur in high density. The same minerals are present as in the far unaltered sandstone (figure 13C, D, E, and F). In addition, abundant fission tracks are observed above Ti/Fe oxide, pyrite, and organic matter (figure 13C and F).

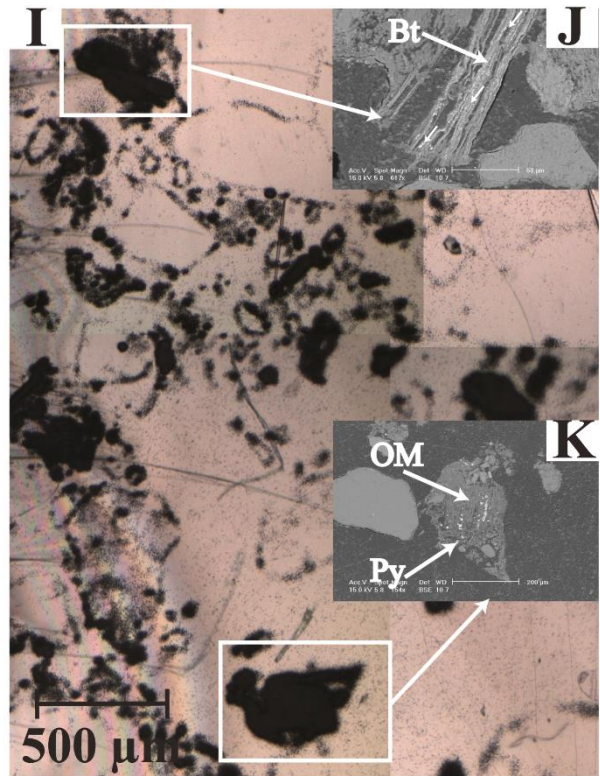
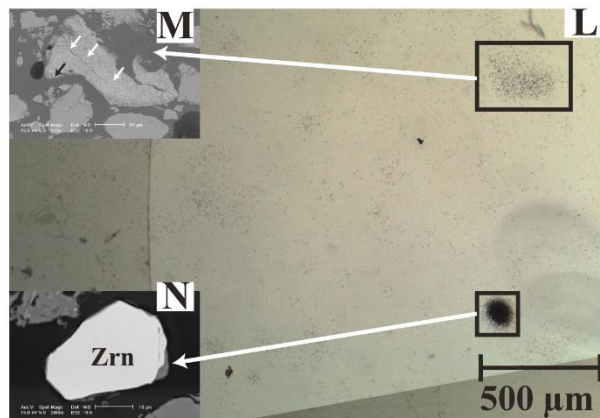
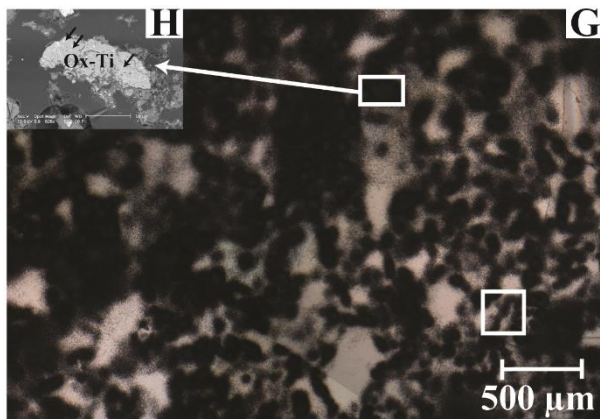
Samples from the ore zone (*i.e.* 4_71 and 7_11) containing 65 to 3500 ppm U have a very high density of tracks above them. The majority of fission tracks are explained by the presence of uranium minerals such as uraninite, U-Ti oxide, and U-bearing organic matter (figure 13G and H).

Samples rich in organic matter (*i.e.* 15_26 and 17_3) from the ore zone have a very high density of tracks. The majority of fission tracks are explained by the presence of uranium adsorbed onto detrital organic matter (figure 13I, J, and K) and to a lesser degree to U-Ti minerals, apatite, and REE-Th phosphate (figure 13I and K).

A sample from the oxidized sandstone near the front (*i.e.* 1_10) containing 6 ppm of U, has a low density of fission tracks above it. Only a few track spots are observed in the mica corresponding mostly to detrital minerals: zircon and apatite (figure 13L, M and N). In addition, larger spots appear with a lower density of fission tracks, corresponding for example to biotite containing goethite (figure 17L and M).

Figure 13: Fission-track distribution in the far reduced zone (sample 14_18): (A) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (B) typical minerals containing uranium. In the selected zone, the spot of higher FT density is due to xenotime (white arrow in B) in an altered feldspar and the spot of lower FT density is due to apatite and zircon grains (white arrow in B) in an altered feldspar. Fission-track distribution in the near reduced zone (sample 7_6): (C) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (D, E, and F) of typical minerals containing uranium. The spots D and E are due to apatite (with REE and U), black arrow in D, included in quartz (Qz) and feldspar (Fd). Spot F is due to organic matter (OM) with framboidal pyrite without U (EDS spectra). Fission-track distribution in the ore zone (sample 7_11): (G) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (H) of typical minerals containing uranium. The multiple spots are due to U-Ti grains and uraninite. For example spot H is a Ti-oxide with U (black arrow). Fission-track distribution in the ore zone rich in organic matter (sample 17_3): (I) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors and (J and K) of typical minerals containing uranium. Spot J is due to U-Ti mineral and REE-Th phosphate mineral included in biotite (Bt). Spot K is due to organic matter with U, framboidal pyrite (Py) without U (EDS spectra). Fission-track distribution in the oxidized zone near the redox front (sample 1_10): (L) photomicrographs of induced fission-track mapping in mica detectors (M and N) of typical minerals containing uranium. Spot M is due to an apatite crystal included in biotite (white arrow) and spot N is due to a zircon crystal.





4.6 Whole rock geochemistry

Geochemical data on whole rock are presented in figures 14, 15, 16, and supplementary data 1. No significant variation in rock density or volume is found between the sand samples of the redox front, therefore no density correction is applied to whole rock compositions. This result is confirmed by the invariability of the contents of the less mobile elements, such as Al and Zr (figure 14).

Four different mineralogical composition areas have been identified from the mineralogical and petrographic observations: altered sandstone, ore, disseminated U, and unaltered sandstone. However, to better appreciate the elementary variations along the redox front, it was decided to divide the reduced area into two: a far reduced area (samples from borehole #14) and a near reduced area (all reduced samples except from borehole #14). The same was done for the oxidized area: far oxidized area (samples from borehole #9) and near oxidized area (all oxidized area except for borehole #9). The compositions of the near reduced area, mineralized area, near oxidized area, and far oxidized area were normalized to that of the far reduced area to illustrate the mobility of elements associated with the formation of the redox front (figure 14). However, mineralogical variations may change the chemistry somewhat. This is why the data were averaged to reduce the effect of the sedimentary variation in origin. In figure 23 the values of each area represent the average of element content of samples for each area. The values taken into account for the average calculations are:

- for the far reduced area: reduced samples from borehole #14;
- for the near reduced area: all reduced samples except from borehole #14;
- for the mineralized area: samples containing at least 15 Uppm;
- for the near oxidized area: all oxidized samples except from borehole #9;
- for the far oxidized area: oxidized samples from borehole #9.

In addition, only the values obtained from fine to coarse sand samples were taken into account, because the analyses of clay samples cannot be considered here because they are not the result of the passage of mineralizing fluid.

The changes in the concentrations of eight elements sensitive to redox conditions (S_{total} , Se, As, U, Mo, C_{org} , Fe_2O_3 , FeO, and $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) across the five areas described above is shown in figure 15. The values are the averages described above.

There is no significant change for elements Si, Al, Ca, Na, and K, which reflects the conservation of the main phases of silicates (mainly quartz and feldspar) and their relative proportions between the areas of the redox front. The divalent iron content is greater in the mineralization area and to a lesser extent in the near reduced area, whereas in the oxidized area it is 10 times smaller. The trivalent iron has its lowest values in the far reduced area (figure 15). However, Fe^{2+} and Fe^{3+} display the same element variation behavior along the redox front (figure 15). Furthermore, the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio is an indirect measure of the oxidation state and decreases from the reduced to the oxidized areas. Ca variations cannot be considered representative because of the very low levels in the samples in the areas. Furthermore, no carbonate was identified in the samples. Ti, P, and C_{org} exhibit the same variations in the different areas; they are enriched in the mineralized area and near reduced area and are increasingly depleted toward the oxidized areas (figure 15). Variation of Mo content cannot be considered representative because the grades obtained are very close to the detection limit (maximum: 1.60 ppm in the mineralized area, minimum: 0.4 ppm in the far reduced area). Se is very well expressed on the redox front, especially in the mineralized area (35 ppm) and the near oxidized area (49 ppm) compared to its content in other areas (1 ppm). The same holds for uranium content with a difference between the far reduced area and far oxidized area (3.8 ppm). The most mineralized sample reaches 3500 ppm U, we note that the near reduced area has 27 ppm U on average and 7.6 ppm U in the near oxidized area. Sulfur content is greatest in the near reduced and mineralized areas from 0.03% to 0.09%.

Figure 16 shows the content of Fe_2O_3 vs SiO_2 for oxidized samples only, together with the differences in composition of the iron oxi-hydroxides from infrared results according to facies. Finer samples (silt and clay) contain hematite while coarser samples (fine to coarse sands) contain goethite alone.

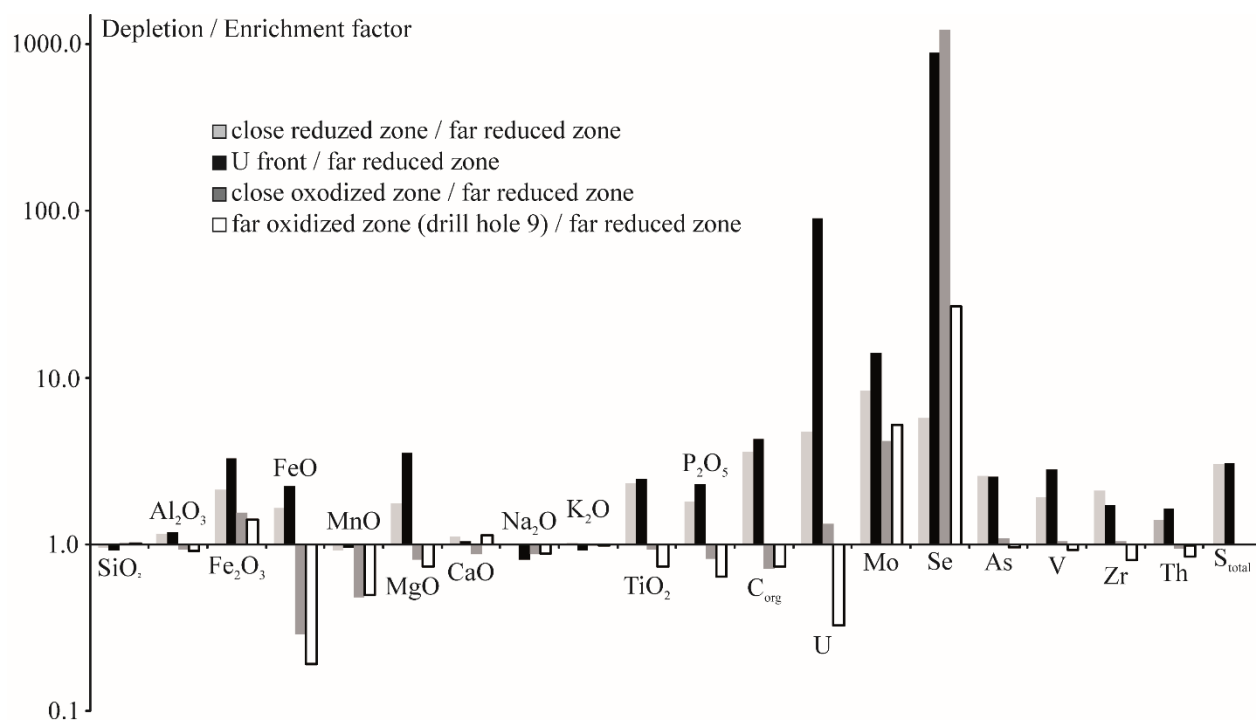
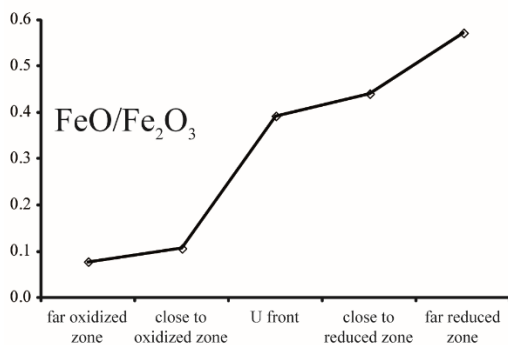
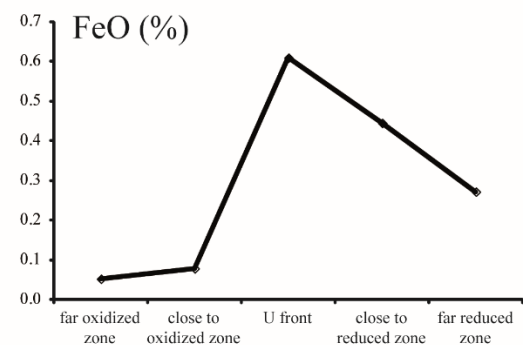
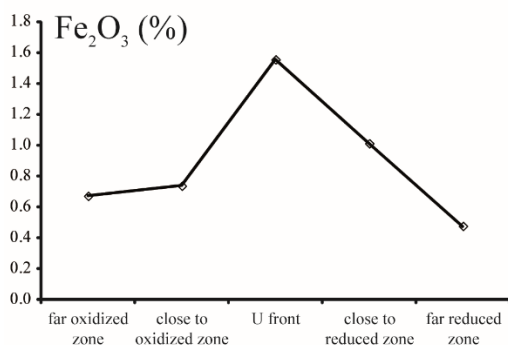
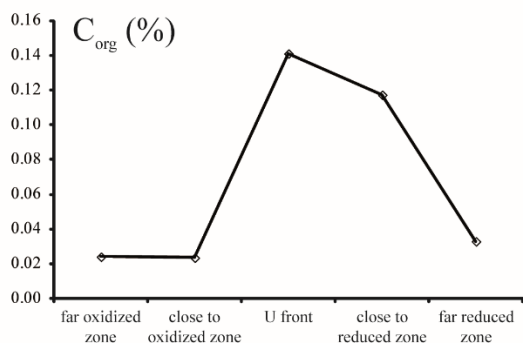
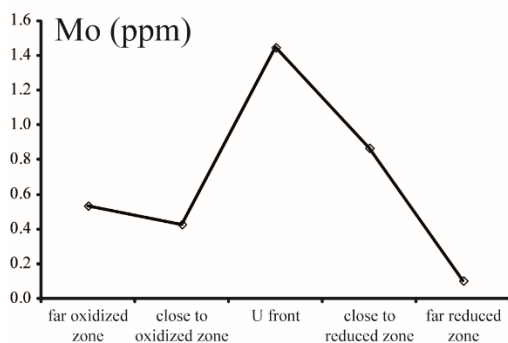
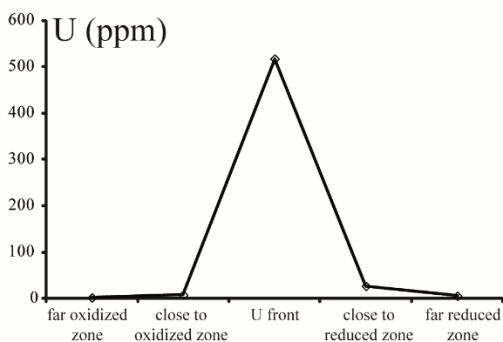
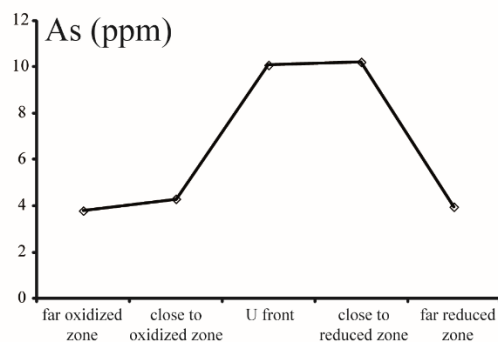
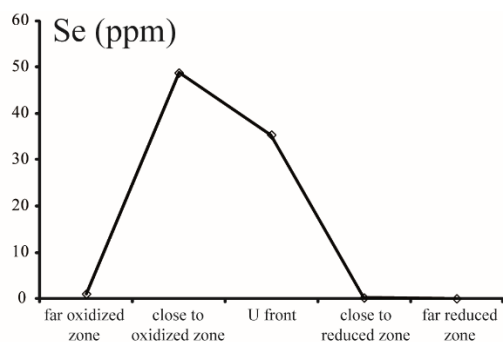
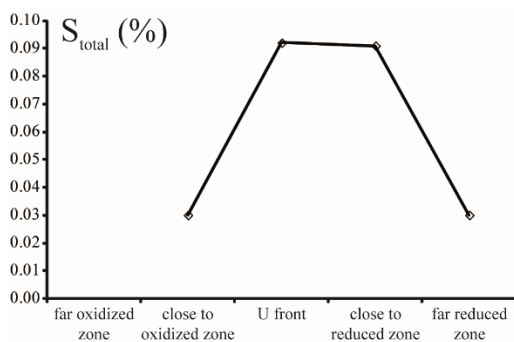


Figure 14: Elemental depletion/enrichment factor for the near reduced zone, uranium front, near oxidized zone, and far oxidized zone (drill hole 9) normalized to the far reduced zone (average for reduced sample of borehole 14) for major and trace elements. No significant variation in rock density or volume is found between the sand samples of the redox front, therefore no density correction is applied to whole rock compositions.

Figure 15: S_{total}, Se, As, U, Mo, C_{org}, Fe₂O₃, FeO, and FeO/Fe₂O₃ content and distribution in the far reduced zone, near reduced zone, U front, near oxidized zone, and far oxidized zone for the uranium redox front. Analytical data are given in supplementary data 1.



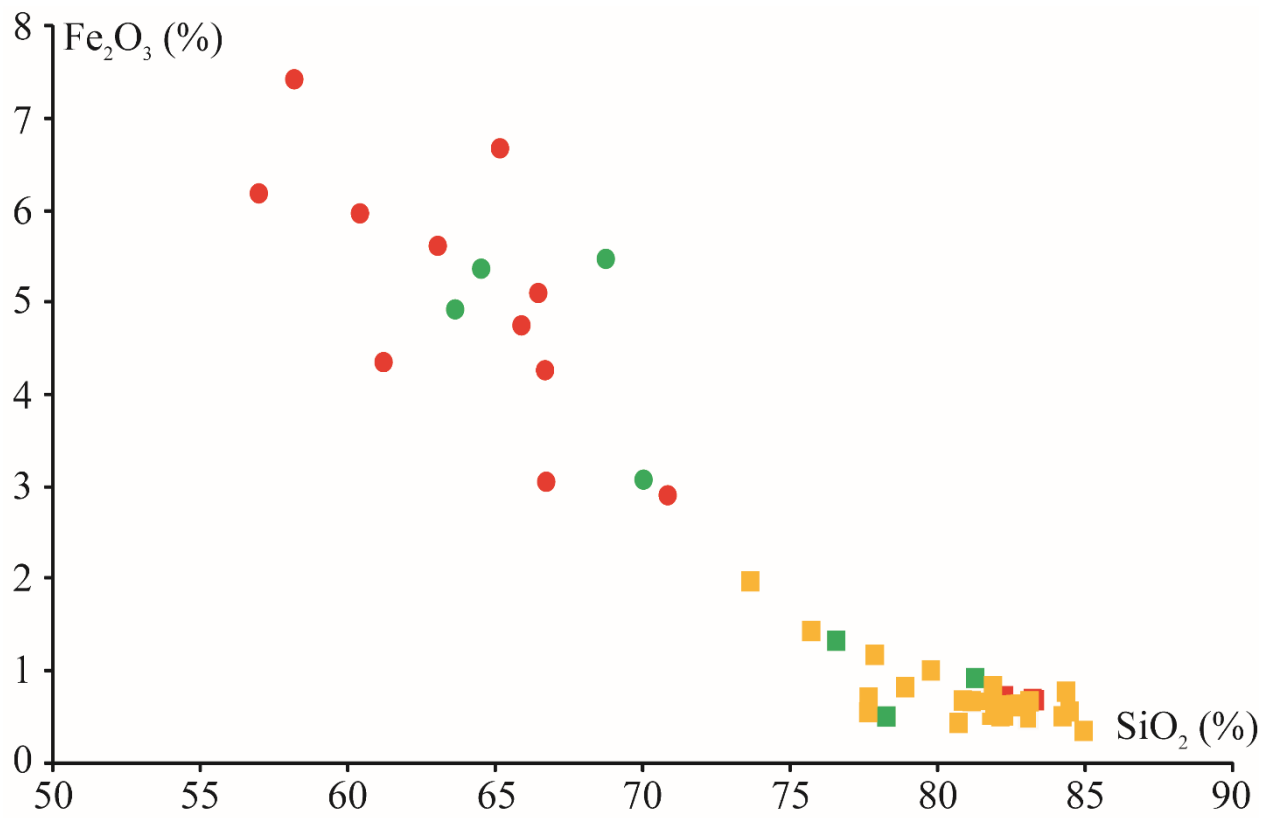


Figure 16: Chemical compositions of whole rock for oxidized samples in a Fe_2O_3 vs. SiO_2 diagram. The squares represent sand and the circles represent clay and silt. The colors indicate the presence of iron oxi-hydroxides according to the infrared results: red for hematite, yellow for goethite, and green for both.

5 Discussion

5.1 Field infrared spectroscopy: a tool for characterizing both Fe oxides and phyllosilicates from the oxidized tongue to the reduced sandstones

Field infrared spectroscopy is a new method used in this study to characterize the mineral zonation from reduced sands to oxidized sands in roll-front uranium deposits. Therefore, other analytical methods such as X-ray diffraction were used here to validate and confirm the interpreted mineralogy from sample spectra.

XRD performed on selected samples shows that goethite and hematite are present in the oxidized sands but no other OHFe is present. As the clay content in sandstone is low, characterization was carried out on the $< 2 \mu\text{m}$ fraction. All samples are largely dominated by smectite, in agreement with infrared results. The presence of chlorite identified using the *Chl_idx* is also confirmed by XRD. Absorption bands identified as chlorite in reduced sand samples have very low reflectance. The absorption bands of smectite at 450, 630, and 870 nm (Sherman et al., 1982; Singer, 1982; Sherman, 1984) have been assigned to intraconfigurational crystal-field transitions of Fe^{3+} , but here the absorption bands at 715, 920, and 1100 nm, do not correspond to iron smectite. Other minerals such as quartz and feldspar are transparent between 350 and 2500 nm and so cannot be detected.

The difference between oxidized and reduced samples based on two spectral parameters such as *Cidx* and *OxFe_idx* is confirmed by a statistical study performed on the entire spectral database. A Principal Component Analysis (PCA) was calculated between 350–1350 nm since this wavelength range is sensitive to Fe oxides. Figures 17A and 17B show the distribution of first two principal components (PC1 and PC2) based on lithology (sand or clay) and PC1 and PC2 alone can explain 90% of the data. Both components reflect the redox state of samples; oxidized samples are aligned on a horizontal trend (trend 1), with the hematite-bearing samples showing lower PC1 values than the goethite-bearing samples. The reduced samples are aligned on the vertical trend (trend 2), with the richest chlorite samples having the highest PC2 values.

The index used to estimate the relative proportion of iron oxo-hydroxides (900D) has already been validated by Haest et al. (2012a and b). Figures 17B and 17D show the distribution of the 900D index vs FeO and Fe₂O₃ content respectively. In this figure, each point is colored according to the redox state of the samples (oxidized or reduced) and their lithology (sand or clay). Overall, samples with higher 900D values are richer in Fe₂O₃, although the distribution is widespread. This is explained by the presence of other iron-bearing minerals with Fe³⁺ and therefore the iron content in the samples is not due exclusively to the content of authigenic iron oxo-hydroxides. In addition, the samples richest in Fe₂O₃ and FeO are clayey samples; sandy samples invariably have less than 1.5 % Fe₂O₃ content.

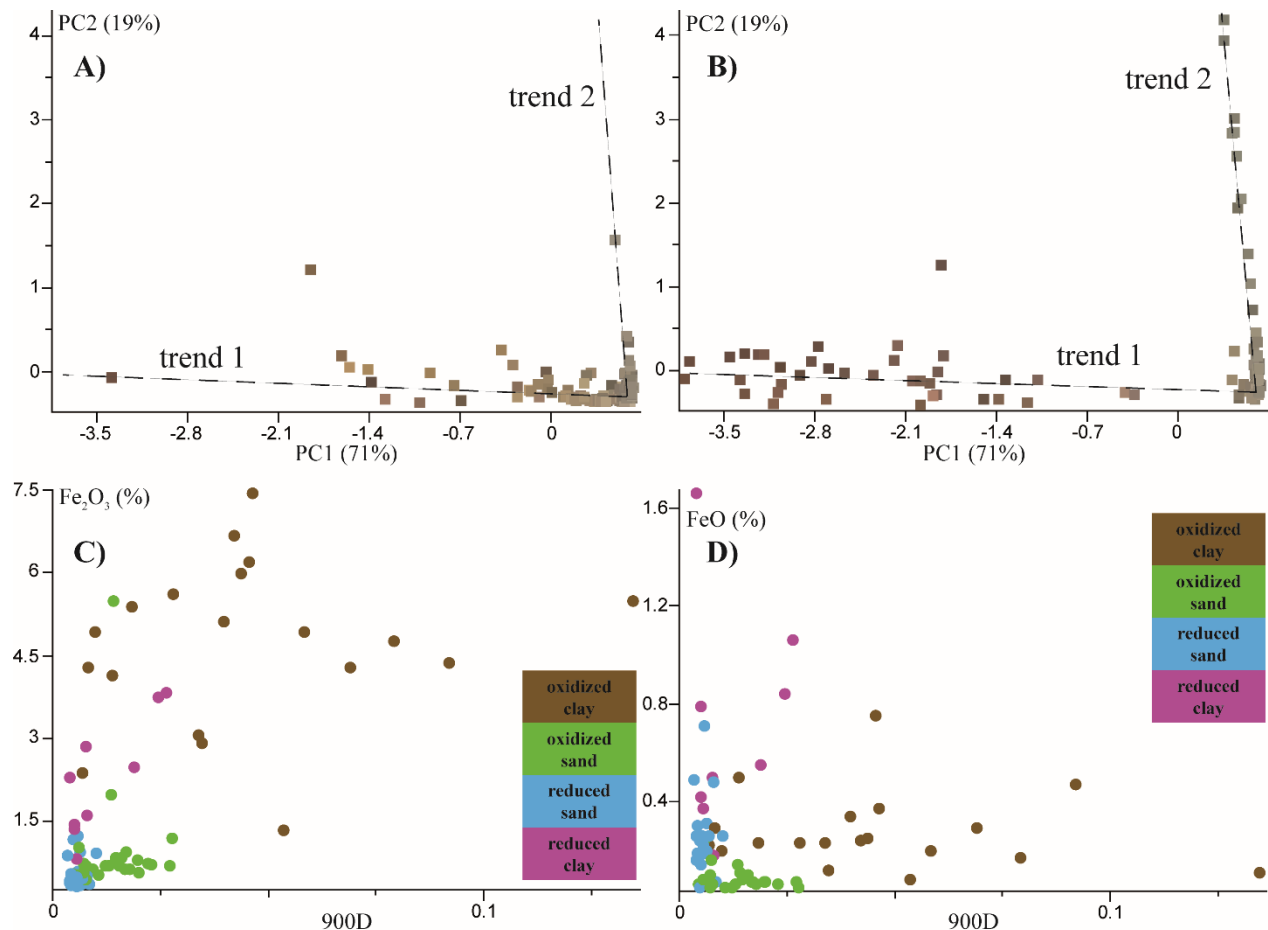


Figure 17: Principal Component (PC) scatter plot for; (a) sand and (b) clay samples (x: PC1 and y: PC2). Chemical composition of: (c) Fe₂O₃ (%) of whole rock vs. the 900D index and (d) FeO (%) of whole rock vs. the 900D index colored using redox and lithology.

5.2 Origin of the mineralogical and geochemical zonation

The Zoovch Ovoo redox uranium front is located in an Upper Cretaceous fluviolacustrine formation (Le Goux et al., 2015). The composition of the detrital grains is constant in the studied part of the Sainshand formation. The size of detrital grains varies greatly ranging from silt to coarse sand. Several types of lithic fragments of different origins, such as magmatic quartz-feldspathic assemblages, graphitic textures, myrmekitic, and dolerite can be observed. Undulose extinction is frequently observed in metamorphic quartz grains. In addition, plagioclases with different degrees of alteration are found in samples. The sources of the detrital components of this formation may thus be multiple: magmatic and metamorphic. Furthermore, detrital minerals have different morphologies, from sub-euhedral to rounded, indicating a mixture of sources. The source must be nearby and the transport distance short because titanite and magnetite, which are very sensitive to oxidation, have been identified in the samples.

The mineralized zone is composed of three mineralogical areas (figure 18):

- A reduced area containing organic matter, framboidal pyrite, and pyrite cement, plus occasional siderite;
- A mineralized area containing uranium minerals (uranium oxides and silicates), various pyrite generations (with octahedral shape and possible As content), and acicular native Se crystals;
- An oxidized area, characterized by the presence of iron-hydroxides. In the oxidized area, goethite is present imparting the yellow color to the sands.

The main mineralogical transformations observed are: (1) in the mineralized area in contrast to the reduced area: crystallization mainly of minerals containing uranium (absent in the reduced area) and neoformation of pyrite and acicular Se crystals; (2) in the oxidized area in contrast to the mineralized and reduced areas: crystallization of goethite. In addition, in the oxidized area, the dissolution of the various generations of pyrites are observed.

Uranium mineralization is related primarily to the presence of pyrite. Pyrite is the main carrier of S in the samples. Consequently, S_{total} content varies with the pyrite content. S_{total} enrichment in reduced and the mineralized area is the site of the neo-formation of different pyrite generations.

The decrease in FeO/Fe₂O₃ ratio in samples from the far reduced area to the far oxidized area reflects the variation in valence of iron, from Fe²⁺ to Fe³⁺, and so the mineralogical change of iron minerals from pyrite to goethite. This mineralogical change involves the dissolution of pyrite, which is not stable in an oxidizing environment. There is also pseudomorphosis of pyrite in the iron oxy-hydroxides as attested by their spherical morphology probably derived from framboidal pyrite and cubic morphology possibly resulting from pyrite cubes. However, the main phenomenon highlighted in this study is the complete dissolution of pyrite (not found in the oxidized area) for the crystallization of goethite.

	Reduced area	U front	Yellow oxidized area
organic matter			
siderite			
cement pyrite			
framboidal pyrite			
REE-Th-U phosphate			
As pyrite			
octahedral pyrite			
U (U, U/Ti O _x)			
coffinite			
kaolinite			
native Se			
star-shaped goethite			
pseudomorph pyrite			

Figure 18: Paragenesis and mineralogy for diagenetic minerals in the studied uranium redox front samples of the Zoovch Ovoo deposit.

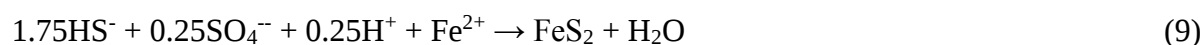
5.3 Establishment of a uranium front at Zoovch Ovoo

The lacustrine environment preserved organic matter. Moreover, this organic matter is located in a specific area (figure 19) in the Sainshand formation (Le Goux et al., 2015).

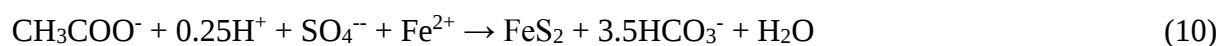
The relationship between uranium and organic matter in the Zoovch Ovoo deposit is shown in this study. A similar close correlation between uranium and carbon content has been reported for the Coutras deposit (Meunier et al., 1989), a tabular type deposit where uranium precipitation is linked to a specific location of the basin (*i.e.* in deltaic sediments with a high content of organic matter).

The reducing power originates in the presence of pyrite associated with organic matter. This pyrite is not detrital but is derived from the degradation of organic matter and can be achieved by an oxidation-reduction reaction (Machel, 1989). The reaction may have various origins: (1) the microbial fermentation and anaerobic oxidation of carbonaceous material releasing organic species into solution by *Bacillus* type bacteria; (2) oxidation of these compounds coupled with the reduction of sulfate in solution, by sulfate-reducing bacteria; (3) methanogenic reactions (Chapelle and Lovley, 1992; Bethke, 2008). These reactions involve in particular hydrosulfide ions (HS⁻), methane (CH₄), ethanoate ions (CH₃COO⁻), and hydrogen ions (H⁺). The availability of these ions with the presence of Fe²⁺ in solution may lead to crystallization of pyrite. Several mechanisms are possible (Bajpai et al., 2001; Machel, 1989):

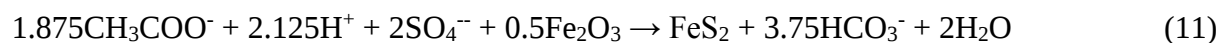
- Indirect precipitation due to bacterial reduction:



- Direct precipitation of sulfato-reducing bacteria:

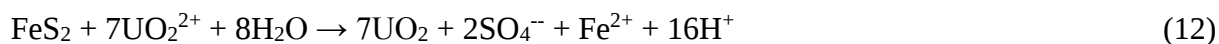


- Precipitation from Fe (III):



Pyrite formed during these reactions is framboidal as observed in this study. Folk (2005) shows that nano-bacteria are responsible for framboidal pyrite. This mechanism of sulfide precipitation has also been demonstrated in other roll-front uranium deposits in China (Min et al., 2005). In this study we propose that the reducing power of sediments originates in the precipitation of pyrite from the degradation of organic matter preserved in specific lacustrine sediments.

The main uranium minerals are closely related to the presence of pyrite and organic matter (figure 19) in these samples. Crystallization of these uranium minerals is due to a reduction reaction, which may be:



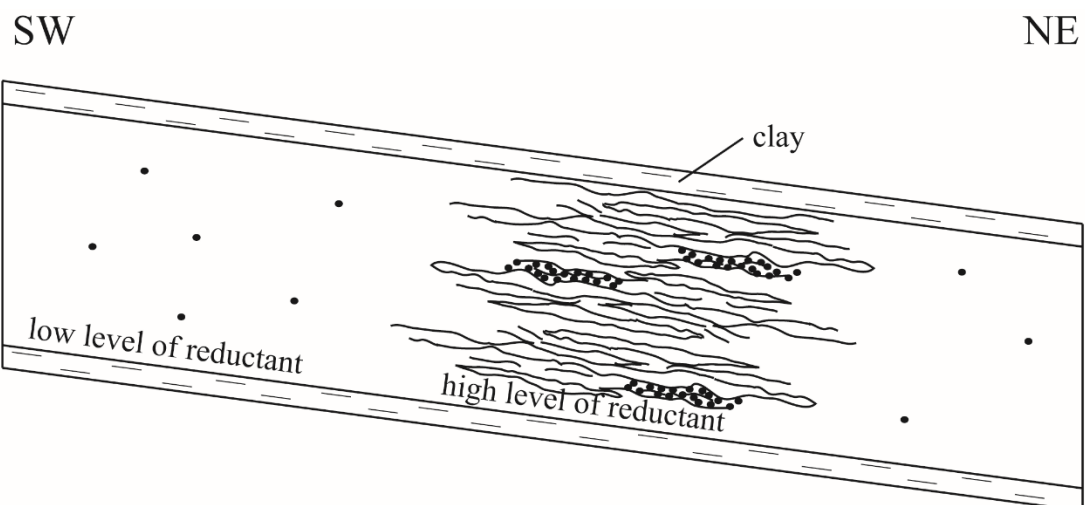
Uranium is transported in solution as uranyl ions and precipitates as uranium oxides on contact with pyrite. This chemical reaction produces Fe^{2+} and sulfate ions which may give rise to the crystallization of new pyrite generation. This corresponds, in this study, to the euhedral octahedral pyrite found on detrital grains in the mineralized area. This result is confirmed by previous results (Folk, 2005) showing that framboidal pyrites usually form near a source of carbonaceous material (where the production of iron sulfides by sulfate-reducing bacteria is maximum) and euhedral pyrite precipitates when production is less intense. Moreover, the As-pyrite is cogenetic with uranium (Reynolds and Goldhaber, 1978) and so is from a different fluid than framboidal pyrite. As is insoluble under reducing conditions and could have been transported together with uranium and selenium.

At least a certain percentage of the uranium was leached from the formation itself, on average a difference of 3.8 U ppm is recorded between the reduced area and the oxidized area. Se, V, and Mo are elements associated with redox conditions in roll-fronts. Both All are insoluble under reducing conditions (Harshman, 1974) and mobile under oxidizing conditions. Thus U, Se, V, and Mo were transported by oxidizing solutions and concentrated in a reduced, organic-rich environment following an increase in the reducing conditions. In this study, Se is very well expressed in both geochemistry (Se contents are 1000 times higher in the mineralized area than in the reduced and far oxidized areas) and mineralogy (many acicular native Se crystals) at the redox front. V is slightly enriched in the mineralized area (less than four times higher in the mineralized area than the reduced area) and constant in all other areas of the roll-front. The Mo content is too low (close to the detection limit for the ICP-MS condition used in this study) to allow an accurate interpretation of its variation along the redox front. Three hypotheses exist to explain the low Mo content: (1) Mo is unavailable in the mineralizing fluid; (2) the lack of samples located in a Mo area; (3) the Eh of the mineralizing waters was not low enough for jordisite to precipitate.

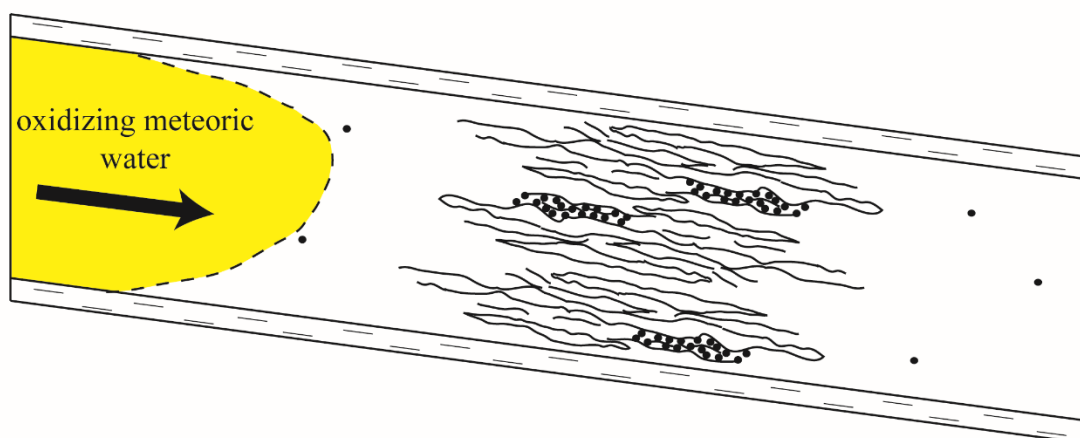
The absence of radiation-damage haloes in the detrital grains in the oxidized zone suggests that there has been no uranium mineral precipitation in this zone. By contrast, radiation-damage haloes are present in the ore zone in quartz that is in contact with uranium minerals such as uraninite

or coffinite. Owen (1988) highlights radiation-damage haloes in quartz surrounding accessory minerals, such as zircon, in old rocks (Early Proterozoic to late Paleozoic) of igneous and metamorphic origin. A radiation-damage halo is caused by radioactive elements (Owen, 1988) within minerals grains, due to alpha particles from the ^{238}U decay series (Meunier et al., 1990). Meunier et al. (1990) highlight radiation-damage rims in detrital quartz from uranium bearing sandstones in the Colorado Plateau (USA) uranium deposit. So radiation-damage haloes can only be formed when uranium precipitates around detrital grains. Accordingly, we suggest that there was never any uranium mineral precipitation in the oxidized zone (figure 19).

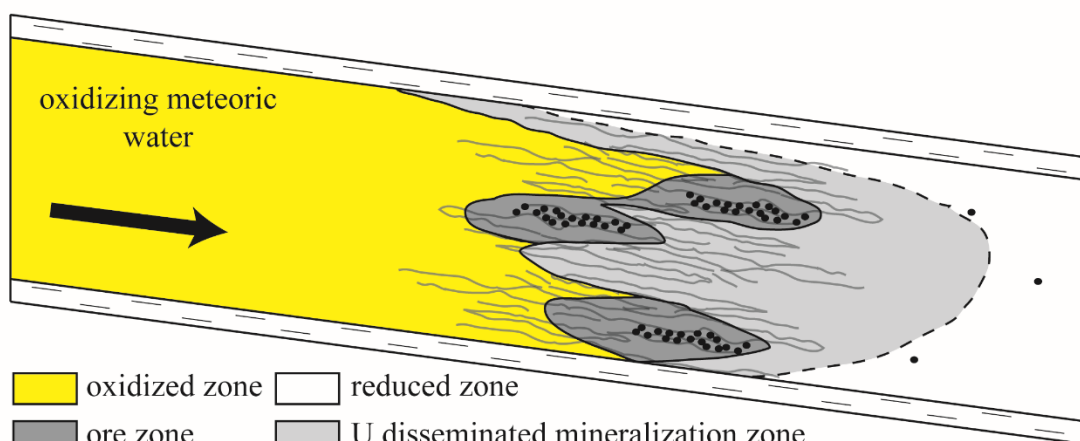
Finally uranium is remobilized by oxidizing water and re-dissolved together with the iron from pyrite giving the roll-front morphology of the Zoovch Ovoo deposit. Most of the available iron precipitates in the sand as goethite.



A.

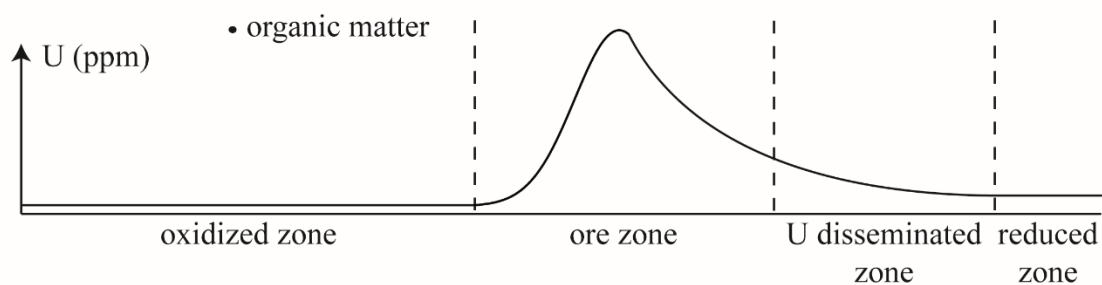


B.



C.

oxidized zone
 reduced zone
 ore zone
 U disseminated mineralization zone



D.

Figure 19: Schematic model of the U redox front formation in the Zoovch Ovoo deposit (Mongolia). The vertical sediment dip has been exaggerated, actual dip is 1°. Organic matter is concentrated in particular areas in the Sainshand formation corresponding to lacustrine deposits. The oxidizing meteoric water infiltrates the reduced formation, but there is no ore formation as the reducing power is too low. Only when the oxidizing meteoric water reaches a high level of reductant does uranium precipitate. The ore is in sharp contact with the host sandstones on the concave side and decreases gradually down-dip.

5.4 Formation of goethite in the oxidized tongue from experimental data

The altered tongue of the Zoovch Ovoo roll-front uranium deposit is predominantly yellow which is correlated with the presence of star-shaped goethite observed by SEM. This is a special twin goethite with a pseudo-hexagonal symmetry which is fairly frequent in soils. Here, goethite occurs because of the circulation of oxidizing meteoric water in reduced sand. Crystallization of star-shaped goethite starts from a nucleus located at the intersection of the three branches of the star. Synthetic star-shaped goethite precipitation studies show that the nucleus is usually an OHFe precursor (Cornell and Schwertmann, 2003). The star-shaped morphology depends mainly on the type of precursor (nucleus) and pH conditions (Cornell and Schwertmann, 2003). However, hematite is not necessarily the nucleus (Atkinson et al., 1968). Ferrihydrite provides a very good nucleus for star-shaped goethite (Schwertmann et al., 1985).

6 Conclusions

(1) This study mainly presents the distribution of authigenic iron minerals in the Zoovch Ovoo uranium deposit by field infrared spectroscopy. An original index has been validated by independent analyses (chemical: ICP-OES and ICP-MS and mineralogical: XRD) of the same samples in order to determine the ratio between hematite and goethite. Infrared spectroscopy can detect iron oxi-hydroxides at lower levels than can be detected by X-ray diffraction.

(2) The main iron-bearing minerals in the reduced samples are Fe/Ti oxi-hydroxides and smectite; and to a lesser extent framboidal pyrite and chlorite. Goethite is present in the oxidized area of the redox front.

(3) Hematite is linked to clay-rich rocks indicating primary oxidation associated with paleosols while goethite has been characterized in the sandy facies, indicating secondary oxidation associated with the progression of the redox front. Goethite is present up to several kilometers upstream from the uranium mineralization, always as star twin goethite, with an Fe-rich nucleus.

(4) There is a variation in the color parameters (hue, saturation, and intensity) associated with increasing Fe_2O_3 content. In the oxidized zone, the goethite content increases closer to the uranium front as the hue increases and intensity/saturation decrease. It may be possible to predict the proximity of the redox front.

(5) Fission track mapping showed that a part of the uranium is concentrated on Ti/Fe oxide and pyrite in the disseminated downstream area (with values of 20 to 50 ppm of %U content in whole rock). It is suggested that the uranium in the form of uranyl ions is adsorbed onto iron minerals (Ti/Fe oxide and pyrite) before precipitating as uraninite or coffinite.

(6) The main geochemical characteristic is the presence of a selenium zone between the oxidized area and uranium mineralization. No V and Mo zones were observed as in other roll-front deposits. The difference in U content between the far reduced area and the far oxidized area is about 4 ppm.

(7) The model proposed for the establishment of uranium mineralization in Zoovch Ovoo (Mongolia) is a roll-front, but no uranium deposit in the zone is currently oxidized. This deposit might be termed a redox barrier type of roll-front.

Acknowledgments

TP acknowledges financial support from AREVA Mines through a CIFRE grant. Geologists from AREVA Mines, Gilbert Stein in charge of Asia, Jean-Luc Nolf, Eric Jacques in charge of Mongolia, and Sandrine Cardon are thanked for facilitating sampling in the field. This study benefits also from discussions with other AREVA geologists Jean-Pierre Milesi, Jean Reyx, Claude Caillat, and Jean-Michel Schmitt at various stages of the study. We are indebted to Philippe Blanc (Lithologie Bourgogne), Jean-Michel Vergeau, and Valérie Godart for the high quality of thin sections, Rémy Pichon for assistance with SEM-EDS observations, Serge Miska for assistance with XRD analyses, and Jocelyn Barbarand for the induced fission track mapping. We acknowledge Christopher Sutcliffe for English correction.

References

- Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1968. Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxides gels. *J. inorg. nucl. Chem.* 30, 2371-2381.
- AUSSPEC International, 2008. GEMEX Spectral Guides for Mineral Exploration, Edition 3. AusSpec International Ltd., 2008.
- Bajpai, U., Kumar, M., Shukla, M., Prakash, A., Srivastava, G.P., 2001. Nature and composition of pyrite framboids and organic substrate from degraded leaf cuticles of Late Tertiary sediments, Mahuadanr Valley, Palamu, Bihar. *Current science* 81(1), 102-106.
- Bethke, C.M., 2008. *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge University Press, New York, second edition, 543p.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand Geoanal. Res.* 25, 187-198.
- Chapelle, F.H., Lovley, D.R., 1992. Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: A mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water. *Ground Water* 30(1), 29-36.

Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., Sutley, S.J., 2007. USGS digital spectral library splib06a: U.S. Geological Survey, Digital data series 231.

Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences and uses. WILEY-VCH ed., 664pp.

Cudahy, T., Ramanaidou, E.R., 1992. Relationships between spectral properties and ferric oxides, CSIRO/AMIRA Project P243: Wembley, Australia, CSIRO Division of Exploration Geoscience Report 244R, 68 p.

Cudahy, T., Ramanaidou, E.R., 1997. Measurement of the hematite:goethite ratio using field visible and near-infrared reflectance spectrometry in channel iron deposits, Western Australia: Australian Journal of Earth Sciences 44, 411-420.

Folk, R.F., 2005. Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: textural evidence. J. Earth Syst. Sci. 1140(3), 369-374.

Goldhaber, H.B., Reynolds, R.L., 1977. Geochemical and mineralogical studies of a South Texas roll-front uranium deposit, U.S. Geological Survey, open-file report 77-821, 37p.

Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.F.T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A., 2009. Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures, J. Appl. Cryst. 42, 726-729.

Haest, M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S., 2012a. Quantitative Mineralogy from infrared spectroscopic data. I. Validation of mineral abundance and composition scripts at the Rocklea Channel iron deposit in Western Australia. Economic Geology 107:209-228.

Haest, M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S., 2012b. Quantitative Mineralogy from infrared spectroscopic data. II. Three-dimensional mineralogical characterization of the Rocklea Channel iron deposit, Western Australia. Economic Geology 107, 229-249.

Harshman, E.N., 1974. Distribution of elements in some roll-type uranium deposits, in formation of uranium ore deposits: Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 169-183.

Harshman, E.N., Adams, S.S., 1981. Geology and recognition criteria for roll-type uranium deposits in continental sandstones Grand Junction, Colorado. Bendix Field Engineering Corporation, GJBX-1 (81), 185p.

Hunt, G.R., Ashley, R.P., 1979. Spectra of altered rocks in the visible and near-infrared. *Econ Geol.* 74, 1613-1629.

Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1970. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Modern Geology* 1, 283-300.

Hunt, G.R., Salisbury, J.W., Lenhoff, C. J., 1971. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. *Modern Geology* 2, 195-205

Hunt G.R., Salisbury J.W., Lenhoff, C. J., 1973. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: VI. Additional silicates. *Modern Geology* 4, 85-106

IAEA, International Atomic Energy Agency, 2014. Uranium 2014: Resources, Production and Demand, Paris, 508pp.

Johnson, C.L., 2004. Polyphase evolution of the East Gobi basin: sedimentary and structural records of Mesozoic-Cenozoic intraplate deformation in Mongolia. *Basin Research* 16, 79-99.

Le Goux, F., Banzragch, T.O., Delaunay, A., Nyamdorj, B.I., Jaques, E., Korshunov, A., Parize, O., Brouand, M., 2015. The major Gobi uranium deposits, upper cretaceous east Gobi basin, Mongolia: Geodynamical and mineralogical key parameters of uranium ore geology. *Proceeding of the 13th Biennial SGA Meeting*, 14-27 August 2015, Nancy France.

Machel, H.G., 1989. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. *Carbonates and Evaporites* 4(2), 137-161.

Meunier, J.D., Sellier, E., Pagel, M., 1990. Radiation-damage rims in quartz from uranium-bearing sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology* 60, 53-58.

Meunier, J.D., Trouiller, A., Brulhet, J., Pagel, M., 1989. Uranium and organic matter in a paleodeltaic environment: the Coutras deposit (Gironde, France). *Economic Geology* 84, 1541-156.

Min, M., Xu, H., Chen, J., Fayek, M., 2005. Evidence of uranium biomineraliation in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, Northwestern China. *Ore Geol. Rev.* 26, 198-206.

Morris, R.V., Lauer, H.V., Lawson, C.A., Gibson, E.K., Nace, G.A., Stewart, C., 1985. Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH) and lepidocrocite (γ -FeOOH). *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 90, 3126-3144.

Owen, M.R., 1988. Radiation-damage halos in quartz. *Geology* 16, 529-532.

Prost, G.L., 2004. Tectonics and hydrocarbon systems of the East Gobi basin, Mongolia. *AAPG Bulletin* 88(4), 483-513

Reynolds, R.L., Goldhaber, M.B., 1978. Origin of a South Texas Roll-type Uranium Deposit: I. Alteration of Iron-Titanium Oxide Minerals. *Economic Geology* 73, 1677-1689.

Scheinost, A.C., Chavernas, A., Barron, V., Torrent, J., 1998. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe Oxide minerals in soils. *Clays and Clay Minerals* 5, 528-536.

Schmitt, J.M., 2012. Compte-rendu de mission à COGEGOB (Mongolie) Fonctionnement hydrogéologique et hydrochimique du K2Ss2 à Zoovch Ovoo. Rapport interne Areva Mines BGM/DGS CR 12/015.

Schwertmann, U., Fischer, W.R., Papendorf, H., 1968. The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., Adelaide, Australia* 1, 645-655.

Schwertmann, U., Cambier, P., Murad, E., 1985. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays clay Min.* 33 369-378.

Sherman, D.M., 1984. Reassignment of the iron (III) absorption bands in the spectra of Mars (abstract), in *Lunar and Planetary Science XV*, pp. 764-765, Lunar and Planetary Institute, Houston, 1984.

Sherman, D.M., Waite, T.D., 1985. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *Am. Mineral*, 70 1262-1269.

Sherman, D.M., Burns, R.G., Burns, V.M., 1982. Spectral characteristics of the iron oxides with applications to the Martian bright region mineralogy. *J. Geophys. Res.* 87, 10169-10180

Singer, R.B., 1982. Spectral evidence for the mineralogy of high albedo soils and dust on Mars. *J. Geophys. Res.* 87, 10159-10168.

White, W.B., Keester, K.L., 1966. Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates. *The American mineralogist* 51, 774-791.

Annex 1

Table 1: Table of methods used and samples for this study

drill holes_samples	infrared	whole rock chemistry	optical and SEM microscopy	DRX phyllo	heavy minerals (DRX and counting)	fission tracks mapping
1_1	X					
1_2	X		X			
1_3	X		X			
1_4	X		X			
1_5	X		X			
1_6	X					
1_7	X	X		X		
1_8	X	X		X		
1_9	X	X	X	X		
1_10	X	X	X	X	X	X
1_11	X	X		X		
1_12	X	X	X	X		
1_13	X	X	X	X	X	
1_14	X					
1_15	X					
2_1	X	X	X	X		
2_2	X	X	X	X		
2_3	X	X	X	X		
2_4	X					
2_5	X					
2_6	X					
2_7	X	X		X		
2_8	X	X		X		
2_9	X	X		X		
2_10	X	X	X	X		
2_11A	X	X		X		
2_11B	X	X		X		
3_1	X		X			
3_2	X					
3_3	X		X			
3_4	X		X			
3_5	X		X			
3_6	X					
3_7	X	X	X	X		
3_8	X		X			
3_9	X					
3_10	X					
3_11	X					
4_62A	X	X	X	X		
4_62B	X	X	X	X		
4_63	X	X	X	X		
4_64	X	X	X	X		
4_65	X	X		X		
4_66	X	X	X	X		
4_67	X	X	X	X		
4_68	X	X	X	X		
4_69	X	X	X	X		
4_70A	X	X	X	X		
4_70B	X	X	X	X		
4_71	X	X	X	X		X
4_72	X	X	X	X		

4_73	X	X	X	X		X
4_74	X	X		X		
4_75	X	X		X		
4_76A	X	X		X		
4_76B	X	X		X		
4_76C	X	X		X		
4_76D	X	X				
4_77A	X	X	X	X		
4_77B	X	X	X	X		
4_78	X	X		X		
4_79	X	X		X		
5_1	X					
5_2	X					
5_3	X		X			
5_4	X		X			
5_5	X		X			
5_6	X		X			
5_7	X		X			
5_8	X					
5_9	X					
5_10	X					
5_11	X		X			
6_1	X					
6_2	X		X			
6_3	X		X			
6_4	X		X			
6_5	X					
6_6	X		X			
6_7	X					
6_8	X		X			
6_9	X					
7_3	X	X	X	X		
7_4	X	X		X		
7_5	X	X	X	X		
7_6	X	X	X	X		X
7_7	X	X	X	X		X
7_8	X		X			
7_9	X					
7_10	X	X	X	X		
7_11	X	X	X	X		X
7_12	X	X	X	X		
8_1	X					
8_2	X					
8_3	X	X	X	X		X
8_4	X		X			
8_5	X		X			
8_6	X		X			
8_7	X		X			
8_8	X					
8_9	X		X			
8_10	X		X			
8_11	X					
8_12	X		X			
8_13	X					
8_14	X					
8_15	X					
9_33	X	X	X	X		

9_34	X					
9_35	X	X			X	
9_36	X					
9_37	X					
9_38	X	X	X	X	X	
9_39	X	X			X	X
9_40	X	X	X	X	X	
9_41	X					
9_42	X					
9_43	X	X	X			
9_44	X	X			X	
9_45	X					
9_46	X	X	X	X	X	X
9_47	X					
9_48	X	X	X	X	X	
9_49	X	X			X	
9_50	X					
9_51	X				X	
9_52	X	X	X	X	X	
10_37	X					
10_38	X					
10_39	X	X			X	
10_40	X					
10_41	X	X			X	
10_42	X	X	X	X	X	X
10_43	X					
10_44	X	X	X	X	X	
10_45	X	X			X	
10_46	X		X			
10_47	X					
10_48	X	X	X	X	X	
10_49	X					
10_50	X	X	X	X	X	
10_51	X					
10_52	X	X			X	
10_53	X					
10_54	X					
10_55	X		X	X		
10_56	X	X	X		X	
10_57	X	X			X	X
10_58	X					
11_1	X					
11_2	X					
11_3	X					
11_4	X					
11_5	X					
11_6	X					
11_7	X					
11_8	X		X			
11_9	X					
11_10	X					
11_11	X					
11_12	X		X			
11_13	X					
11_14	X					
11_15	X					
11_16	X					

11_17	X					
11_18	X					
11_19	X					
11_20	X					
11_21	X					
11_22	X					
11_23	X					
11_24	X					
11_25	X					
11_26	X					
11_27	X					
11_28	X		X			
11_29	X					
11_30	X					
11_31	X					
11_32	X					
11_33	X		X			
11_34	X					
12_1	X					
12_2	X					
12_3	X					
12_4	X					
12_5	X					
12_6	X					
12_7	X					
12_8	X					
12_9	X					
12_10	X					
12_11	X					
12_12	X					
12_13	X					
12_14	X		X			
12_15	X					
12_16	X					
12_17	X					
12_18	X					
12_19	X					
12_20	X					
12_21	X					
12_22	X					
12_23	X					
12_24	X					
12_25	X					
12_26	X					
12_27	X		X			
12_28	X					
12_29	X		X			
12_30	X					
12_31	X					
12_32	X					
13_1	X		X			
13_2	X					
13_3	X					
13_4	X					
13_5	X					
13_6	X					
13_7	X					

13_8	X		X			
13_9	X					
13_10	X					
13_11	X		X			
13_12	X					
13_13	X					
13_14	X					
13_15	X					
14_4	X				X	
14_5	X					
14_6	X					
14_7	X					
14_8	X	X	X		X	
14_9	X					
14_10	X		X			
14_11	X					
14_12	X	X			X	X
14_13	X	X	X		X	X
14_14	X					
14_15	X					
14_16	X	X			X	
14_17	X					
14_18	X	X	X		X	X
14_19	X					
14_20	X	X	X		X	
14_21	X					
14_22	X	X	X		X	
14_23	X					
14_24	X	X			X	
15_26						X
15_119					X	
15_127					X	
15_134					X	
16_011					X	
16_016					X	
17_3						X

Annex 2

Supplementary data 1: Representative X-ray diffraction for clay assemblage ($< 2\mu\text{m}$) for 76 samples in Zoovch Ovoo deposit.

drill holes	samples	facies	redox	front zone	% smectite	% illite (10Å)	% kaolinite	% chlorite
1	007	medium to coarse sand	oxidized	near oxidized	96.5	2.6	0.9	
1	008	clay to silt	oxidized	near oxidized	92.1	3.8	2.6	1.5
1	009	clay to silt	oxidized	near oxidized	93.1	4.1	2.8	
1	010	silt to medium sand	oxidized	near oxidized	88.9	5.1	6.0	
1	011	clay to fine sand	oxidized	near oxidized	89.4	6.6	2.4	1.5
1	012	fine to medium sand	oxidized	near oxidized	93.5	3.8	2.6	
1	013	fine to coarse sand	oxidized	near oxidized	90.2	4.4	4.1	1.3
2	001	fine to coarse sand	oxidized	ore	93.5	5.1	1.4	
2	002	silt to fine sand	reduced	ore	95.9	2.3	1.8	
2	003	medium to coarse sand	oxidized	near oxidized	96.1	1.5	2.4	
2	007	clay to silt	oxidized	near oxidized	94.6	3.8	1.1	0.5
2	008	clay to silt	reduced	near oxidized	91.7	5.1	2.2	1.0
2	009	clay	oxidized	near oxidized	77.4	13.6	5.2	3.7
2	010	clay	oxidized	near oxidized	88.1	8.2	2.6	1.2
2	011	clay to silt	oxidized	near oxidized	81.8	11.1	4.6	2.5
3	007	medium to coarse sand	oxidized	near oxidized	88.3	5.2	6.5	
4	062	coarse sand	oxidized	out off deposit	90.3	6.4	3.3	
4	063	fine to medium sand	oxidized	out off deposit	88.7	7.4	3.8	
4	064	clay	oxidized	near reduced	88.9	9.3	1.2	0.7
4	065	clay	oxidized	near reduced	91.5	5.2	2.3	1.0
4	066	clay to silt	oxidized	near reduced	96.5	2.3	1.2	
4	067	silt to fine sand	reduced	near reduced	89.3	4.9	3.7	2.0
4	068	fine to coarse sand	reduced	near reduced	95.7	2.5	1.7	
4	069	clay	reduced	near reduced	91.2	4.5	4.3	
4	070	fine sand	reduced	near reduced	86.5	5.9	7.7	
4	071	medium to coarse sand	reduced	near reduced	89.2	4.5	6.2	

4	072	fine sand	reduced	ore	93.6	2.7	3.6	
4	073	medium sand	oxidized	ore	89.2	5.4	3.7	1.8
4	074	clay to silt	reduced	near oxidized	88.7	8.0	2.0	1.3
4	075	clay to silt	oxidized	near oxidized	89.9	5.1	3.0	2.1
4	076A	medium sand	reduced	near oxidized	90.4	5.3	2.2	2.2
4	076B	clay to silt	oxidized	near oxidized	89.2	5.4	3.2	2.2
4	076C	clay	oxidized	near oxidized	91.9	4.1	2.3	1.7
4	077	fine sand	oxidized	near oxidized	72.8	9.9	17.3	
4	078	clay	reduced	near oxidized	81.4	13.0	2.6	3.0
4	079	clay	oxidized	near oxidized	16.0	65.3	2.6	16.2
7	003	fine sand	reduced	near reduced	89.9	5.6	4.5	
7	004	fine sand	reduced	near reduced	95.9	2.8	1.2	
7	005	clay to fine sand	reduced	near reduced	90.5	3.7	5.8	
7	006	fine to coarse sand	reduced	near reduced	86.9	5.3	7.7	
7	007	fine sand	reduced	near reduced	86.6	9.6	3.8	
7	010	fine sand	reduced	ore	84.9	7.7	5.0	2.5
7	011	clay to silt	reduced	ore	79.3	14.7	6.1	
7	012	medium sand	reduced	ore	79.2	16.0	2.6	2.2
8	003	fine to medium sand	reduced	near reduced	86.5	3.7	9.8	
9	33	medium to coarse sand	oxidized	far oxidized	97.5	1.2	1.2	
9	35	fine to medium sand	oxidized	far oxidized	97.1	1.4	1.4	
9	38	fine sand	oxidized	far oxidized	96.7	1.7	1.6	
9	39	fine sand	oxidized	far oxidized	97.5	0.8	1.7	
9	40	medium sand	oxidized	far oxidized	98.2	0.9	0.9	
9	44	fine sand	oxidized	far oxidized	97.6	1.3	1.1	
9	46	fine sand	oxidized	far oxidized	97.4	1.1	1.4	
9	48	medium sand	oxidized	far oxidized	97.6	1.5	0.9	
9	49	fine sand	oxidized	far oxidized	97.9	1.3	0.8	
9	51	medium to coarse sand	oxidized	far oxidized	98.6	1.0	0.3	

9	52	fine sand	oxidized	far oxidized	98.4	1.3	0.4
9	53	debris flow (30% sand, 50% clay and 20% silt)	oxidized	far oxidized	90.5	8.3	1.2
10	39	medium sand	oxidized	medium oxidized	98.5	0.7	0.8
10	41	medium to coarse sand	oxidized	medium oxidized	98.3	1.1	0.6
10	42	medium to coarse sand	oxidized	medium oxidized	98.2	0.8	1.0
10	44	medium sand	oxidized	medium oxidized	97.7	1.3	1.0
10	45	fine sand	oxidized	medium oxidized	97.3	1.4	1.4
10	48	fine to medium sand	oxidized	medium oxidized	98.4	0.8	0.8
10	50	medium sand	oxidized	medium oxidized	97.7	1.4	0.9
10	52	medium to coarse sand	oxidized	medium oxidized	97.5	1.5	0.9
10	56	coarse sand	oxidized	medium oxidized	97.6	1.5	0.9
10	57	fine to medium sand	oxidized	medium oxidized	98.8	0.6	0.6
14	4	clay	oxidized	far reduced	97.5	1.5	1.1
14	8	fine sand	oxidized	far reduced	97.9	1.3	0.8
14	12	fine sand	reduced	far reduced	96.5	1.8	1.7
14	13	fine sand	reduced	far reduced	96.2	1.8	2.0
14	16	medium to coarse sand	reduced	far reduced	97.4	1.4	1.2
14	18	fine sand	reduced	far reduced	97.8	1.2	1.0
14	20	fine sand	reduced	far reduced	97.6	1.1	1.3
14	22	fine to coarse sand	reduced	far reduced	97.9	0.0	2.1
14	24	fine to medium sand	reduced	far reduced	97.9	1.1	1.0

Annex 3

Supplementary data 2: Chemical composition of whole rock in the Zoovch Ovoo deposit (Mongolia), for the redox: OsO: very oxidized; O: oxidized; O&R: oxidized and reduced; R: reduced and RsR: very reduced. n.a. not analyzed.

drill holes_samples	7_11	7_12	2_1	2_2	4_73	7_10	3_7	2_7	2_8	2_9
redox	RsR	R	O	R	O	R	O&R	O&R	OsO	O&R
	silt	sand								
litho	and	and	sand	sand	sand	sand	sand	clay	silt	clay
	clay	clay							and	
									clay	
SiO ₂ (%)	60.64	59.85	79.73	77.13	75.67	83.51	82.60	69.98	70.80	63.00
Al ₂ O ₃ (%)	15.95	15.90	9.65	11.38	11.51	8.12	8.28	12.55	12.86	15.46
Fe ₂ O ₃ (%)	2.28	3.83	1.01	0.81	1.44	0.58	0.64	3.08	2.91	5.62
FeO (%)	1.66	1.06	0.25	0.37	0.42	0.19	0.16	0.14	0.12	0.23
MnO (%)	0.03	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.08
MgO (%)	1.62	2.90	0.37	0.36	0.56	0.26	0.18	1.26	1.13	2.41
CaO (%)	0.91	0.79	0.34	0.55	0.49	0.24	0.27	0.66	0.57	0.50
Na ₂ O (%)	1.91	1.03	1.79	2.48	2.06	1.75	1.74	2.01	2.01	1.65
K ₂ O (%)	2.57	2.99	3.15	3.58	3.37	3.12	3.33	2.56	2.70	2.76
P ₂ O ₅ (%)	0.27	0.21	0.06	0.10	0.08	0.05	0.06	0.11	0.07	0.10
TiO ₂ (%)	1.09	0.76	0.28	0.41	0.47	0.16	0.12	0.59	0.57	0.79
L.O.I. (%)	10.16	9.77	2.59	2.03	3.64	1.48	1.24	6.53	5.84	7.06
C _{org} (%)	0.97	0.03	0.18	0.04	0.12	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
S _{total} (%)	0.21	0.12	0.03	0.06	0.11	0.04	0.03	0	0	0.01
As (ppm)	22.38	6.33	8.374	7.81	17.18	9.363	21.86	3.979	3.602	24.03
Mo (ppm)	5.917	1.643	0.814	0.968	0.989	0	0.597	0.689	0.574	0.867
Th (ppm)	17.22	14.25	6.999	8.153	9.386	6.158	4.652	13.61	11.76	13.2
U (ppm)	3506	752	31.17	384.2	53.84	61.16	39.47	3.432	1.885	2.167
V (ppm)	84.39	89	24.14	28.3	35.81	16.73	14.57	43.19	40.28	80.53
Zr (ppm)	305	198.6	135.7	228.1	245.2	92.36	68.68	372	260.8	222.3

drill holes_samples	2_10	2_11A	2_11B	4_65	4_66	4_69	4_74	4_75	4_76B	4_76C
redox	O&R	O&R	R	OsO	O&R	RsR	O&R	O&R	O&R	R
litho	clay	clay	silt	clay	silt and clay	silt and clay	silt and clay	silt and clay	silt and clay	silt
SiO ₂ (%)	60.36	66.41	71.03	58.13	64.47	67.33	64.07	66.64	66.68	71.26
Al ₂ O ₃ (%)	15.94	13.72	12.97	15.23	13.74	14.04	13.19	13.62	13.91	13.56
Fe ₂ O ₃ (%)	5.98	5.11	2.48	7.43	5.38	2.85	4.13	4.27	3.06	1.59
FeO (%)	0.25	0.34	0.55	0.37	0.23	0.5	0.5	0.29	0.23	0.18
MnO (%)	0.09	0.06	0.04	0.04	0.06	0.03	0.17	0.03	0.03	0.02
MgO (%)	2.48	2.00	1.70	1.83	1.19	0.97	1.89	1.24	1.26	0.76
CaO (%)	0.87	0.47	0.46	0.82	0.80	0.88	1.62	0.78	0.97	0.84
Na ₂ O (%)	1.54	2.00	2.23	0.97	2.02	2.52	1.53	2.03	2.34	3.05
K ₂ O (%)	2.83	2.52	2.50	2.57	2.82	3.15	2.49	2.77	2.79	3.22
P ₂ O ₅ (%)	0.31	0.11	0.11	0.17	0.19	0.19	0.15	0.17	0.27	0.17
TiO ₂ (%)	0.76	0.80	0.80	0.84	0.81	0.83	0.82	0.84	0.86	0.92
L.O.I. (%)	8.01	5.58	4.67	11.40	7.11	5.69	8.61	6.58	6.56	3.55
C _{org} (%)	0.03	0	0	0.07	0.04	0.1	0.02	0.04	0.03	0.01
S _{total} (%)	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.06	0.03	0.03	0.03	0.02
As (ppm)	17.36	10.08	1.645	8.007	14.17	8.417	2.94	3.415	3.417	1.787
Mo (ppm)	0.858	0.8	0	3.153	2.925	0.755	1.023	1.313	1.068	0.796
Th (ppm)	14.29	12.76	12.08	15.1	11.6	10.99	13.24	15.5	12.93	11.16
U (ppm)	2.214	2.172	8.305	12.92	10.71	11.37	11.76	12.47	23.28	22.08
V (ppm)	81.17	79.5	815.9	80.57	52.32	59.18	65.65	66.1	69.29	50.14
Zr (ppm)	201.7	249	270.9	207.6	315	335.7	303.7	504.9	371.9	478

drill holes_samples	4_76D	4_77B	4_78	4_79	1_8	4_67	1_7	1_9	1_11	7_5
redox	O&R	O&R	R	O&R	O&R	R	O&R	O	OsO	R
litho	sand and clay	sand	clay	clay	silt and clay	sand	silt and clay	sand, silt and clay	silt and clay	sand
SiO ₂ (%)	68.44	75.54	62.95	56.93	61.16	68.97	68.70	63.59	65.11	79.13
Al ₂ O ₃ (%)	13.97	11.82	15.64	15.54	15.26	14.26	12.39	14.46	13.15	10.86
Fe ₂ O ₃ (%)	2.37	1.09	3.75	6.19	4.36	1.35	5.48	4.93	6.68	0.38
FeO (%)	0.22	0.22	0.84	0.75	0.47	0.79	0.11	0.2	0.24	0.26
MnO (%)	0.03	0.01	0.04	0.13	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01
MgO (%)	1.06	0.61	2.58	3.08	1.66	0.82	0.99	1.42	1.17	0.16
CaO (%)	0.86	0.53	0.55	1.62	1.14	0.75	0.61	0.78	0.70	0.48
Na ₂ O (%)	2.69	2.34	1.33	1.14	1.61	2.73	1.80	1.75	2.05	2.54
K ₂ O (%)	3.08	3.52	2.95	2.93	2.44	3.70	2.69	2.64	2.90	4.17
P ₂ O ₅ (%)	0.19	0.06	0.12	0.17	0.36	0.11	0.11	0.18	0.13	0.05
TiO ₂ (%)	0.83	0.42	0.79	0.75	1.09	0.60	0.67	0.92	0.81	0.20
L.O.I. (%)	5.15	3.50	8.66	10.02	9.88	4.85	5.57	8.67	6.47	1.09
C _{org} (%)	0.02	0.3	0.02	0.02	0.05	0.51	0.02	0.04	0.04	0
S _{total} (%)	0.01	0	0	0.01	0.06	0.02	0	0	0	0.12
As (ppm)	2.718	1.336	1.745	9.793	6.526	1.834	11.93	4.721	6.727	11.1
Mo (ppm)	0.834	0	0.746	1.733	0.995	0.9	2.567	1.865	3.008	0.655
Th (ppm)	11.33	7.697	14.53	13.77	13.39	8.69	12.97	12.99	19.13	4.403
U (ppm)	24.02	41.06	146.9	8.57	28.29	26.27	23.2	15.6	7.31	15.8
V (ppm)	56.57	111.9	101.5	97.91	94.03	51.51	89.79	74.43	98.1	11.57
Zr (ppm)	352.6	166.5	245.6	212.4	284.5	210	351.7	293.1	709.7	103.9

drill holes_samples	2_3	4_62A	4_62B	4_63	4_64	4_68	4_70A	4_70B	4_71	4_72
redox	O	OsO	OsO	OsO	O&R	R	R	RsR	R	R
litho	sand	sand	sand	sand	silt and clay	sand	sand	sand and MO	sand	sand
SiO ₂ (%)	83.03	83.26	83.18	82.22	65.84	84.09	79.13	62.03	84.81	81.96
Al ₂ O ₃ (%)	9.19	8.57	8.53	8.92	14.58	8.67	11.15	15.90	8.17	10.13
Fe ₂ O ₃ (%)	0.49	0.69	0.70	0.73	4.76	0.41	0.43	3.37	0.34	0.42
FeO (%)	0.05	0.07	0.06	0	0.17	0.14	0.17	1.4	0.19	0.16
MnO (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01
MgO (%)	0.15	0.17	0.16	0.17	1.05	0.15	0.15	1.56	0.13	0.16
CaO (%)	0.34	0.27	0.26	0.31	0.83	0.30	0.53	0.89	0.27	0.40
Na ₂ O (%)	2.09	1.84	1.84	1.95	2.06	1.97	2.63	1.57	1.85	2.25
K ₂ O (%)	3.71	3.42	3.40	3.44	2.76	3.45	4.26	2.68	3.41	4.03
P ₂ O ₅ (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.23	0.05	0.05	0.22	0.05	0.05
TiO ₂ (%)	0.13	0.12	0.12	0.13	1.04	0.14	0.30	1.06	0.12	0.15
L.O.I. (%)	0.90	0.99	1.02	1.19	7.00	0.83	0.80	9.99	0.70	1.13
C _{org} (%)	0	0	0	0	0.04	0	0	0.5	0	0
S _{total} (%)	0.01	0	0.01	0	0	0.02	0.03	0.38	0.03	0.03
As (ppm)	1.165	1.971	1.686	1.307	6.85	2.531	3.208	57.01	5.41	3.408
Mo (ppm)	0.534	0.571	0.509	0.612	1.832	0.785	0.757	1.354	1.048	0.822
Th (ppm)	4.071	4.309	4.403	4.147	13.63	4.467	5.029	18.43	4.188	4.433
U (ppm)	11.16	1.857	1.741	2.358	16.87	11.34	16.75	25.16	65.93	64.23
V (ppm)	10.71	10.68	11.14	10.75	76.27	11.17	11.86	82.74	8.613	10.43
Zr (ppm)	63.27	62.34	67.93	80.4	384.3	77.83	193.4	406.8	78.59	85.33

drill holes_samples	4_76A	4_77A	8_3	1_10	1_12	1_13	7_3	7_4	7_6	7_7
redox	R	O	R	OsO	O	O	R	R	R	R
litho	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand
SiO ₂ (%)	84.49	83.55	78.96	73.60	76.52	82.11	74.64	76.33	80.35	72.54
Al ₂ O ₃ (%)	8.54	9.60	11.61	13.15	11.85	9.45	12.86	12.31	9.64	13.67
Fe ₂ O ₃ (%)	0.46	0.42	0.55	1.98	1.33	0.63	1.16	0.93	0.87	1.23
FeO (%)	0.08	0.06	0.3	0.14	0.08	0	0.24	0.31	0.49	0.71
MnO (%)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04
MgO (%)	0.20	0.15	0.23	0.52	0.52	0.19	0.55	0.39	0.37	0.62
CaO (%)	0.35	0.37	0.59	0.76	0.57	0.38	0.61	0.63	0.38	0.73
Na ₂ O (%)	1.93	2.26	2.70	3.02	2.55	2.14	2.64	2.74	1.85	2.78
K ₂ O (%)	3.42	3.79	3.84	3.60	3.67	3.74	3.44	3.78	3.23	3.70
P ₂ O ₅ (%)	0.05	0.05	0.08	0.12	0.08	0.05	0.09	0.08	0.08	0.13
TiO ₂ (%)	0.16	0.16	0.48	0.64	0.30	0.13	0.68	0.48	0.31	0.62
L.O.I. (%)	0.90	0.76	1.43	2.91	2.55	1.06	3.15	2.24	2.37	3.60
C _{org} (%)	0	0.01	0.01	0	0	0	0.03	0.02	0.07	0.15
S _{total} (%)	0	0	0.04	0.01	0	0	0.01	0.06	0.22	0.1
As (ppm)	1.472	1.319	4.373	4.514	2.582	1.548	1.532	2.099	23.14	3.95
Mo (ppm)	0.532	0	0.643	0.891	0.575	0	0.787	0.792	1.254	1.067
Th (ppm)	4.897	4.736	7.775	10.3	6.748	4.45	12.28	7.377	7.864	9.369
U (ppm)	9.475	10.75	23.32	6.459	2.898	1.846	10.93	17.28	48.61	91.18
V (ppm)	12.57	12.36	21.38	52	21.32	11.58	39.31	24.05	22.72	42.97
Zr (ppm)	89.85	108	258	396.5	154.5	102.8	491.5	306.4	156.2	296.5

drill holes_samples	10_39	10_41	10_42	10_44	10_45	10_48	10_50	10_52	10_56	10_57
redox	O	OsO	O	O	O	OsO	O	OsO	OsO	O
litho	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand
SiO ₂ (%)	81.78	81.23	83.08	82.21	78.22	81.31	84.19	82.74	84.31	78.86
Al ₂ O ₃ (%)	9.54	9.31	8.64	8.90	11.20	9.28	7.99	8.61	7.61	10.50
Fe ₂ O ₃ (%)	0.53	0.93	0.68	0.52	0.51	0.68	0.51	0.64	0.78	0.83
FeO (%)	0	0.07	0	0.05	0.08	0.05	0	0.07	0.07	0.08
MnO (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
MgO (%)	0.16	0.22	0.17	0.14	0.17	0.17	0.13	0.20	0.17	0.22
CaO (%)	0.34	0.37	0.27	0.32	0.52	0.30	0.23	0.26	0.21	0.47
Na ₂ O (%)	2.20	1.95	1.88	2.03	2.71	2.00	1.75	1.86	1.66	2.51
K ₂ O (%)	3.64	3.40	3.36	3.50	3.90	3.65	3.27	3.20	3.05	3.63
P ₂ O ₅ (%)	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.00	0.04	0.04	0.05
TiO ₂ (%)	0.14	0.28	0.10	0.13	0.32	0.15	0.09	0.16	0.11	0.29
L.O.I. (%)	1.06	1.49	1.18	0.84	1.12	1.12	0.77	1.25	0.84	1.18
C _{org} (%)	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0
S _{total} (%)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
As (ppm)	0	1.612	2.266	1.973	0	3.027	1.862	1.757	4.827	3.47
Mo (ppm)	0	0	0	0	0	0.537	0	0	0.74	0.663
Th (ppm)	4.453	7.346	4.482	4.264	9.381	4.785	4.121	6.179	5.105	9.712
U (ppm)	4.665	2.988	2.49	2.369	7.282	3.606	4.281	5.484	3.554	4.705
V (ppm)	20.16	18.14	11.49	10.58	13.57	12.1	8.765	15.11	12.45	15.91
Zr (ppm)	80.67	202.9	69.73	76.93	248.8	78.25	58.96	104.7	75.25	319.5

drill holes_samples	9_33	9_35	9_38	9_39	9_40	9_43	9_44	9_46	9_48	9_49
redox	OsO	O&R	OsO	O	OsO	O	OsO	OsO	OsO	O
litho	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand
SiO ₂ (%)	84.44	84.91	80.81	80.67	81.89	77.60	81.84	77.83	82.64	82.08
Al ₂ O ₃ (%)	7.62	7.78	9.68	9.67	8.71	11.57	8.72	10.96	8.49	8.73
Fe ₂ O ₃ (%)	0.56	0.36	0.68	0.44	0.63	0.56	0.84	1.18	0.62	0.51
FeO (%)	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.05	0.1	0.05	0.06	0
MnO (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO (%)	0.16	0.15	0.17	0.16	0.22	0.21	0.27	0.26	0.18	0.16
CaO (%)	0.36	0.36	0.58	0.59	0.40	0.74	0.34	0.62	0.55	0.48
Na ₂ O (%)	1.72	1.78	2.21	2.22	1.89	2.72	1.99	2.49	1.87	2.00
K ₂ O (%)	3.05	3.12	3.77	3.78	3.43	4.22	2.95	3.93	3.46	3.54
P ₂ O ₅ (%)	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.04	0.00
TiO ₂ (%)	0.11	0.10	0.13	0.14	0.13	0.13	0.21	0.20	0.13	0.15
L.O.I. (%)	0.90	0.79	1.22	1.00	1.13	1.43	1.30	1.53	1.16	1.04
C _{org} (%)	0.02	0	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0
S _{total} (%)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
As (ppm)	4.434	0	6.806	2.19	4.687	2.925	6.395	7.672	2.749	0
Mo (ppm)	0.532	0	0.726	0	0.602	0	0.719	0.81	0	0.948
Th (ppm)	4.543	4.139	4.544	4.57	5.111	4.474	7.253	4.683	4.735	5.252
U (ppm)	1.313	1.437	2.065	1.654	2.121	2.027	3.041	1.612	1.446	2.338
V (ppm)	11.06	9.526	14.45	10.39	13.73	11.49	18.45	20.02	12.87	16.71
Zr (ppm)	70.62	59.07	66.38	81.76	83.35	77.52	142.8	97.24	85.57	97.42

drill holes_samples	9_52	14_8	14_12	14_13	14_16	14_18	14_20	14_22	14_24
redox	O	O	R	R	R	R	R	R	R
litho	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand	sand
SiO ₂ (%)	81.11	77.62	76.46	78.14	80.65	79.71	76.84	83.47	85.00
Al ₂ O ₃ (%)	8.45	11.19	12.14	11.23	9.09	10.59	11.68	8.74	7.51
Fe ₂ O ₃ (%)	0.68	0.72	0.91	0.45	0.50	0.32	0.48	0.33	0.34
FeO (%)	0	0.1	0.26	0.26	0.48	0.22	0.22	0.2	0.26
MnO (%)	0.02	0.02	0.01	0.03	0.06	0.01	0.04	0.01	0.01
MgO (%)	0.19	0.23	0.34	0.31	0.46	0.15	0.29	0.16	0.18
CaO (%)	1.11	0.53	0.57	0.61	0.68	0.43	0.73	0.27	0.29
Na ₂ O (%)	1.83	2.71	2.90	2.73	2.08	2.50	2.79	2.02	1.78
K ₂ O (%)	3.53	3.87	3.74	3.74	3.07	4.09	4.34	3.50	2.60
P ₂ O ₅ (%)	0.04	0.04	0.06	0.05	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05
TiO ₂ (%)	0.13	0.29	0.31	0.19	0.21	0.16	0.21	0.11	0.18
L.O.I. (%)	1.67	1.34	1.81	1.35	1.86	0.90	1.42	0.89	0.78
C _{org} (%)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04
S _{total} (%)	n.a.	0.01	0.01	0.02	0.07	0.03	0.02	0.03	0.03
As (ppm)	0	0	0	2.829	10.69	2.39	2.285	4.553	4.935
Mo (ppm)	1.006	0	0	0	0.72	0	0	0	0
Th (ppm)	4.691	7.171	8.339	5.067	8.309	4.373	5.246	4.236	4.985
U (ppm)	1.098	1.745	3.542	4.364	7.123	6.707	5.762	6.617	5.885
V (ppm)	15.83	14.46	22.61	17.05	21.49	10.27	13.53	10.44	14.54
Zr (ppm)	99.39	208.8	191.9	90.87	139.4	83.37	118.8	63.3	101.4

Chapitre 2

Diagenetic uranium-rich zircon cement in uranium mineralized Visean sandstone from the Tim Mersoï Basin, Niger

Diagenetic uranium-rich zircon cement in uranium mineralized Visean sandstone from the Tim Mersoï Basin, Niger

Tony Pons¹, Maurice Pagel¹, Anne-Magali Seydoux-Guillaume², Etienne Deloule³, Marc Brouand⁴

¹ Université de Paris-Sud, UMR 8148 GEOPS, Bât 504, 91405 Orsay, France

² GET, UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier, IRD, 14 avenue Édouard Belin, 31400 Toulouse, France

³ CRPG, UMR 7358 CNRS, Université de Lorraine, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

⁴ AREVA Mines, DGS, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La Défense, France

Abstract

For the first time, a zircon cement has been observed in sandstones which have not exceeded the mesogenic diagenetic conditions. This was in the Visean sandstones from the Tim Mersoï Basin in the Ebba deposit, Cominak mine (Niger). In optical microscopy these brown zircons are collomorph, anisotropic, up to 100 microns, and crystallized after the quartz overgrowth on detrital quartz grains. They are sometimes alternating with Zr-bearing pitchblende. Their crystallography was studying using a Transmission Electron Microscope (MET) coupled with Focused Ion Beam (FIB) preparation. The Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns indicate that the cement corresponds to zircon nanocrystals. The chemistry of these nanocrystals of zircon obtained by electron microprobe is consistent with a solid solution between zircon and coffinite as $(\text{Zr,U})\text{SiO}_4$. The isotopic U and Pb determination by SIMS gives very recent concordant dates as recent as $1.7 \text{ Ma} \pm 0.1 \text{ Ma}$ while pitchblende is dated to $110 \pm 16 \text{ Ma}$ by the upper intercept in a Concordia diagram. This discrepancy is explained by uranium gain in the zircon, plated in nanopores. This exceptional crystallization of zircon in the sandstones was possible because there was glass-shards in the sandstone that have been remobilized in the mesogenesis and have released zirconium.

Keywords: diagenetic zircon, uranium, zirconium, U-Pb dating, Cretaceous

1. Introduction

In sedimentary rocks, especially in silico-clastic rocks, zirconium is mainly located in detrital zircon and in zircon inclusions in the detrital major minerals such as quartz or feldspar. Stability, physical and chemical, of zircon grains during diagenesis has long been known and widely used for sediment provenance analysis.

Zirconium could be mobilized in sediments in anchimetamorphism conditions:

- Rasmussen (2005a) identified small zircon outgrowth (~3 microns) on detrital zircon grains, in Paleoproterozoic Mount Barren Group in southwestern Australia which shows possible mobility of zirconium at temperature between 200 to 250°C. These temperatures were derived from the reflectance values of kerogen (R_0) measured by Taylor et al. (2001) indicating a maximum of 200-250°C, and the vitrinite measurements measured by Rasmussen (2005b) with R_{max} ranging from 4.5 to 5.7 ‰.
- Bojanowski et al. (2012) have found authigenic zircons in siderite nodules in the Mississippian shales, Scotland, in which the establishment temperature did not exceed ~270°C, obtained by reflectance measurement of vitrinite with R_{max} value of 4.4‰.

At lower temperatures, authigenic zircon was not recognized because zirconium is not soluble during mesogenesis in zircon-bearing sediments. However, it was shown by Forbes et al. (1984) that in Carboniferous sandstones of Niger, volcanic alkaline fragments are rich in zirconium. Uraninite crystals contain on average 2 to 3 % of ZrO_2 uniformly distributed throughout the crystals, which means that U and Zr were dissolved in the mineralizing fluid. Zirconium is released during leaching of volcanic glasses and precipitated with uranium in uraninite and pitchblende. This observation has been generalized to all uranium deposits whose genesis involves volcanic elements (Pagel, 2009).

In this study, we present a single occurrence of authigenic zircon precipitation in silico-clastic rocks associated with the uranium deposit. Where Forbes et al. (1984) have found high Zr content in pitchblende located in the Guezouman sandstones Carboniferous in Niger. Based on vitrinite reflectance data with (R_0 between 0.66 and 1.41 ‰) the temperature is significantly lower than those proposed by Rasmussen (2005b) and Bojanowski et al. (2012). These zircons were identified by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and by a more detailed imaging by transmission electron microscopy (TEM). The chemical composition was determined

by electron probe analysis and uranium – lead isotopic analyses by Secondary Ion Mass-Spectrometry (SIMS). This study is based on temperature data obtained by Forbes et al. (1988) and Forbes (1989) by measurements of fluid inclusions in minerals of co-genetic zircon and rock-eval on organic matter.

2. Geological setting and sampling

The uranium deposits are located in the northwest of Niger, on the east side of the Tim Mersoï basin, near the city of Arlit. The Tim Mersoï basin is bounded to the north by the Hoggar massif, to the east by the Aïr Mountains, to the west by the In Guezzam ridge and is open to the south to the Iullemeden basin. The basement is Precambrian and the basin is filled by sedimentary formations from Devonian to Cretaceous. The uranium deposits are located at the East of the Arlit fault (figure 1), Uranium deposits have been discovered in the Guezouman formation which mainly consists of sandstones deposited in a fluvio-deltaic environment of Carboniferous age (Valsardieu, 1971), mined underground by Cominak company (figure 1). To the north, the uranium deposits are located in the Tarat formation (Upper Carboniferous), and were mined in open pits by Somaïr company (figure 1).

In the south, the mineralized bodies roughly follow the paleo-channels and syncline. The mineralization occurs as massive pitchblende cementation in sandstones and is tightly controlled by sedimentary structures. Pitchblende accumulations (few centimeters) are located in bottom-set and along basal channels layers (Sanguinetti et al., 1982). The mineralogical paragenesis during uranium mineralization comprises pyrite, marcasite, sphalerite, montroseite, vanafiferous chlorite, corrensite and jordisite. A fluid-inclusion study of sphalerite crystals indicates that temperatures as high as 160°C were reached within the deposit (Forbes et al., 1987; Forbes, 1989). In addition, based on the work of Forbes et al. (1988) on the continental organic matter materials in and around the deposit, the models shows a short thermal event (less than 1 Ma) at high temperatures (180°C). High Zr contents were observed in pitchblende, and Forbes et al. (1984) suggested a volcanic origin for U and Zr. In addition, few euhedral zircon crystals (up to 20 µm) were noted by Forbes (1989) in one quartz overgrowth from a sample located in the Akouta deposit (figure 1).

During the study of iron minerals in mineralized zones of the Ebba deposit (figure 1), two samples containing zircon cement were observed (figure 2). Sample TP013 (figure 2A-B-C) is in the Guezouman, sandstones in district 42 middle (E206/23, 3 m gallery in progress). This sample is located at the base of a channel and has different color: the reduced area is grayish with organic matter and pyrite, the mineralized zone is black with pitchblende cement, a white zone contains calcite cement, the oxidized zone has two color: yellow with a goethitic cement and with a hematitic cement.

Sample TP004 (figure 2D) is also located in the Guezouman sandstones, in district 43 middle east (N55/200, 5m gallery in progress). This sample is located just above a bottom-set, the reduced zone is grayish, the mineralized zone is black and the oxidized zone is red (hematitic cement). These samples are similar to the cocarde facies described by Forbes (1989).

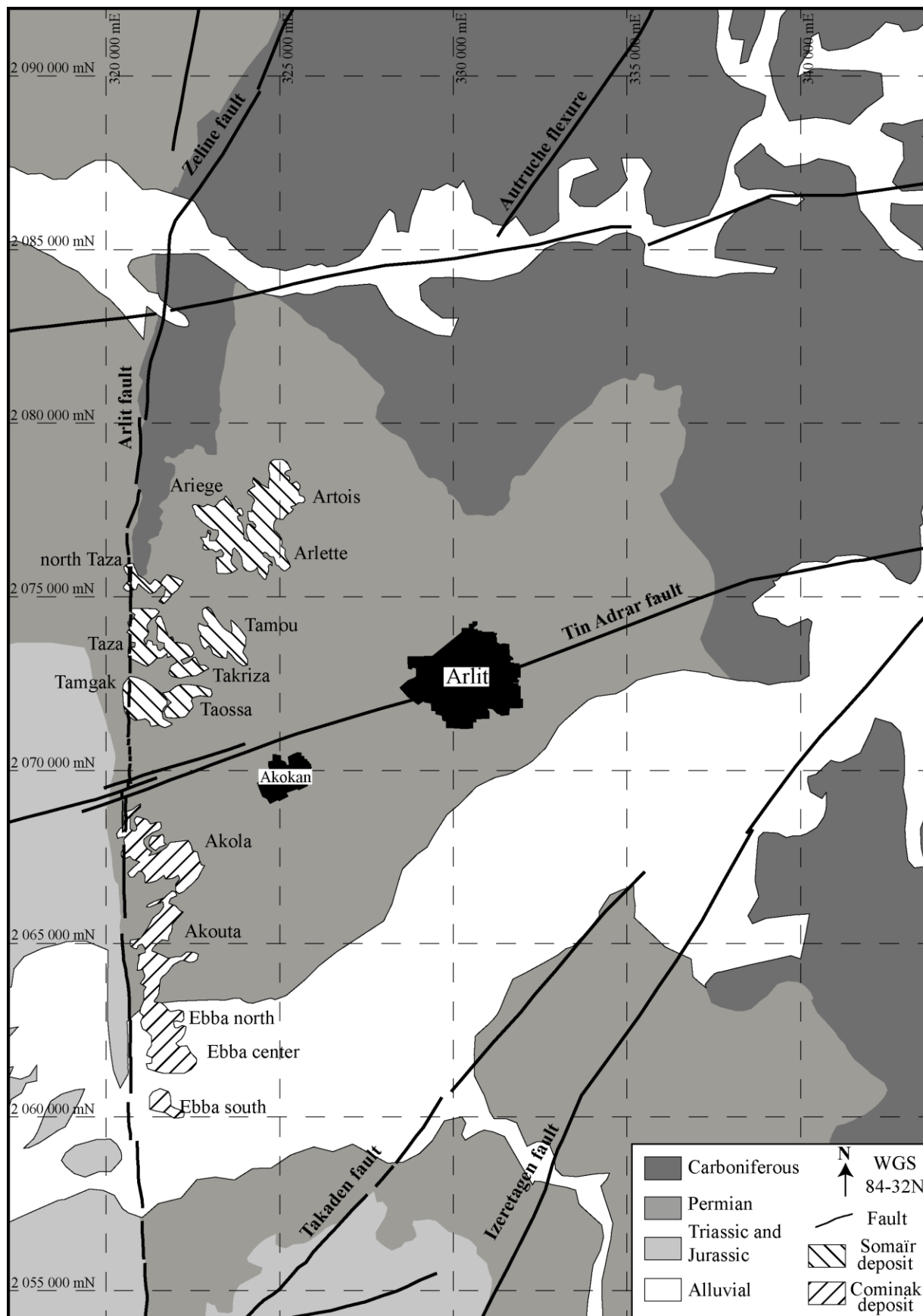


Figure 1: Location of the uranium deposits on a simplified geological map (courtesy of AREVA Niger), the zircon-bearing sandstones have been sampled in the Ebba north zone.

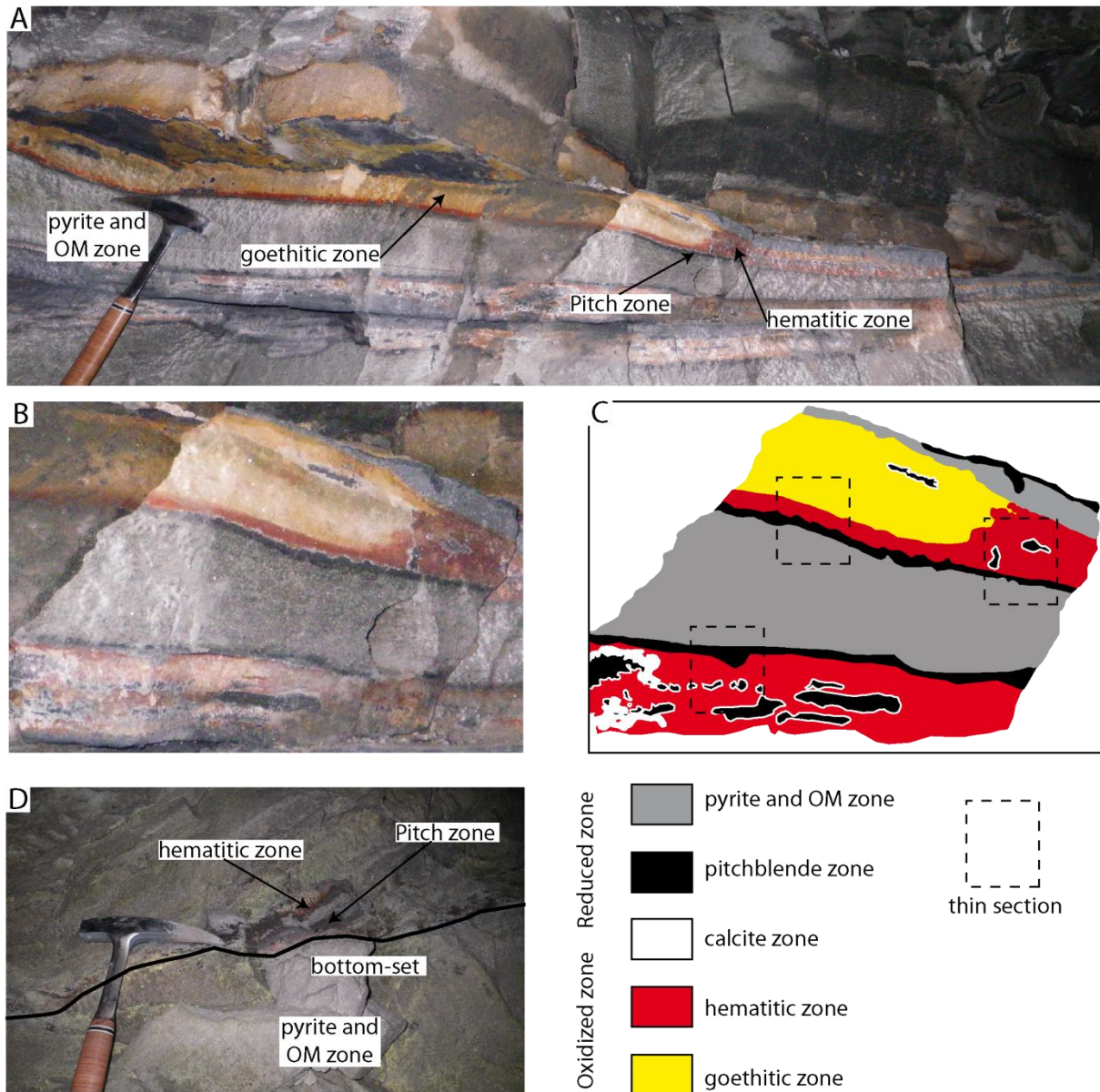


Figure 2: (A) Photograph of sample TP013 in the mine, the uranium mineralization (black) is located at the base of a paleochannel containing gray sandstone. The redox front oxidized area is composed of goethitic (yellow) and hematitic (red) sandstone. (B, C) Photograph of sample TP013 and a simplified description of the sample with the location of the thin plates. (D) Photograph of sample TP004 in the mine, mineralization (black) develops along a bottom-set, the reduced area is gray while the oxidized area is composed of hematitic sandstone (red).

3. Analytical methods

3.1 Optical, Raman and Infra-Red microscopy

Polished thin sections were examined on a Leica polarizing microscope using transmitted and reflected light microscopy, as well as a PHILIPS XL30 scanning electron microscope (SEM) equipped with a backscattered detector (BSE) and an energy dispersive spectrometer (Synergie4 PGT), at the GEOPS laboratory (Orsay, France). The presence of hematite and goethite in the sample were confirmed using a micro-Raman spectrometer (Horaba Jobin Yvon) at Geosystemes laboratory (Lille, France), equipped with an ionized argon laser of 532 nm wavelength. Moreover, infrared spectrometry allows characterizing rock-forming minerals, in particular iron oxides (Hunt et al., 1971). An infrared spectrum was acquired using an ASD TerraSpec® spectrometer. This spectral device measures the radiation reflected by minerals in the wavelength range between 350 and 2500 nm, in three modules, one covering the visible to near-infrared wavelengths (VNIR: 350-1000 nm) and two covering the shortwave-infrared (SWIR: 1000-2500 nm). The spectral resolution is 3 nm between 350 and 1000 nm, 6 nm between 1000 and 1800 nm and 7 nm between 1800 and 2500 nm. Resulting spectra were then interpreted using TSG Core software (The Spectral Geologist) and the USGS spectral library (Clark et al., 2007).

3.2 Quantitative electron microprobe

72 quantitative electron microprobe analyses were performed on authigenic zircon and pitchblende, on polished thin section. Their structural formulas were calculated using 4O for zircon and pitchblende BSE images were performed before analysis to evaluate the homogeneity of zircon crystals.

Concentrations of Na, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Fe, Y, Zr, Ce, Hf, Th and U were determined with a CAMECA SX100 electron probe equipped with 4 wavelength detector spectrometers for quantitative analysis and an electron detector spectrometer Roentec Brüker 1001 SDD for qualitative analysis at UPMC university, Campus Paris, Paris, France. The acceleration voltage and beam current were 15 kV and 100 nA with 2 µm beam spot diameters. Standard, X-rays and crystals

used (in brackets) are: Na on albite (LTAP), $K\alpha$: Al on orthose (LTAP), $K\alpha$: Si on zircon (LTAP), $L\alpha$: Zr on zircon (PET), $K\alpha$: P on apatite (PET), $K\alpha$: K on orthose (PET), $K\alpha$: Ca on diopside (LPET), $K\alpha$: Ti on pyrophanite (LLIF), $K\alpha$: V on vanadinite (LLIF), $K\alpha$: Fe on hematite (LLIF), $L\alpha$: Y on ree3 (LEPT), $L\alpha$: Ce on monazite (LPET), $M\alpha$: Th on monazite (PET), $M\alpha$: Hf on hafnium oxide (LTAP), $M\beta$: Pb on native Pb (PET) et $M\alpha$: U on uraninite (LPET). The counting time by elements, detection limits and standard deviation are given in table 1. Concentrations were estimated by comparing the intensities of the element analyzed with that of the element in the standard, after correction of the background and correction matrix (Pouchou and Pichoir, 1985).

Table 1: Counting time, standard deviation and detection limits for elements analyzed on the CAMECA SX100 electron probe at UPMC University, Camparis, Paris, France.

	couting time	Standard deviation (wt. %)			Detection limit (ppm)		
		Min	Max	Average	Min	Max	Average
Na ₂ O	60	0.006	0.096	0.015	62	95	72
Al ₂ O ₃	30	0.010	0.071	0.024	51	67	59
SiO ₂	20	0.036	0.132	0.089	79	101	96
P ₂ O ₅	70	0.018	0.026	0.023	145	183	167
K ₂ O	20	0.013	0.038	0.017	135	179	156
CaO	20	0.035	0.063	0.051	87	120	101
TiO ₂	20	0.008	0.046	0.013	89	121	103
V ₂ O ₃	80	0.013	0.066	0.027	101	128	113
FeO	80	0.010	0.039	0.015	110	134	121
Y ₂ O ₃	100	0.020	0.046	0.036	205	251	230
ZrO ₂	60	0.162	0.576	0.428	450	749	655
Ce ₂ O ₃	50	0.020	0.086	0.031	191	255	214
HfO ₂	40	0.012	0.144	0.079	106	143	119
PbO	150	0.073	0.936	0.115	846	1026	925
ThO ₂	100	0.060	0.071	0.067	707	843	787
UO ₂	50	0.080	0.608	0.206	364	1167	613

3.3 Transmission Electron Microscope (TEM) coupled with Focused-Ion-Beam (FIB) preparation

The FIB/TEM technique was used in order to characterize the structural state of authigenic zircon. The Focused-ion-Beam (FIB) method allows cutting site-specific TEM foils (~15 μm by 10 μm , and ~100 nm thick) cut perpendicular to the surface of the sample thanks to gallium ions milling, (for technical details, see, Overwijk et al., 1993; Young, 1997; Roberts et al., 2001; Seydoux-Guillaume et al., 2003; Wirth, 2004, 2009). The TEM foil was prepared with the HELIOS 600i FIB Dual Beam instrument at LAAS-CNRS RENATECH network. TEM) studies were carried out with the JEOL 2100F TEM at the Raimond Castaing center (Toulouse, France), operating at 200 KeV, equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS), and a High-Angle Annular Dark Field (HAADF) detector used in the Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) mode.

3.4 SIMS U-Pb dating

U-Pb isotopic composition of zircon and pitchblende were determined using a Cameca IMS1280 HR2 ion microprobe at CRPG-CNRS laboratory (Nancy, France). An O_2^- primary beam with 23 kV incident energy (13 kV primary, 10 kV secondary) was used in defocused aperture illumination mode, producing a ~12 μm spot. In order to achieve good reproducibility, each analysis was preceded by automated centering of the sample spot-image in the field aperture and entrance slit (Schuhmacher et al., 2004) and of magnetic field values by scanning the ^{206}Pb peak. The standards used are uraninite from Zambia dated at 540 Ma (Holliger, 1988) and in the first series zircon 95100 from Ontario (Canada) dated at 1062 Ma and content with 81.2 ppm U content (Wiedenbeck et al, 1995).

4. Results

4.1 Petrography

Medium to fine grained sandstones contain mainly detrital quartz grains and to a lesser extent microcline and albitized plagioclase; rarely biotite and muscovite, and accessory minerals: zircon (sometimes fractured but never chemical alteration in their surfaces), tourmaline, Fe/Ti oxide and apatite.

From the color and identified minerals from field infrared spectrometry 4 zones was distinguished:

- a reduced grey zone;
- a mineralized uranium zone, black, up to several centimeters;
- an oxidized red zone in contact with the uranium mineralization, with a hematitic IR spectral signature, a few centimeters;
- an oxidized yellow zone, with a goethitic IR spectral signature, in contact with the hematitic zone.

The reduced zone is characterized by the presence of organic matter, barite and pyrite. Pyrite crystals are sometimes zoned with Ni-rich rims (bravoite). Barite bladed-shaped is pseudomorphosed by pyrite. In addition, quartz grains have quartz overgrowth with iron oxy-hydroxide at the contact between quartz grain and its overgrowth.

In the mineralized zone, uranium is mainly in pitchblende, in the form of spherules, sometimes altered in *sensu lato* coffinite, i.e. with Si without however being true coffinite. Authigenic zircon in cement sometimes co-genetic with pitchblende (figure 3 c and f). This zircon cement are hundreds microns, the SEM-BSE images shows that they are not always homogeneous. Moreover, they are crystalline because they are anisotropic (figure 3 d). It is brown in unanalyzed polarized light and has an extinction every 90° (figure 3 d). These zircons are found exclusively in the mineralized zone and in the oxidized zone immediately near the redox front. The zircon may be in contact with other authigenic minerals such as pitchblende (figure 3 a, b and c), hematite (figure 3 e), chlorite (figure 3 h), pyrite (figure 3 i) and crystallizing on the quartz grain or quartz overgrowth. Galena is also observed (up to 50 µm) located on quartz overgrowths. Chlorite and kaolinite are present in pores. Furthermore, calcite cement is present between uranium zone and oxidized zone.

The oxidized zone is mainly characterized by presence of hematite and goethite. They have a distribution from upstream to downstream of the redox front from the mineralized zone: a red area with hematite to yellow area with goethite (identify both infrared spectroscopy and micro-Raman). This iron oxy-hydroxide is filling the porosity associated with phyllosilicates (usually iron chlorite).

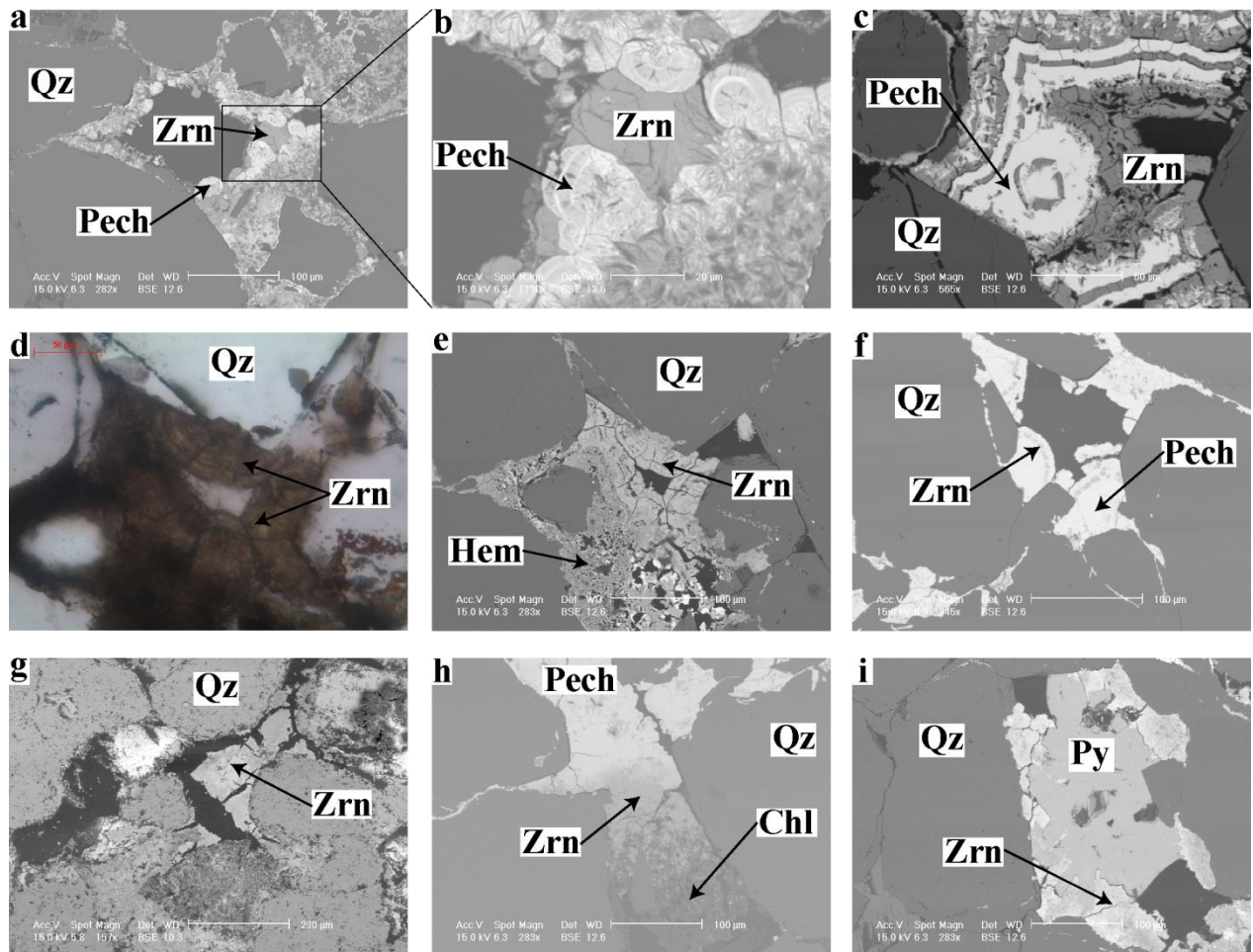


Figure 3: Authigenic zircon SEM images (BSE: backscattered electrons) and microphotography. (a, b) Authigenic zircon between pitchblende spherules, 4C/zone n°4. (c) Pitchblende (white) and zircon (gray) cement between detrital quartz, 4C/zone n°6. (d) Collomorph texture of zircon on detrital quartz and quartz overgrowth, optical microphotography in an unanalyzed polarized light, 4B/zone n°2 utilized for TEM foils. (e) SEM-BSE image same to (d). (f) Pitchblende crystallizing on detrital quartz surface in which are included zircon (gray) to the surface of pitchblende spherule (white), 4B/zone n°14. (g) Authigenic zircon crystallized on detrital quartz grain, 13A/zone n°2.

(h) Contact between different cement, top to bottom: pitchblende, zircon and chlorite, 4B/zone n°14. (i) Authigenic zircon between pyrite and detrital quartz, 4B/zone n°4.

4.2 Chemical composition of authigenic zircon and pitchblende

The zircon group has the general formula ATO_4 , where A is octahedral site cation and T tetrahedral site cation, and includes among other silicates, hafnon ($HfSiO_4$), coffinite ($USiO_4$), and thorite ($ThSiO_4$) and phosphate, xenotime (YPO_4). It is underlined that the Th content is under the detection limit of the electron probe, that the Hf content is low, under 0.50 $HfO_2\%$ and the Y_2O_3 content is below 1.20 %. Therefore, from a major elements point of view, the chemical composition lies between zircon (U from 0 to 0.2 apfu), uraniferous zircon (U from 0.2 to 0.5 apfu) and zirconian coffinite ($U > 0.5$ apfu). Representative chemical data obtained by electron probe analyses for crystals of the zircon-coffinite solid-solution are listed in table 2. The total in Ox% never reaches 100% and the sum of cation is always greater than 2, with an average of 2.14. Structural formulas were calculated on basis of 4 oxygen, as pure zircon ($ZrSiO_4$) or pure coffinite ($USiO_4$). Na, K, Ti, Pb and Th contents are very low, 0.012 Na apfu, 0.006 K apfu, 0.007 Ti apfu, 0.003 Pb apfu and 0.001 Th apfu respectively. In addition, these elements have no correlation with the other elements.

The chemical composition in major elements is far from pure zircon ($ZrO_2 = 67.2\%$, $SiO_2 = 32.8\%$) and coffinite ($UO_2 = 81.8\%$, $SiO_2 = 18.2\%$) and very variable. The average ZrO_2 , SiO_2 and UO_2 , are respectively 38.3%, 22.2% and 14.0%. Zr should be equal to 1 atom-per-formula-unit (apfu) in pure zircon. It is always below 1 ranging from 0.909 to 0.413 Zr apfu, with an average of 0.741 Zr apfu.

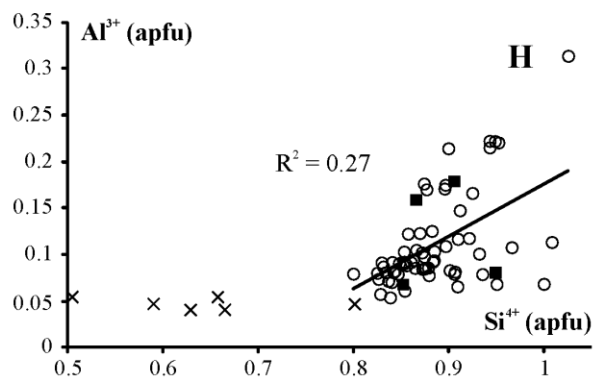
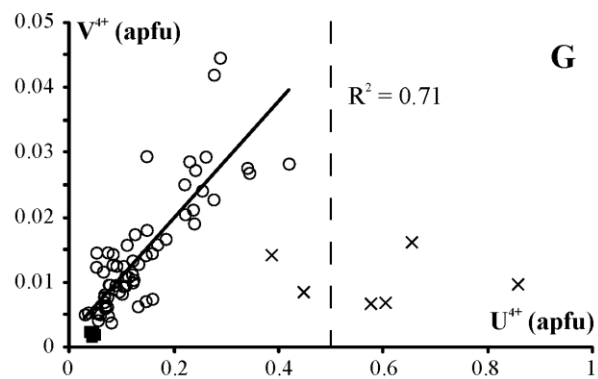
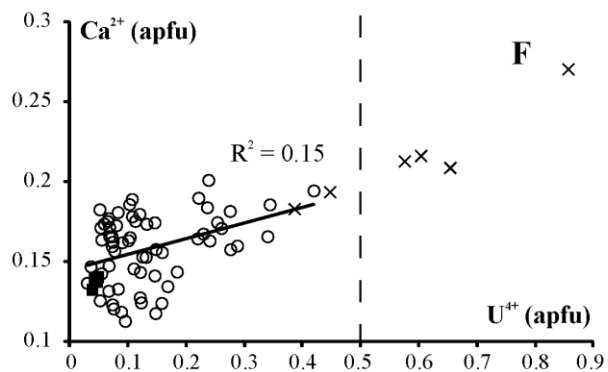
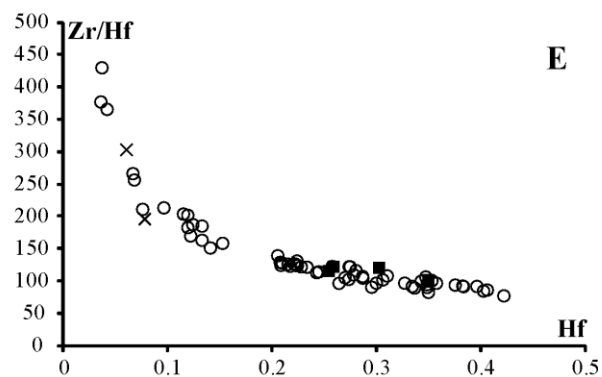
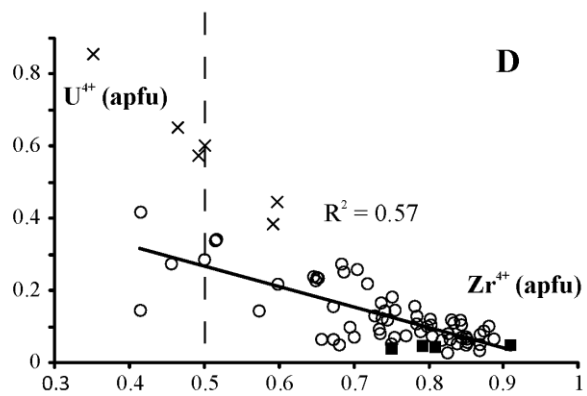
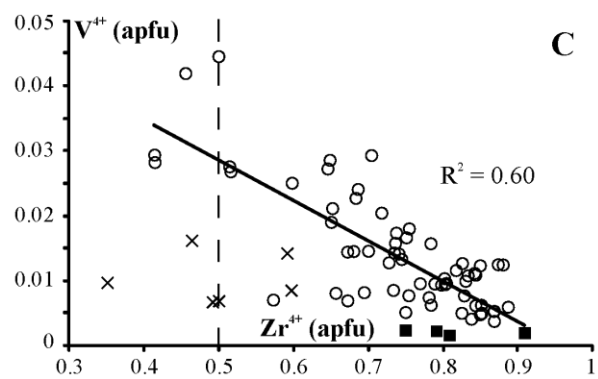
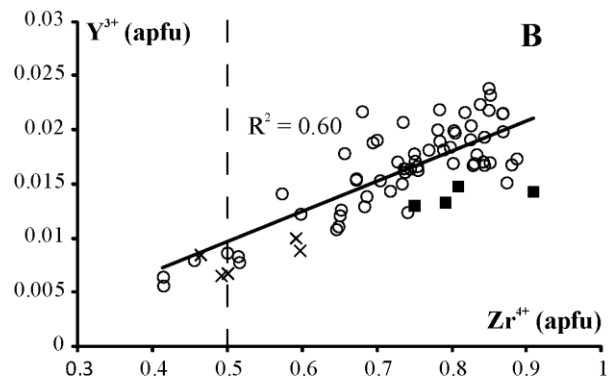
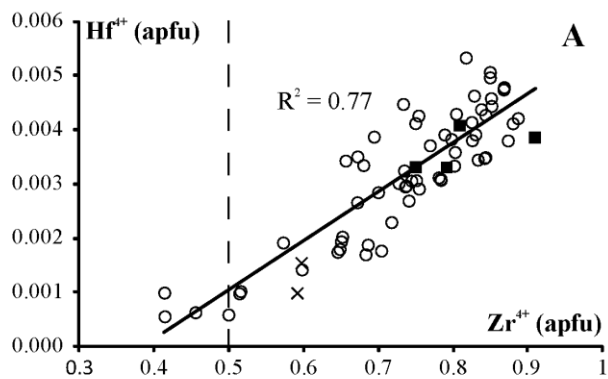
A positive correlation is observed between Zr and Hf (figure 4A) and Zr and Y (Figure 4B), and a negative correlation with V (figure 4C) and U (figure 4D). The Hf content is very low, 0.003 Hf apfu on average and the Zr/Hf ratio has high values, from 78 to 430 with an average of 140 (figure 4E). Y and Ce content are low, an average 0.016 Y apfu and 0.007 Ce apfu respectively.

The most particular feature of these zircons is their uranium enrichment. The uranium content ranges from 3.7 to 40 wt% UO_2 , equivalent to 0.029 to 0.419 U apfu respectively (annex 4, table 3), with an average of 0.130 U apfu. High content of uranium is generally accompanied by an enrichment of Ca (figure 4F) and V (figure 4G).

The Si content is also below 1 Si apfu, ranging from 0.800 to 1.025 Si apfu, with an average of 0.885 Si apfu. Si shows a positive correlation with Al (figure 4H), at contrary it is negatively correlated with Ca (figure 4I). Al and P content are low, an average 0.111 Al apfu and 0.015 P apfu respectively.

V was calculated with the V^{4+} valence (see section 5.2 for discussion), it has an average content of 0.014 V apfu. High content of V is accompanied by an enrichment of U (figure 4G), at contrary is negatively correlated with Zr (figure 4C).

Ca contents ranging from 0.113 to 0.201 Ca apfu, with an average of 0.157 Ca apfu. Ca is slightly correlated with U (figure 4F) and slightly with Si (figure 4I).



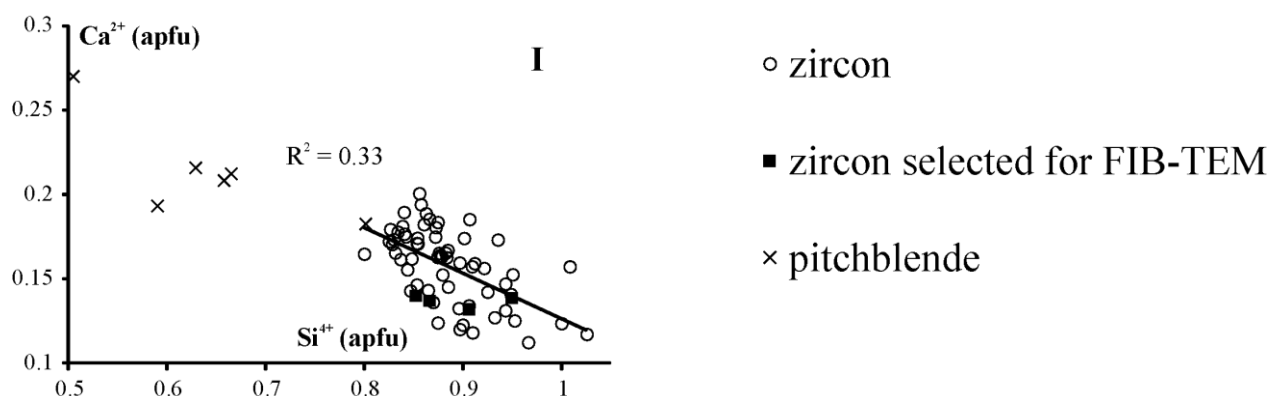


Figure 4: plot of (in apfu): (A) Zr versus Hf; (B) Zr versus Y; (C) Zr versus V; (D) Zr versus U; (E) Zr/Hf versus Hf (in element weight%); (F) U versus Ca; (G) U versus V; (H) Si versus Al; (I) Si versus Ca. The correlation is represented by the black line with the R^2 .

4.3 Nanometric study (FIB/TEM) of authigenic zircon

One foil was prepared within authigenic zircon (figure 5A) by Focused Ion Beam (FIB) and analyzed by Transmission Electron Microscopy (TEM). In the TEM-BF (Bright Field) imaging mode, the brighter areas correspond to low density materials; crystallized materials are darker than amorphous materials. many pores were observed in the foil (figure 5B). The High Resolution – Transmission Electron Microscope (HR-TEM; Figure 5C) coupled with SAED (Selected Area Electron Diffraction) patterns (figure 5D-E) show that the sample do not correspond to a monocrystalline zircon crystal but is composed of an assemblage of nanocrystals of about 10 nanometers in diameter (figure 5C) mixed within amorphous (diffuse ring in SAED) material (figure 5C). This is demonstrated by the indexation of SAED patterns (figure 5D and E). Furthermore, these nanocrystals show sometimes similar orientation, so that the SAED pattern is very close to the pattern of a monocrystal (well-defined and almost circular spots; figure 5D) and sometimes zircon nanocrystals are more disoriented (elliptical spots), but always very close to the orientation observed in figure 5D.

In the STEM-DF (Dark Field) imaging mode information is dominated by the density of the sample (i.e. mostly depending from the atomic number Z): the brighter areas are denser than darker areas. Amorphous areas of up to 100 nanometers are also present as illustrated by STEM-DF imaging (figure 6A). Si and Zr chemical maps indicate that one intercrystalline amorphous area

is constituted of Si without Zr (figure 6C and D). A combination of a STEM-DF image and chemical maps of Si, Zr and U in the same zone, reveal uranium coating on the surface of all nanopores in this zircon (figure 6B) which is correlated to white areas on the STEM-DF image (figure 6A).

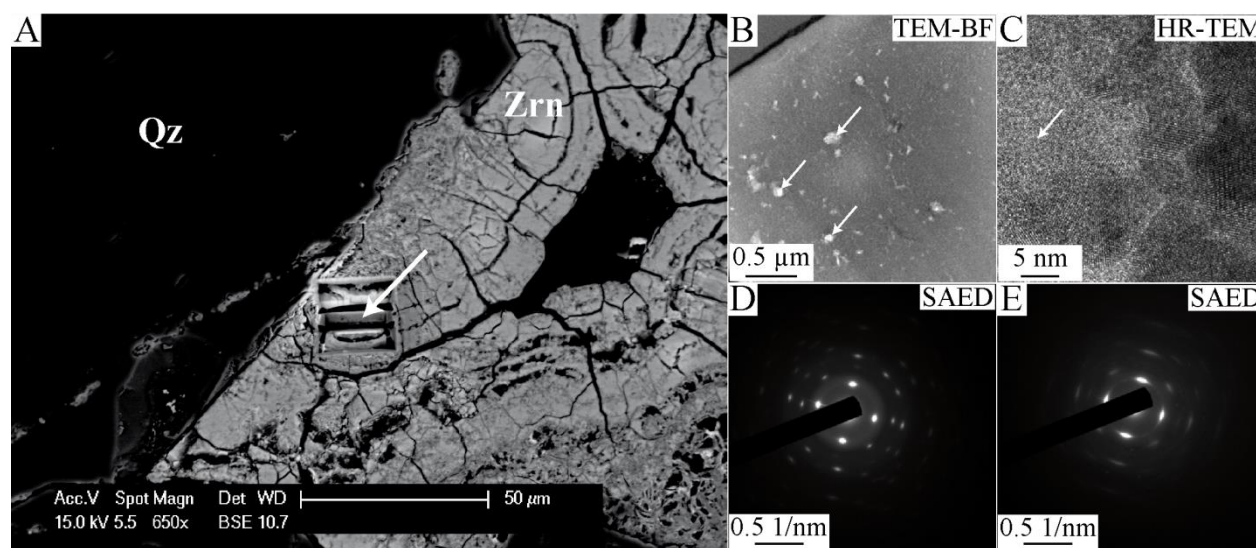


Figure 5: (A) Scanning Electron Microscope (SEM) image in Back-Scattered Electron (BSE) mode from zircon crystals with FIB (Focused-Ion-Beam) hole. (B) Transmission Electron Microscope (TEM) – Bright Field (BF) image showing porosity within zircon (arrow). (C) High Resolution – Transmission Electron Microscope (HR-TEM) image showing an edge of pore within amorphous area (arrow) and zircon nanocrystals (rims). (D, E) Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns of zircon nanocrystals at various location of TEM foils ; showing the diffraction of zircon with length indexation to 3.33 Å (200), 2.34 Å (220), 1.66 Å (400) and sometimes 2.09 Å (301) and 1.75 Å (321).

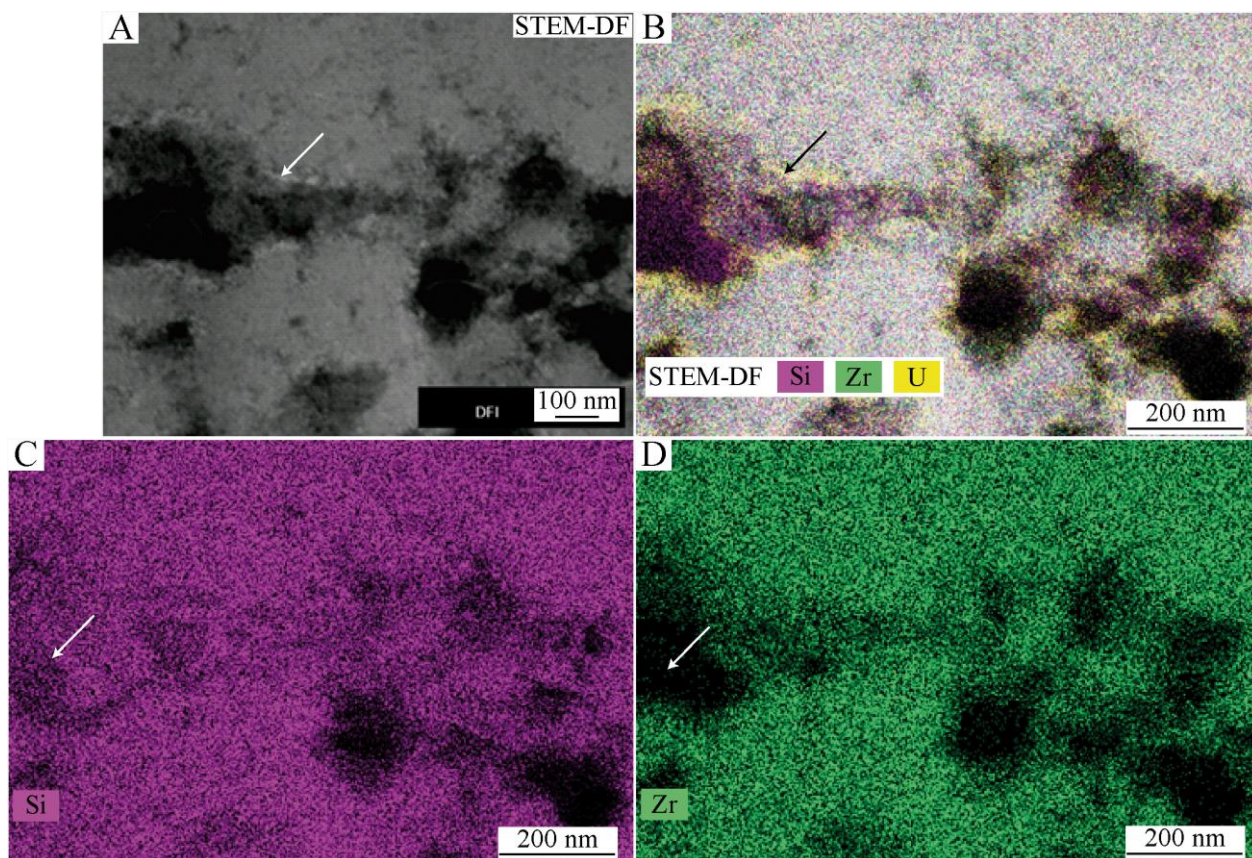


Figure 6: (A) Scanning Transmission Electron Microscope – Dark-Field (STEM-DF) showing porous area (dark color) in zircon and chemical heterogeneity in particular the edge of pores (arrow) associate has higher density of atoms. (B) composite image of A and Si, Zr and U chemical maps, showing the enrichment of U on the edge of pores (arrow). (C, D) Si and Zr, respectively, chemical maps of the same area, showing one pore (arrow) composed exclusively of Si and corresponding of amorphous area.

4.4 U/Pb Dating

Uranium – Lead isotopic analyses were performed in two series, the first one in zone n°1 for sample 13A (9 analyses) with the zircon standard and the second in 7 zones for 2 samples (30 analyses) for zircon and pitchblende with the uraninite standard (table 2). In a concordia diagram (figure 7A and B), all analyses (corrected for common Pb, Deloule et al., 2002) are sub-concordant. The dates for zircons from the first series range from 60 to 200 Ma whereas the zircons from the

second series have most recent ages (from 1 to 87 Ma). The maximum concordant date for pitchblende analyses is 119 Ma for analyses with uraninite standard (figure 7C). Analyses of zone n°6 (4 analysis for zircon and 3 analysis for pitchblende), showing an alternating cement of zircon and pitchblende, have a concordant age at 86.8 ± 3.4 Ma (figure 7D). In the Tera-Wasserburg diagram (figure 7E and F), all analyses (uncorrected for common Pb) are discordant. Zircons have a highly variable $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratio of up to 14 000, with a majority of analyses scatter towards high $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (between 0.1 and 0.2).

Table 2: U/Pb data from SIMS analyses of zircon and pitchblende.

sample	zone	mineral	Concentrations			Concordia					Terra Wasserburg				Âges			
			Pb	U	Th	207Pb	2sigma	206Pb	2sigma	Correl.err	238U	2sigma	207Pb	2sigma	206Pb	±	207Pb	±
						<u>235U</u>		<u>238U</u>			<u>206Pb</u>		<u>206Pb</u>		<u>238U</u>		<u>235U</u>	
			ppm	ppm	ppm										Ma		Ma	
1er serie (Zrn standard)																		
13A	1	Zrn	3306	133088	5653	0.1860	0.0222	0.0289	0.0003	0.09	28.24	0.15	0.194	0.003	183.7	2.0	173.2	18.8
13A	1	Zrn	2791	100632	815	0.2435	0.0623	0.0323	0.0023	0.28	21.09	0.23	0.310	0.008	204.8	14.2	221.3	49.6
13A	1	Zrn	2181	89771	714	0.2020	0.0253	0.0283	0.0013	0.37	24.88	0.19	0.289	0.003	179.7	8.2	186.8	21.2
13A	1	Zrn	629	66776	1799	0.0725	0.0093	0.0110	0.0001	0.07	86.02	0.47	0.094	0.005	70.2	0.6	71.1	8.8
13A	1	Zrn	539	66498	1776	0.0623	0.0079	0.0094	0.0001	0.12	102.84	0.56	0.071	0.005	60.5	0.9	61.3	7.6
13A	1	Zrn	1796	125556	752	0.1054	0.0604	0.0167	0.0006	0.07	33.74	0.21	0.397	0.014	106.5	4.1	101.8	54.0
13A	1	Zrn	2033	136152	687	0.1212	0.0682	0.0174	0.0034	0.35	25.81	0.46	0.492	0.011	111.1	21.4	116.1	60.0
13A	1	Zrn	1118	87627	714	0.0942	0.0187	0.0148	0.0023	0.76	57.37	0.60	0.164	0.004	95.0	14.3	91.4	17.2
13A	1	Zrn	2258	114983	4073	0.1527	0.0256	0.0229	0.0007	0.19	38.51	0.23	0.144	0.006	145.7	4.5	144.3	22.3

sample	zone	mineral	Concentrations			Concordia			Correl.err	Terra Wasserburg				Âges				
			Pb	U	Th	207Pb	2 sigma	206Pb		2 sigma	238U	2 sigma	207Pb	2 sigma	206Pb	±	207Pb	±
						235U		238U			206Pb		206Pb		238U		235U	
			ppm	ppm	ppm										Ma		Ma	
2nd serie (uraninite standard)																		
4B	10	Zrn				0.0150	0.0043	0.0022	0.0002	0.37	3945.193	0.00007	0.131	0.009	14.1	0.7	15.1	2.1
4B	10	Zrn				0.0201	0.0101	0.0028	0.0003	0.19	2277.142	0.00006	0.128	0.021	17.9	0.8	20.2	5.0
4B	10	Zrn				0.0176	0.0027	0.0022	0.0001	0.32	2983.098	0.00006	0.149	0.029	13.9	0.3	17.7	1.3
4B	10	Zrn				0.0124	0.0042	0.0017	0.0001	0.19	2291.271	0.00010	0.126	0.016	10.7	0.3	12.6	2.1
4B	11	Zrn				0.0096	0.0021	0.0014	0.0001	0.26	14.219	0.01519	0.085	0.002	8.9	0.3	9.7	1.1
4B	11	Zrn				0.0607	0.0112	0.0085	0.0014	0.91	1819.144	0.00007	0.109	0.005	54.7	4.6	59.9	5.4
4B	13	Zrn				0.0119	0.0018	0.0010	0.0001	0.43	4915.237	0.00005	0.133	0.010	6.2	0.2	12.0	0.9
4B	13	Zrn				0.0075	0.0018	0.0010	0.0001	0.29	3420.651	0.00004	0.123	0.009	6.2	0.2	7.6	0.9
4B	13	Zrn				0.0017	0.0005	0.0003	0.0000	0.25	5303.324	0.00002	0.129	0.007	2.0	0.1	1.7	0.3
4B	13	Zrn				0.0020	0.0011	0.0003	0.0000	0.20	13639.867	0.00001	0.167	0.019	2.0	0.1	2.0	0.6
4B	14	Pech				0.1237	0.0191	0.0187	0.0028	0.97	87.011	0.00144	0.106	0.001	119.3	8.9	118.4	8.6
4B	14	Pech				0.1066	0.0151	0.0160	0.0022	0.95	75.749	0.00149	0.104	0.002	102.3	6.9	102.8	6.9
4B	14	Pech				0.1067	0.0182	0.0161	0.0026	0.96	73.496	0.00188	0.104	0.002	102.8	8.4	103.0	8.3
4B	14	Pech/Zrn				0.0790	0.0061	0.0119	0.0008	0.87	199.366	0.00025	0.105	0.001	76.0	2.6	77.2	2.9
4B	14	Pech				0.1175	0.0124	0.0176	0.0012	0.66	104.055	0.00049	0.107	0.003	112.5	3.9	112.8	5.6
4B	14	Pech				0.0815	0.0033	0.0122	0.0004	0.87	79.010	0.00018	0.105	0.000	78.3	1.4	79.6	1.6
4C	6	Zrn				0.0931	0.0080	0.0138	0.0007	0.59	66.138	0.00050	0.139	0.002	88.1	2.2	90.4	3.7
4C	6	Zrn				0.0800	0.0250	0.0118	0.0026	0.72	91.575	0.00205	0.128	0.005	75.5	8.4	78.2	11.7
4C	6	Zrn				0.0756	0.0220	0.0111	0.0024	0.74	95.969	0.00186	0.135	0.004	71.1	7.6	74.0	10.3
4C	6	Pech				0.0928	0.0205	0.0139	0.0027	0.88	139.121	0.00215	0.120	0.008	89.2	8.6	90.1	9.5
4C	6	Pech				0.0966	0.0305	0.0144	0.0032	0.70	77.220	0.00214	0.141	0.003	92.2	10.1	93.6	14.0
4C	6	Pech				0.0907	0.0108	0.0133	0.0011	0.71	82.102	0.00222	0.143	0.006	85.5	3.6	88.1	5.0
4C	6	Zrn				0.1083	0.0272	0.0163	0.0031	0.75	80.257	0.00081	0.144	0.001	104.3	9.7	104.4	12.4
4C	10	Zrn				0.0095	0.0085	0.0010	0.0003	0.31	10409.077	0.00002	0.164	0.025	6.6	0.9	9.7	4.2
4C	10	Zrn				0.0014	0.0009	0.0003	0.0000	0.21	3810.976	0.00002	0.098	0.002	1.7	0.1	1.4	0.5
4C	10	Zrn				0.0015	0.0004	0.0003	0.0000	0.33	3078.818	0.00002	0.100	0.003	1.8	0.1	1.5	0.2
4C	9	Zrn				0.0044	0.0006	0.0006	0.0000	0.36	1158.078	0.00003	0.096	0.002	3.9	0.1	4.4	0.3
4C	9	Zrn				0.0337	0.0026	0.0050	0.0003	0.76	126.167	0.00036	0.095	0.001	32.3	1.0	33.6	1.3
4C	9	Zrn				0.0895	0.0066	0.0136	0.0005	0.53	58.241	0.00259	0.097	0.001	87.0	1.7	87.1	3.1
4C	9	Zrn				0.067	0.011	0.009	0.0015	0.99	118.217	0.00016	0.096	0.000	60.0	4.9	65.7	5.3

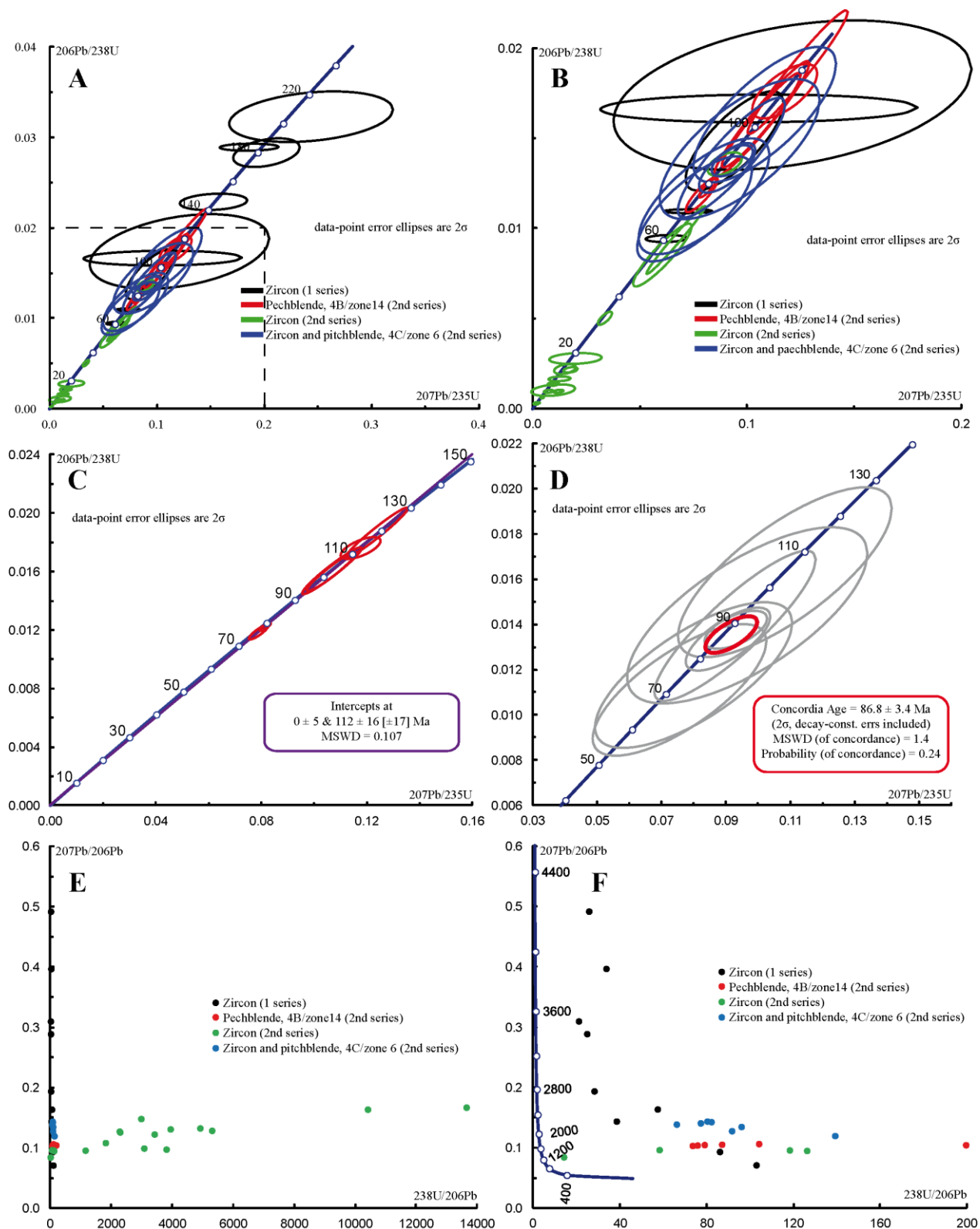


Figure 7: Isotopic data obtained by SIMS. (A and B) Concordia diagram for zircon (1r series with the zircon standard and 2nd series with the uraninite standard) and pitchblende. (C) Concordia diagram for pitchblende (4B/zone 14) and discordia ages (by forcing the discordia to go through by 0:0): upper intercept by 112 ± 16 Ma. (D) Concordia diagram just for zone n°6 (zircon and pitchblende alternance) and concordia ages concordance at 86.8 ± 3.4 Ma. (E and F) Tera-Wasserburg diagram for zircon (1r and 2nd series) and pitchblende minerals.

5. Interpretation and discussion

5.1 A zircon (ZrSiO_4) – coffinite (USiO_4) solid solution

The presence of diagenetic zircon is revealed by TEM-SAED patterns (figure 5), within an area composed of a low U-zirconium silicate (annex 4 table 3). Therefore, a solid solution between zircon (ZrSiO_4) and coffinite (USiO_4) is suspected.

The tetrahedral zircon group has the general formula ATO_4 , where A corresponds to cations in octahedral site and T to cations in tetrahedral site. The silicate zircon group is composed among other of hafnon (HfSiO_4), thorite (ThSiO_4) and coffinite (USiO_4). Ideally, the sum of cations in the octahedral site (A-site) and the tetrahedral site (T-site) must be equal ($A = T = 1$, for 4 oxygen atoms). When zircon contains a large amount of interstitial cations the sum of all cations per unit formula can be greater than 2 (Finch and Hanchar, 2003). Furthermore, the substitution of (SiO_4) by $(\text{OH})_4$ reduces the sum of all cations which may be less than 2 (Breiter et al., 2006). All electron microprobe analyses on zircon show low analytical totals (table 2). This is commonly attributed to the metamict structure of zircon crystals,, particularly those having high uranium content. (Murakami et al., 1991, Zhang et al., 2000 and Nasdala et al., 2002). However, more recently, Nasdala et al (2009) show that low-totals presence of microporosity inside zircon crystals will result in low EPMA analytical totals. Actually, micro and nano porosity have been observed by both SEM and TEM analyses (Figures 5 and 6) in zircon crystals from this study.

Therefore, to avoid speculative calculations it is assumed, in annex 4 (table3) and in all diagrams presented (figure 4) that the sum of oxygen atoms is 4. This simplification can lead to excess of cations in octahedral coordination ($A = \text{U} + \text{Zr} + \text{Ca} + \text{Ti} + \text{V} + \text{Fe} + \text{Y} + \text{Ce} + \text{Hf} + \text{Th}$)

compared to cations in tetrahedral coordination ($T = Si + Al + P$) (figure 8) and an excess in the sum of all cations ($A + T > 2$) (figure 9). Si never exceeds 1 Si apfu (excepted for 3 electron microprobe analyzes) with an average of 0.8662 apfu. P has an average of 0.0157 P apfu implying that part (or total) of Al analyzed is also positioned in the T-site.

Based on a large set of chemical data obtained in this study, coordination and ionic radius of the elements, it is possible to identify some of the main substitution mechanisms in the authigenic zircon from Niger. They are three major elements analyzed in all authigenic zircon: Si, Zr and U (annex 4, table 3).

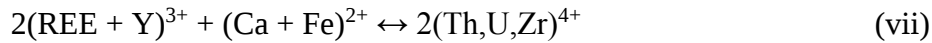
Several substitution mechanisms can be used to balance charge. For Zr substitution:



For U substitution :

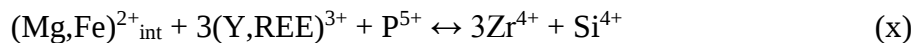
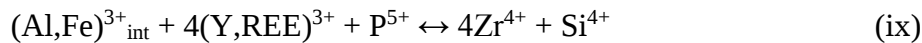


Ca showing a positive correlation with U, three substitution hypotheses have been proposed (Deditius et al., 2008):



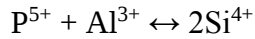
According to the substitution (vi) the $(OH)^-$ is in the channels according to Janeczek (1991) and Janeczek and Ewing (1996) ; and the (vii) equation has proposed by Förster (2006).

Fe can reach up to 0.1262 Fe apfu content, its dual coordinance may be that it can be insert within in the A or T sites of zircon. Furthermore, Al and Fe may not be located in the crystalline lattice but in channels (Hoskin, 2000):



But, it is also possible that Fe is in substitution with U or Zr, see (vii) equation. In this study, Fe is considered in coordination 2 and substituted for U or Zr.

For Si substitution see equations (iii), (iv), (v), (vi) and (viii) for P, and for Al:



(xi)

In a Si-Zr-U diagram (figure10), analyzes of pitchblende are aligned on the cross section Zr (zircon) – U (pitchblende) while analyzes of zircon are closed to the cross section zircon-coffinite. Note that analyzes of zircon alternating with pitchblende are exactly on the zircon-coffinite cross section. However, analyzes of zircon tend to shift towards the Si-pole (figure 10). Figure 11 shows a diagram of total charge of the A-site vs. the T-site for the zircon and pitchblende analyses, calculation based on the apfu to 4 oxygen atoms. Ideally, the total charge in A-site and T-site must be 8+ (indicating by the black line in figure 11). All points are on the ideal charge line.

Knowing that chemical analyses in zircon are aligned to zircon-coffinite cross section (figure 10), that calculation of zircon formulae is correct (figure 11) and that zircon and coffinite are isostructural (tetragonal), a solid solution zircon-coffinite: $(\text{U,Zr})\text{SiO}_4$ is proposed.

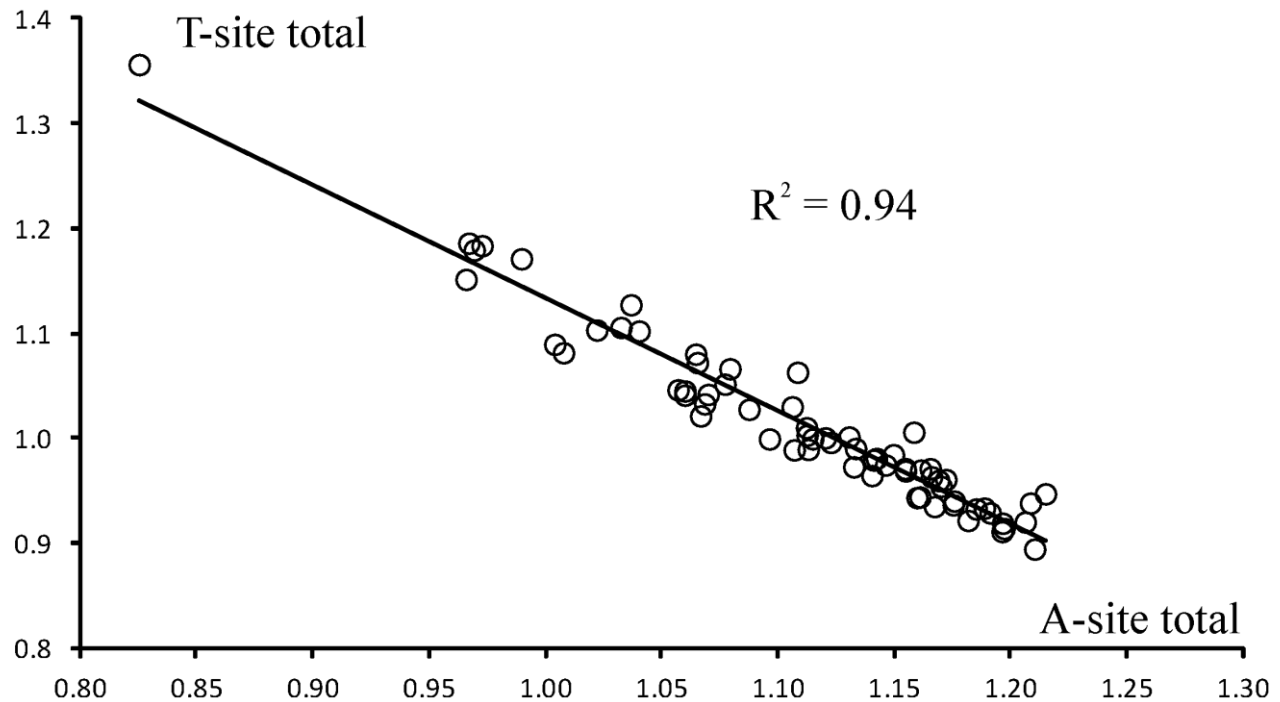


Figure 8: Plot of T-site (Si+P+Al) versus A-site (U+Zr+Ca+Ti+V+Fe+Y+Ce+Hf+Th) occupation in zircon. The correlation is represented by the black line with the R^2 .

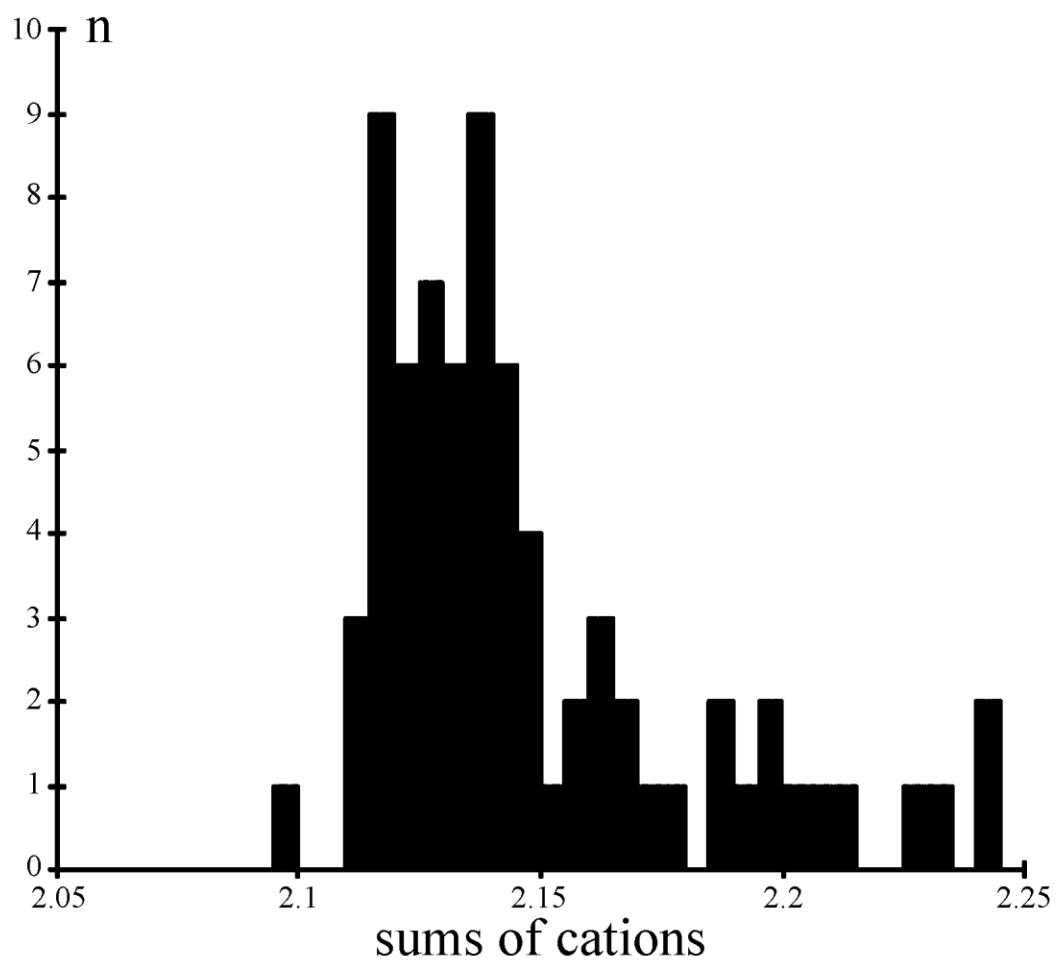


Figure 9: Histogram showing the zircon cations sums calculated on the based of 4 oxygen atoms per formula unit.

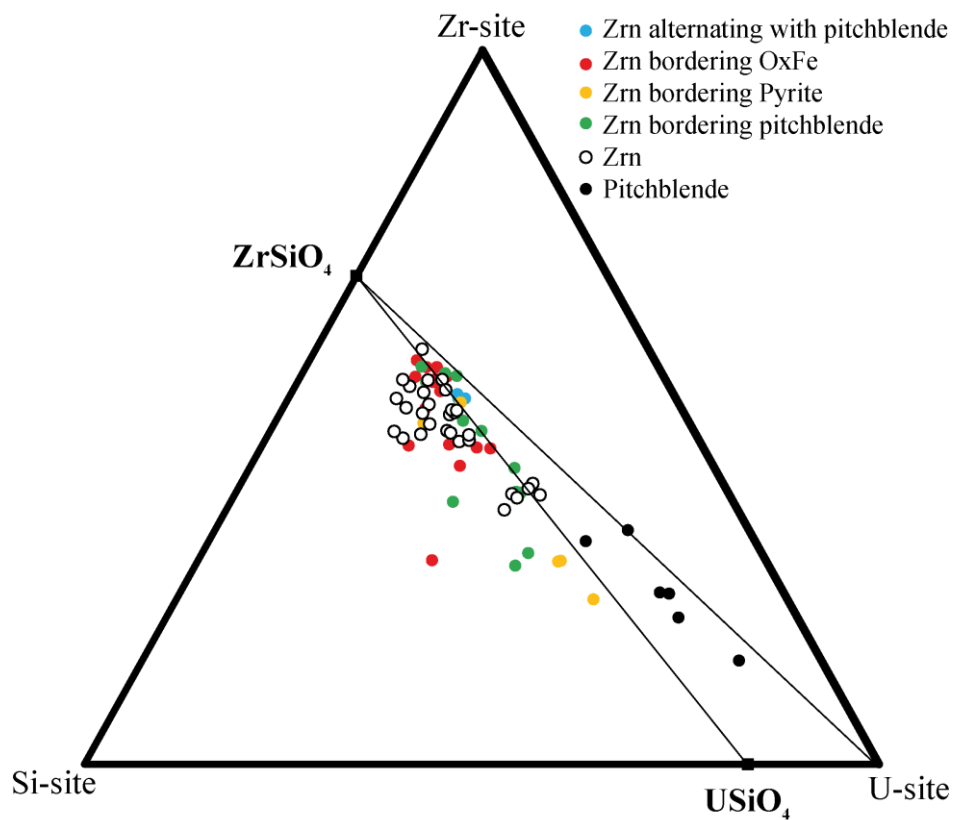


Figure 10: Ternary diagram for zircon and pitchblende composition (in Ox%) and according to substitution described in text: Si-site (Si, Al, P), Zr-site (Zr, Hf, V, Ti) and U-site (U, Y, Ce, Ca, Th, Fe); separated according to their proximity to other minerals. The black squares represent the ideal composition for zircon (ZrSiO_4) and coffinite (USiO_4).

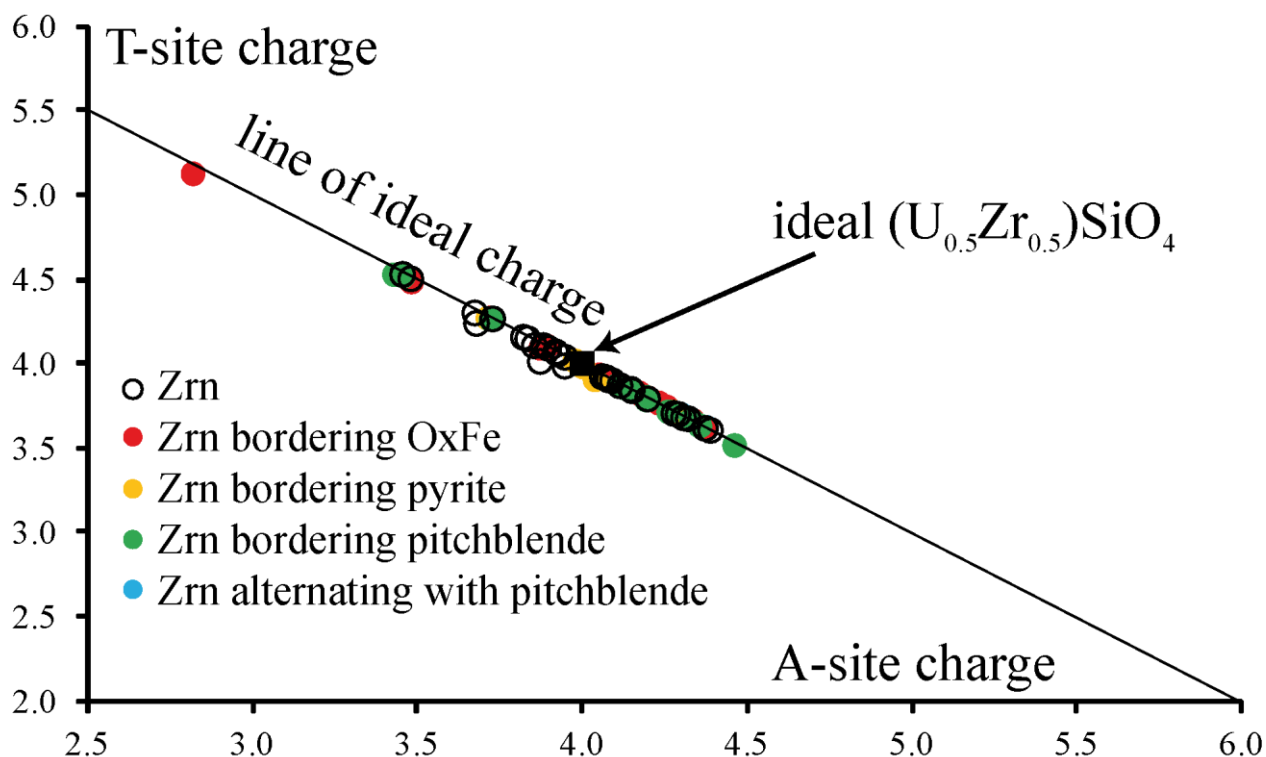


Figure 11: The total calculated charge of the A-site versus the T-site for all zircon analyses, with ideal point of $(U_{0.5}Zr_{0.5})SiO_4$ and line of ideal charge.

5.2 Age of uraninite deposition and problems links with zircon dating

The U–Pb dating of zircon-coffinite solid solution has proven very difficult and no precise age was obtained on authigenic zircon-coffinite crystals. However, it was possible to date uraninite and to obtain an age which is informative of the age of zircon deposition as these two minerals are co-genetic.

The uraninite deposition has been dated at 112 ± 6 Ma. It is emphasized that this age is much younger than the Viséan age of sedimentation and from the age published by Turpin et al. (1991) at 197 ± 63 Ma. This is not surprising as the U analyzed concentrations concern a small uranium front, which is undoubtedly the remobilization of an older mineralization. This remobilization is also recorded by the $^{207}Pb/^{206}Pb$ ratios which are high and are probably the witness of an older mineralization. Furthermore, two other facts could be involved in the difficulty to date zircon. First,

it has been demonstrated that some of the uranium was present inside pores included in zircon crystals and not included in the structure of zircon. Such problem in zircon U-Pb dating was previously recognized by Seydoux-Guillaume (2015) and the ages under 112 Ma, the age of pitchblende, obtained for zircon are interpreted as uranium gains.

Second, it was demonstrated that the loss of ^{226}Ra induce the lowering of ^{206}Pb (Holliger et al., 1989) and therefore the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio and the $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratio increase. Third, according to Kusiak et al. (2013) for micrometer scale and Utsunomiya et al. (2004) and Valley et al. (2014) for nanometer scale, there is an unequal Pb distribution in zircon structure.

The conditions of formation of authigenic zircon in Viséan sediments is now discussed in the frame of a Cretaceous event and the known thermal evolution of the Tim Merso Basin.

5.3 Temperature of zircon-coffinite formation

Uranium deposits located in sediments that contain volcanic component (ashes) are characterized by the presence of zirconium in pitchblende (Pagel, 2009). This was the case for the deposits in Niger (Forbes et al., 1984). However, authigenic zircon was never described in this volcano-sedimentary environment.

In this study, it is shown that authigenic zircon-coffinite solid solutions minerals are located only in the mineralized area of a roll-front and are co-genetic with pitchblende. They are also present in the goethite-bearing oxidized area and are absent in the hematite zone. Pitchblende contains Zr with highest values of 10 %Ox ZrO_2 , which is higher than the average value given by Forbes (1989) for pitchblende in the Akouta deposit. It is proposed that when the Zr content increases in the fluid, zircon precipitated. The Zr oxide is baddeleyite which is monoclinic. Therefore, there is no complete solution between pitchblende and baddeleyite. To our knowledge, there is no data on the extent of the solid solution at low temperature.

The evaluation of the temperature of deposition of the zircon-coffinite is difficult because there are several episodes of formation.

According to Forbes (1989), the temperatures of the mineralizing event range from up to about 160°C, from determination by the homogenization temperature of two-phase aqueous inclusions in contemporaneous sphalerite mineralization. Based on the work of Forbes et al. (1988)

on the continental organic matter materials in and around the deposit, the models shows a short thermal event (less than Ma) high temperatures (180°C). It could be concluded that these zircon-coffinite solid solutions were deposited at temperatures below 150/200°C in a particular Zr-rich environment due to the presence of an alkaline syn-sedimentary volcanic contribution.

Zircons crystallized at low temperatures are metastable, due to their high content of U (Mumpton and Roy, 1961) and by the presence of pores in this zircon (Geisler et al., 2007). According to Geisler et al. (2005), working on zircon-coffinite solid solutions that crystallized at high temperatures from the “lava” formed during the accident at the Chernobyl nuclear power plant in 1986; show structural strain which enhances the surface reactivity and thus the dissolution rate. In addition, the solubility of non-ideal solid solution in a fluid is increased with respect to both the end member and an ideal solid solution (Lippmann, 1980). In this study, have at the same time uranium rich zircon and porous zircon, which should improve the dissolution of zircon in the fluid. The same fluid (oxidant) dissolves pitchblende and not zircon, zircon found in the oxidized area of the redo front but not pitchblende (figure 8). In addition, some zircons in the yellow oxidized area show an alteration texture, proof that least part of zircon is dissolved. But, samples studied do not allow us access to the distance from which the zircons are completely dissolved.

During the operation of the roll, pitchblende were altered by the oxidizing fluid as uranium is easy leachable at 6+ valency as uranyl ions, but not zirconium. So in the redox front Zr released by leaching pitchblende will remain in the oxidized part of the front and can be combined with Si to form zircon.

6. Conclusions

This study is particularly demonstrative of the mobility of Zr in Carboniferous volcano-sedimentary environments in the Tim Mersoï basin in Niger. It is an exceptional situation where diagenetic zircon crystallized in a sedimentary formation, co-genetic with pitchblende deposition. According to chemical data obtained by electron microprobe, a zircon-coffinite solid solution is evidenced. Taking into account previously published maximal temperatures obtained in the Tim Mersoï Basin, diagenetic zircon could precipitate at temperatures below 200°C. It is emphasized that the source of Zr is alkaline ashes, not the alteration of zircon which remains stable during the diagenesis of the host sediments.

U-enriched domains in pores of zircon have been observed by MET. This U-gain has a big repercussion on the U/Pb ages obtained by SIMS. Indeed, the U mineralization is carried by pitchblende dated by U-Pb at 110 ± 16 Ma, while zircons, which are co-genetic, have much more recent ages (up to 1.7 ± 0.1 Ma). These different ages result from U-gain that induce younger ages.

The present study is, at our knowledge, the only one that demonstrates diagenetic zircon crystallization below 160-180°C in a sedimentary silico-clastic formation.

Acknowledgements

TP acknowledges financial support from Areva through a CIFRE grant, Geologists from AREVA, Annick Lauzac in charge of AREVA Niger, and Christian Girard for sampling in the Cominak mine. This study benefits also from discussions with other AREVA geologists Jean-Pierre Milesi, Jean Reyx, at various stages of the study.

This work was partly supported by the French RENATECH network

References

- Bojanowski, M.J., Baginski, B., Clarkson, E., Macdonald, R., Marynowski, L (2012) Low-temperature zircon growth related to hydrothermal alteration of siderite concretions in Mississippian shales, Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 164:245-259.
- Breiter, K., Förster, H.J., Skoda, R. (2006) Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The peraluminous Podlesi granite system, Czech Republic. *Lithos* 88:15-34.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., Sutley, S.J. (2007) SGS digital spectral library splib06a: U.S. Geological Survey, Digital data series 231.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C. (2008) The chemical stability of coffinite, $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $0 < n < 2$, associated with organic matter: A case study from Grants uranium region, New Mexico, USA. *Chemical Geology* 251:33-49.
- Deloule, E., Alexandrov, P., Cheilletz, A., Laumonier, B., Barbey, P. (2002) In situ U-Pb zircon ages for early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: The Canigou orthogneisses. *Int. J. Earth Sci.* 91:398-405.
- Finch, R.J. Hanchar, J.M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon group mineral. Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Ed.), *Zircon, Reviews in Mineralogy and geochemistry*, vol. 53. Mineralogical Society of America, Geochemical Society. Washington DC, pp:1-26.
- Forbes, P. (1989) Rôle des structures sédimentaires et tectoniques, du volcanisme alcalin régional et des fluides diagénétiques hydrothermaux pour la formation des minéralisations à U-Zr-Zn-V-Mo d'Akouta (Niger). *Géol. Géochim. Uranium, Mém. Nancy*, 17, 376pp.
- Forbes, P., Pacquet, A., Chantret, F., Oumarou, J., Pagel, M. (1984) Marqueurs du volcanisme dans le gisement d'uranium d'Akouta (République du Niger). *C.R. Acad. Sc. Paris, série II*, 298:647-650.
- Forbes, P., Landais, P., Bertrand, P., Brosse, E., Espitalié, J., Yahaya, M. (1988) Chemical transformation of type-III organic matter associated with the Akouta uranium deposit (Niger): Geological implications. *Chem. Geol.* 71 :267-282.
- Forbes, P., Landais, P., Pagel, M., Meyer, A. (1987) Thermal evolution of the Guézouman formation in the Akouta uranium deposit (Niger). *Terra Cognita* 7:343.

Förster, H.J. (2006) Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos* 88:35-55.

Geisler, T., Burakov, B.E., Zirlin, V., Nikolaeva, L., Pöml, P. (2005) A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava”. *Eur. J. Mineral.* 17:883-894.

Geisler, T., Schaltegger, U., Tomaschek, F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements* 3:43-50.

Holliger, P. (1988) Ages U-Pb définis in situ sur oxydes d’uranium à l’analyseur ionique: méthodologie et conséquences géochimiques. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences de Paris* 307:367-373.

Holliger, P., Pagel, M., Pironon, J. (1989) A model for ^{238}U radioactive daughter loss from sediment-hosted pitchblende deposits and the Late Permian-Early Triassic depositional U-Pb age of the Müllenbach uranium ore. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 80(1):45-53.1556.

Hoskin, P.W.O. (2000) Patterns of chaos: Fractal statistics and oscillatory chemistry of zircon. *Geochim cosmochim Acta* 64:1905-1923.

Hunt, G.R., Salisbury, J.W., Lenhoff, C.J. (1971) Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. *Modern Geology* 2:195-205.

Janeczek, J. (1991) Composition and origin of coffinite from Jachymov, Czechoslovakia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte* 9:385-395

Janeczek, J., Ewing, R.C. (1996) Phosphatian coffinite with rare earth elements and Ce-rich françoisite-(Nd) from sandstone beneath a natural fission reactor at Bangombé, Gabon. *Mineralogical Magazine* 60:665-669.

Kusiak, M.A., Whitehouse, M.J., Wilde, S.A., Nemchin, A.A., Clark, C. (2013) Mobilization of radiogenic Pb in zircon revealed by ion imaging: Implication for early Earth geochronology. *Geology* 41(3):291-294.

Lippmann, F. (1980) Phase diagrams depicting the aqueous solubility of binary mineral systems. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 139:1-25.

Mumpton, F.A., Roy, R. (1961) Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochimica et cosmochimica Acta* 21:217-238.

Murakami, T., Chakoumakos, B.C., Ewing, R.C., Lumpkin, G.R., Weber, W.J. (1991) Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist* 76:1510-1532.

Nasdala, L., Lengauer, C.L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A.K., Seydoux-Guillaume, A.M. (2002) Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. *Chemical Geology* 191:121-140.

Nasdala, L., Kronz, A., Wirth, R., Váczi, T., Pérez-Soba, C., Willner, A., Kennedy, A.K. (2009) The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:1637-1650.

Overwijk, M.H.F., van den Heuvel, F.C., Bulle-Lieuwma, C.W.T. (1993) Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam. *Journal of Vacuum Science and Technology* 11:202.

Pagel, M. (2009) A review of the sources of uranium and associated elements in sediment-hosted U-Zr-Mo-V-Zn-(Hg) deposits. *Proceedings of the 10th SGA Meeting, Townsville, Australia*, Ed. P.J. Williams, *Smart Science for exploration and Mining*:601-603.

Pouchou, J.L., Pichoir, F. (1985) "PAP" phi-rho-Z procedure for improved quantitative microanalysis. In *Microbeam Analysis* (ed. J.L. Armstrong). San Francisco Press Inc., San Francisco:104-106.

Rasmussen, B. (2005a) Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at ~ 250°C. *Contrib. Mineral. Petrol.* 150:146-155.

Rasmussen, B. (2005b) Evidence for pervasive petroleum generation and migration in 3.2 and 2.63 Ga shales. *Geology* 33:497-500.

Roberts, S., McCaffrey, J., Giannuzzi, L., Stevie, F., Zaluzec, N. (2001) Advanced techniques in TEM specimen preparation. In: Zhang, Xiao-Feng, Zhang, Ze (Eds), *Progress in Transmission Electron Microscopy: Springer Series in Surface Sciences*, 38:336-342.

Sanguinetti, H., Oumarou, J., Chantetret, F. (1982) Localisation de l'uranium dans les figures de sédimentation du grès hôte du gisement d'Akouta (Niger). *C.R. AC. SC.* 294:591-594.

Schuhmacher, M., Fernandes, F., de Chambost, E. (2004) Achieving high reproducibility isotope ratios with the Cameca IMS 1270 in the multicollection mode. *Appl. Surf. Sci.* 231:878-882

Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., Deutsch, A. (2003) TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology* 31:973-976.

Seydoux-Guillaume, A.M., Bingen, B., Paquette, J.L., Bosse, V. (2015) Nanoscale evidence for uranium mobility in zircon and the discordance of U-Pb chronometers. *Earth and Planetary Science Letters* 409:43-48.

Taylor, D., Dalstra, H.J., Harding, A.E., Broadbent, G.C., Barley, M.E. (2001) Genesis of High-Grade Hematite Orebodies of the Hamersley Province, Western Australia. *Economic Geology* 96:837-873.

Turpin, L., Clauer, N., Forbes, P., Pagel, M. (1991) U-Pb, Sm – Nd and K-Ar systematics of the Akouta uranium deposit, Niger. *Chemical Geology (Isotope Geoscience)*, 87:217-230.

Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Vallet, J.W., Cavosie, A.J., Wilde, S.A., Ewing, R.C. (2004) Nanoscale occurrence of Pb in an Archean zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(22):4679-4686.

Valley, J.W., Cavosie, A.J., Ushikubo, T., Reinhard, D.A., Lawrence, D.F., Larson, D.J., Clifton, P.H., Kelly, T.F., Wilde, S.A., Moser, D.E., Spicuzza, M.J. (2014) Hadean age for post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nature Geoscience* 7:219-223.

Valsardieu, C. (1971) étude géologique et paléogéographique du bassin de Tim Mersoï, région d'Agadès (République du Niger). Thèse de doctorat, Université de Nice, 518pp.

Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffi, W.L., Meier, M., Oberli, F., Quadt, A., Roddick, J.C., Spiegel, W. (1995) Three natural standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses, *Geostandard Newslett.* 19(1):1-23.

Wirth, R. (2004) Focused Ion Beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 16:863-877.

Wirth, R. (2009) Focused ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on nanometer scale. *Chemical Geology* 261:217-229.

Young, R.J. (1997) Application of the focused ion beam in materials characterization and failure analysis. *Microstructural Science* 25:491-496.

Zhang, M., Salje, E.K.H., Farnan, I., Graeme-Barber, A., Daniel, P., Ewing, R.C., Clark, A.M., Leroux, H. (2000) Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter* 12:1915-1925.

Annexe 4

Table3: Representative electron microprobe analyses and structural formulae of zircon, formulae calculated on the basis of 4 oxygen atoms.

samples	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B
zone	1	1	1	1	4	4	4	6	6	6	6	7	7	9
Anal. No.	12	13	14	15	16	17	18	21	22	23	24	25	27	30
mineral	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn
proximity to			OxFe	OxFe	Py	Py	Py					OxFe	OxFe	
Na ₂ O					0.38	0.13	0.02	0.04	0.03	0.19	0.17	0.13	0.11	0.21
Al ₂ O ₃	5.41	3.84	2.11	1.83	2.21	1.53	2.41	5.13	1.99	4.46	3.66	3.83	4.72	3.27
SiO ₂	27.02	25.14	23.25	22.15	18.23	20.10	19.96	26.07	20.00	22.05	22.62	22.35	24.33	19.82
P ₂ O ₅	0.46	0.46	0.51	0.48	0.47	0.50	0.52	0.37	0.36	0.34	0.36	0.36	0.37	0.44
K ₂ O	0.20	0.07	0.02	0.03	0.27	0.10	0.10	0.20	0.08	0.12	0.11	0.53	0.52	0.32
CaO	3.52	3.62	4.15	4.33	3.86	3.84	3.50	3.21	3.07	2.82	3.13	3.89	3.55	3.47
TiO ₂	0.51	0.27	0.47	0.51	0.96	0.19	0.14	0.11	0.09	0.11	0.11	0.50	0.35	0.11
VO ₂	0.28	0.20	0.18	0.14	0.83	0.82	0.86	0.55	0.49	0.50	0.50	0.29	0.29	0.78
FeO	1.87	1.46	1.06	1.14	0.69	0.41	0.95	2.03	0.61	2.80	2.02	3.06	2.30	1.25
Y ₂ O ₃	0.84	0.91	1.13	1.00	0.23	0.32	0.35	1.12	0.93	0.88	0.98	0.91	0.87	0.52
ZrO ₂	39.5	41.8	47.8	47.8	18.1	23.4	23.8	38.2	36.3	35.2	38.0	36.4	34.7	27.7
Ce ₂ O ₃	0.39	0.49	0.60	0.58	0.23	0.39	0.41	0.30	0.37	0.27	0.33	0.32	0.31	0.38
HfO ₂	0.35	0.39	0.48	0.45	0.04	0.08	0.08	0.32	0.25	0.24	0.29	0.35	0.31	0.11
PbO	0.2			0.2	0.3									
ThO ₂														
UO ₂	8.5	6.6	9.1	9.6	40.0	34.2	34.5	6.3	11.1	8.0	9.4	11.5	7.7	22.3
total	89.07	85.20	90.76	90.23	86.74	86.07	87.65	83.93	75.67	77.95	81.67	84.40	80.44	80.66
Na ⁺					0.035	0.011	0.001	0.003	0.003	0.015	0.013	0.010	0.008	0.018
Al ³⁺	0.222	0.166	0.091	0.080	0.122	0.082	0.125	0.221	0.103	0.214	0.171	0.176	0.215	0.170
Si ⁴⁺	0.943	0.925	0.848	0.825	0.857	0.906	0.882	0.952	0.885	0.899	0.895	0.874	0.943	0.876
P ⁵⁺	0.013	0.014	0.016	0.015	0.019	0.019	0.019	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012	0.012	0.017
K ⁺	0.009	0.003	0.001	0.001	0.016	0.006	0.005	0.009	0.005	0.006	0.006	0.027	0.026	0.018
Ca ²⁺	0.132	0.143	0.162	0.173	0.194	0.186	0.166	0.126	0.146	0.123	0.133	0.163	0.147	0.164
Ti ⁴⁺	0.013	0.007	0.013	0.014	0.034	0.006	0.005	0.003	0.003	0.004	0.003	0.015	0.010	0.004
V ⁴⁺	0.007	0.005	0.005	0.004	0.028	0.027	0.028	0.015	0.016	0.015	0.014	0.008	0.008	0.025
Fe ²⁺	0.055	0.045	0.032	0.035	0.027	0.016	0.035	0.062	0.023	0.095	0.067	0.100	0.075	0.046
Y ³⁺	0.016	0.018	0.022	0.020	0.006	0.008	0.008	0.022	0.022	0.019	0.021	0.019	0.018	0.012
Zr ⁴⁺	0.672	0.749	0.849	0.868	0.414	0.515	0.514	0.680	0.783	0.699	0.734	0.694	0.656	0.597
Ce ³⁺	0.005	0.007	0.008	0.008	0.004	0.006	0.007	0.004	0.006	0.004	0.005	0.005	0.004	0.006
Hf ⁴⁺	0.004	0.004	0.005	0.005	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.001
Pb ²⁺	0.002			0.002	0.003									
Th ⁴⁺														
U ⁴⁺	0.066	0.054	0.073	0.079	0.419	0.343	0.339	0.051	0.109	0.073	0.082	0.100	0.067	0.219
total	2.158	2.140	2.124	2.129	2.179	2.133	2.136	2.162	2.119	2.182	2.160	2.206	2.193	2.176

4B 9 31	4B 10 32	4B 10 33	4B 10 34	4B 11 35	4B 11 36	4B 12 37	4B 12 38	4B 13 39	4B 13 40	4B 13 41	4B 14 42	4B 14 43	4B 15 47	4B 15 48	4C 1 52	4C 1 53	4C 2 54
Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn Py	Zrn Py	Zrn	Zrn	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn Pech	Zrn Pech	Zrn	Zrn	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn Pech
	0.09	0.12	0.84	0.07	0.17	0.06	0.09	0.01	0.13	0.05	0.14	0.09	0.04	0.05		0.04	0.08
1.10	1.94	2.60	2.52	1.65	2.40	2.04	1.70	1.53	1.64	1.78	2.11	3.07	2.10	1.81	2.37	2.99	1.50
18.63	20.49	23.86	24.40	20.77	25.31	22.16	23.68	26.39	22.13	21.16	22.10	18.54	20.45	19.54	23.07	24.85	20.67
0.60	0.45	0.44	0.48	0.50	0.46	0.34	0.37	0.37	0.37	0.37	0.62	0.61	0.36	0.34	0.47	0.44	0.37
0.07	0.10	0.11	0.08	0.12	0.11	0.06	0.07	0.06	0.08	0.07	0.20	0.12	0.04	0.05	0.06	0.11	0.07
3.59	2.72	2.90	3.06	3.28	2.76	2.83	4.10	3.05	3.07	3.28	3.22	3.09	4.09	4.00	3.71	3.64	3.74
0.04	0.11	0.11	0.13	0.18	0.19	0.09	0.10	0.08	0.07	0.08	0.03	0.04	0.10	0.10	0.36	0.29	0.42
0.91	0.34	0.35	0.36	0.34	0.31	0.44	0.45	0.53	0.53	0.56	1.27	1.27	0.31	0.30	0.20	0.20	0.43
0.07	0.46	0.71	0.75	0.62	0.70	0.58	0.31	0.31	0.32	0.36	0.43	0.69	0.62	0.48	2.18	4.31	0.17
0.65	0.75	0.90	1.01	0.78	0.74	0.73	0.81	0.76	0.76	0.79	0.33	0.34	0.82	0.85	1.09	1.03	0.70
32.5	38.5	42.4	44.9	41.7	39.4	36.3	37.7	36.4	36.9	37.7	20.5	21.2	38.6	37.3	48.1	48.3	44.2
0.45	0.48	0.49	0.45	0.51	0.49	0.50	0.55	0.55	0.55	0.58	0.27	0.27	0.42	0.45	0.46	0.43	0.36
0.14	0.27	0.36	0.41	0.34	0.41	0.26	0.27	0.25	0.25	0.26	0.05	0.04	0.32	0.29	0.45	0.42	0.33
								0.08						0.12			0.1
26.3	12.9	10.4	9.1	13.3	11.1	12.8	14.9	18.7	18.4	20.2	27.2	26.7	10.8	10.8	4.3	3.7	9.9
85.00	79.57	85.70	88.50	84.17	84.58	79.17	85.18	89.00	85.14	87.21	78.37	76.05	79.10	76.44	86.83	90.79	83.18
	0.007	0.009	0.060	0.005	0.013	0.005	0.007	0.001	0.010	0.004	0.012	0.009	0.003	0.004		0.002	0.007
0.057	0.098	0.117	0.109	0.079	0.108	0.101	0.079	0.068	0.079	0.086	0.113	0.175	0.105	0.094	0.103	0.123	0.072
0.828	0.874	0.909	0.897	0.846	0.966	0.932	0.935	1.000	0.906	0.864	1.008	0.896	0.866	0.862	0.853	0.869	0.836
0.023	0.016	0.014	0.015	0.017	0.015	0.012	0.012	0.012	0.013	0.013	0.024	0.025	0.013	0.013	0.015	0.013	0.013
0.004	0.005	0.005	0.004	0.006	0.005	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.012	0.007	0.002	0.003	0.003	0.005	0.003
0.171	0.124	0.118	0.120	0.143	0.113	0.127	0.173	0.124	0.134	0.144	0.158	0.160	0.186	0.189	0.147	0.137	0.162
0.001	0.003	0.003	0.004	0.006	0.005	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.003	0.003	0.010	0.008	0.013
0.029	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.013	0.013	0.015	0.016	0.017	0.042	0.045	0.009	0.009	0.005	0.005	0.013
0.003	0.016	0.023	0.023	0.021	0.022	0.020	0.010	0.010	0.011	0.012	0.016	0.028	0.022	0.018	0.067	0.126	0.006
0.015	0.017	0.018	0.020	0.017	0.015	0.016	0.017	0.015	0.016	0.017	0.008	0.009	0.018	0.020	0.022	0.019	0.015
0.704	0.801	0.788	0.804	0.829	0.733	0.744	0.727	0.671	0.735	0.750	0.455	0.499	0.797	0.802	0.867	0.824	0.873
0.007	0.008	0.007	0.006	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.004	0.005	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005
0.002	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004
								0.001						0.001			0.002
0.260	0.122	0.088	0.075	0.120	0.095	0.120	0.131	0.157	0.167	0.184	0.276	0.287	0.102	0.106	0.035	0.029	0.089
2.104	2.106	2.113	2.150	2.112	2.110	2.108	2.123	2.090	2.106	2.108	2.130	2.147	2.137	2.136	2.138	2.171	2.112

4C 2 55	4C 3 57	4C 3 58	4C 4 59	4C 4 60	4C 5 61	4C 6 62	4C 6 63	4C 6 64	4C 7 66	4C 8 67	4C 8 68	4C 8 69	4C 9 70	4C 9 71	4C 9 72	4C 10 73	4C 10 75
Zrn Pech	Zrn	Zrn	Zrn Pech	Zrn Pech	Zrn OxFe	Zrn/U	Zrn/U	Zrn/U	Zrn	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn Pech	Zrn Pech	Zrn Pech	Zrn	Zrn
0.03				0.03					0.10				0.07	0.01	0.13	0.03	0.03
1.70	1.92	2.00	2.07	2.30	2.14	1.81	1.55	1.83	1.80	2.04	1.96	2.15	1.58	1.33	1.58	1.46	1.43
20.19	20.48	24.05	22.93	23.14	23.76	21.97	20.51	22.40	23.01	22.96	23.54	23.43	19.18	18.68	17.96	23.90	23.39
0.43	0.50	0.53	0.51	0.48	0.49	0.54	0.54	0.52	0.43	0.49	0.42	0.49	0.47	0.44	0.43	0.37	0.39
0.04	0.03	0.03	0.04	0.07	0.05	0.03	0.04	0.05	0.07	0.03	0.03	0.03	0.13	0.07	0.11	0.10	0.08
3.89	4.00	4.18	4.54	4.34	4.45	4.38	4.16	4.35	4.16	4.27	4.16	4.40	3.76	3.94	3.94	3.59	3.79
0.53	0.42	0.36	0.52	0.58	0.19	0.22	0.25	0.24	0.23	0.15	0.16	0.16	0.44	0.33	0.60	0.13	0.15
0.44	0.17	0.16	0.46	0.43	0.21	0.40	0.38	0.40	0.50	0.23	0.23	0.24	0.64	0.63	0.55	0.60	0.64
0.20	1.79	0.84	0.30	0.50	1.09	0.24	0.21	0.24	0.26	0.95	0.83	1.38	0.27	0.14	0.35	0.17	0.12
0.80	1.08	1.15	1.20	1.08	1.13	0.96	0.80	0.89	0.60	0.90	0.85	0.88	0.52	0.60	0.48	0.76	0.79
45.5	43.1	47.0	46.4	44.5	49.5	45.6	42.8	45.4	38.8	50.2	46.5	47.9	29.3	32.7	28.0	38.0	39.8
0.35	1.26	1.52	0.39	0.34	0.57	0.58	0.52	0.58	0.58	0.53	0.52	0.51	0.36	0.43	0.35	0.41	0.43
0.36	0.38	0.42	0.47	0.50	0.47	0.32	0.30	0.32	0.24	0.41	0.40	0.44	0.16	0.18	0.14	0.26	0.26
0.9			0.2	0.3											0.1		
										0.10	0.09	0.10					
11.7	6.5	6.7	6.1	7.6	6.5	12.6	13.3	13.4	16.7	8.4	8.6	8.3	23.2	22.0	22.4	14.1	17.0
87.08	81.61	88.92	86.10	86.21	90.60	89.65	85.45	90.63	87.44	91.67	88.30	90.44	80.11	81.51	77.15	83.84	88.31
0.002				0.002					0.008				0.006	0.001	0.012	0.002	0.003
0.079	0.091	0.086	0.092	0.102	0.091	0.081	0.074	0.081	0.083	0.087	0.086	0.092	0.085	0.070	0.088	0.068	0.066
0.800	0.829	0.878	0.860	0.872	0.854	0.834	0.826	0.842	0.901	0.831	0.875	0.853	0.874	0.840	0.855	0.950	0.909
0.014	0.017	0.016	0.016	0.015	0.015	0.017	0.018	0.017	0.014	0.015	0.013	0.015	0.018	0.017	0.017	0.013	0.013
0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.007	0.004	0.007	0.005	0.004
0.165	0.174	0.164	0.183	0.175	0.171	0.178	0.180	0.175	0.174	0.166	0.166	0.171	0.184	0.190	0.201	0.153	0.158
0.016	0.013	0.010	0.015	0.017	0.005	0.006	0.008	0.007	0.007	0.004	0.004	0.004	0.015	0.011	0.021	0.004	0.004
0.013	0.005	0.004	0.012	0.012	0.005	0.011	0.011	0.011	0.014	0.006	0.006	0.006	0.021	0.020	0.019	0.017	0.018
0.007	0.061	0.026	0.009	0.016	0.033	0.008	0.007	0.008	0.008	0.029	0.026	0.042	0.010	0.005	0.014	0.006	0.004
0.017	0.023	0.022	0.024	0.022	0.022	0.019	0.017	0.018	0.012	0.017	0.017	0.017	0.013	0.014	0.012	0.016	0.016
0.879	0.851	0.837	0.849	0.817	0.868	0.843	0.841	0.833	0.740	0.886	0.843	0.850	0.651	0.717	0.650	0.737	0.754
0.005	0.019	0.020	0.005	0.005	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006
0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
0.010			0.002	0.003													
										0.001	0.001	0.001					
0.103	0.058	0.054	0.051	0.064	0.052	0.107	0.119	0.112	0.145	0.068	0.072	0.067	0.236	0.221	0.238	0.124	0.147
2.116	2.147	2.124	2.125	2.129	2.130	2.117	2.115	2.116	2.122	2.122	2.121	2.133	2.128	2.120	2.144	2.104	2.104

4C 11 76	4C 11 77	4C 11 78	4C 14 82	4C 14 83	4C 15 84	4C 15 85	4C 15 86	4C 16 87	4C 16 88	4C 17 89	4C 17 90
Zrn Pech	Zrn Pech	Zrn Pech	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn OxFe	Zrn	Zrn
0.31	0.13	0.22	0.03	0.03	0.06	0.07	0.27	0.03		0.03	0.15
4.63	1.49	1.66	1.03	1.22	1.76	1.86	6.78	1.76	2.59	3.32	1.97
23.29	19.90	20.02	18.95	20.17	19.59	20.95	26.09	21.36	23.86	24.14	21.22
0.36	0.42	0.50	0.53	0.55	0.51	0.49	0.37	0.39	0.36	0.39	0.43
0.29	0.08	0.12	0.07	0.08	0.15	0.13	0.69	0.06	0.07	0.24	0.04
3.23	3.23	3.45	3.83	3.85	3.46	3.61	2.79	4.13	3.79	3.94	4.17
0.32	0.34	0.34	0.12	0.06	0.06	0.07	0.04	0.11	0.12	0.17	0.27
0.24	0.20	0.25	0.71	0.79	0.88	0.89	1.03	0.43	0.34	0.28	0.27
2.21	0.53	0.50	0.15	0.25	0.51	0.57	3.07	0.53	1.03	1.27	3.03
0.65	0.81	0.89	0.55	0.62	0.46	0.48	0.31	0.94	0.89	0.83	0.80
28.8	36.4	38.0	31.6	33.2	29.4	31.4	21.6	41.4	40.8	40.9	42.9
0.32	0.38	0.43	0.47	0.51	0.55	0.55	0.37	0.43	0.42	0.43	0.39
0.17	0.24	0.26	0.13	0.16	0.14	0.15	0.09	0.33	0.34	0.40	0.41
0.1											
16.0	13.3	16.9	27.9	26.9	22.8	25.6	16.8	9.0	8.9	8.6	7.5
81.00	77.37	83.50	86.14	88.37	80.35	86.81	80.28	80.95	83.53	84.92	83.47
0.025	0.011	0.018	0.003	0.002	0.005	0.006	0.020	0.002		0.002	0.011
0.222	0.078	0.082	0.054	0.061	0.094	0.092	0.314	0.084	0.118	0.148	0.092
0.948	0.879	0.843	0.838	0.854	0.884	0.883	1.025	0.872	0.921	0.912	0.840
0.012	0.016	0.018	0.020	0.020	0.019	0.018	0.012	0.013	0.012	0.012	0.014
0.015	0.004	0.006	0.004	0.004	0.009	0.007	0.035	0.003	0.004	0.012	0.002
0.141	0.153	0.156	0.181	0.175	0.167	0.163	0.118	0.181	0.157	0.159	0.177
0.010	0.011	0.011	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.004	0.005	0.008
0.007	0.006	0.007	0.023	0.024	0.029	0.027	0.029	0.013	0.010	0.008	0.008
0.075	0.019	0.018	0.006	0.009	0.019	0.020	0.101	0.018	0.033	0.040	0.100
0.014	0.019	0.020	0.013	0.014	0.011	0.011	0.006	0.020	0.018	0.017	0.017
0.572	0.783	0.780	0.683	0.686	0.648	0.645	0.413	0.825	0.769	0.753	0.828
0.005	0.006	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006
0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.004	0.004	0.004	0.005
0.001											
0.145	0.130	0.158	0.275	0.253	0.229	0.240	0.147	0.082	0.076	0.072	0.066
2.196	2.119	2.128	2.112	2.112	2.127	2.125	2.229	2.128	2.130	2.150	2.174

4B	4B	4B	4B
2	2	2	2
10	49	50	51
Zrn (FIB-TEM)	Zrn (FIB-TEM)	Zrn (FIB-TEM)	Zrn (FIB-TEM)
1.27	0.07	0.86	0.07
3.55	1.97	3.92	1.51
22.81	27.41	23.40	22.49
0.35	0.43	0.35	0.41
0.33	0.05	0.26	0.10
3.37	3.74	3.18	3.45
0.20	0.29	0.20	0.23
0.22	0.17	0.22	0.19
1.70	0.98	1.85	0.91
0.66	0.80	0.63	0.71
42.8	47.9	39.7	49.2
0.46	0.54	0.40	0.53
0.30	0.41	0.30	0.36
5.5	5.6	4.5	5.8
83.46	90.35	79.84	85.91
0.093	0.005	0.065	0.005
0.159	0.080	0.179	0.067
0.866	0.950	0.906	0.852
0.011	0.013	0.011	0.013
0.016	0.002	0.013	0.005
0.137	0.139	0.132	0.140
0.006	0.008	0.006	0.007
0.002	0.002	0.002	0.002
0.054	0.028	0.060	0.029
0.013	0.015	0.013	0.014
0.791	0.809	0.750	0.909
0.006	0.007	0.006	0.007
0.003	0.004	0.003	0.004
0.046	0.043	0.039	0.049
2.205	2.104	2.185	2.103

Chapitre 3

*Les oxy-hydroxydes de fer dans les environnements
géologiques favorables aux gisements d'uranium*

1 Introduction

Les gisements d'uranium à uraninite et à pechblende se présentent toujours avec une variation de couleur, passant le plus généralement du grisâtre à des couleurs jaune à rouge. C'est à l'interface entre ces deux couleurs que l'uranium précipite. Par un processus de réduction, l'uranium passe de la valence 6+, où il est mobile dans un fluide oxydant, à la valence 4+, où il précipite sous forme d'oxyde d'uranium (uraninite et pechblende). Mais cette réaction n'est pas la seule à se produire lors du passage d'un faciès réduit à un faciès oxydé. En effet, Harshman (1974) a montré une succession de réactions d'oxydoréduction pour les éléments comme le sélénium, le vanadium, l'uranium et le molybdène, dans un gisement de type roll front (E-U), ce qui donne une succession minéralogique typique.

Le fer est un des éléments le plus sensible aux variations redox et de plus, c'est un élément abondant dans les roches. Le changement de couleur observé dans les gisements d'uranium est lié aux changements minéralogiques des minéraux du fer dans les roches. Dans la partie réduite (de couleur grisâtre) le fer est sous forme de sulfure de fer (pyrite généralement) alors que dans la partie oxydée (de couleur jaune à rouge) le fer est sous forme d'oxy-hydroxyde de fer (hématite, limonite). Empiriquement, les spécialistes de l'uranium ont montré que l'hématite liée aux minéralisations uranifères, présentait une couleur particulière. Un spécialiste comme Adams a décrit deux types d'hématite dans les grès de Jakpile (Nouveau Mexique, E-U) dont une hématite en plaquettes hexagonales qui donne une couleur rouge profond ("deep red hematite") (Adams et al., 1978).

Pour qu'un minéral colore une roche, il doit absorber la lumière dans la partie visible du spectre, entre 380 (violet) et 780 (rouge) nm. L'absorption de la lumière est due à des interactions entre la lumière et les électrons de valence dans un minéral. Le spectre d'absorption dépend de la structure du minéral, du type d'ions et de sa concentration dans le solide. Chaque oxy-hydroxyde de fer a une couleur typique, mais la couleur d'un oxy-hydroxyde de fer peut varier en fonction des substitutions d'éléments dans les cristaux (Cornell et Schertmann, 2003).

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les différents types d'oxy-hydroxyde de fer dans différents gisements d'uranium. Le fait de travailler sur plusieurs types de gisements est de pouvoir comparer les différents signaux obtenus par différentes méthodes pour tenter de faire ressortir un point commun. Cette étude concerne un échantillonnage provenant d'un gisement de type roll front

en Mongolie, d'un gisement de type tectono-lithologique au Niger et enfin sur un gisement de type discordance à Kigavik (Nunavut, Canada). De plus, cette étude s'appuiera sur trois principales méthodes : la quantification de la couleur avec un spectromètre infrarouge de terrain, la spectroscopie Raman et la chimie des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer. Les échantillons seront bien sûr replacés dans leur contexte géologique et les oxy-hydroxydes de fer dans leurs paragenèses respectives. De plus, d'autres techniques analytiques (balance de Curie, infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X et thermo-analyses : ATG et ATD) viendront compléter cette étude sur quelques échantillons particuliers.

2 Contexte géologique

2.1 Niger

Le contexte géologique des échantillons provenant de la mine de Cominak (Arlit, Niger) est présenté dans la partie 2 du chapitre 2.

2.2 Gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie)

Le contexte géologique des échantillons provenant du gisement de Zoovch Ovoo (Bassin Est Gobi) est présenté dans la partie 2 du chapitre 1.

2.3 Gisement de Kiggavik (Canada)

Le secteur de Kiggavik fait partie du bouclier canadien, ensemble géologique complexe, dont l'organisation actuelle est liée à l'accrétion de cratons archéens soudés par des ceintures orogéniques lors des phases Talson-Thelon (2,0 – 1,9 Ga) et Trans-Hudsonienne (1,9 – 1,8 Ga) (Hoffman 1988 ; Hoffman, 1990). Les minéralisations en uranium se mettent en place à la discordance entre des bassins intracontinentaux paléo-méso-protérozoïques, de composition silico-clastique (figure 1) et un socle méso-archéen, composé de granite, granodiorite et de gneiss ocellés

(2866 ± 6 Ma, Zaleski et al., 2001). Les bassins, en particulier celui du Thelon, contiennent une séquence sédimentaire subhorizontale, dominée par des environnements fluviaux, riche en quartz, avec des faciès plus fins et siltites intercalés, correspondant à des faciès de plaine d'inondation (Rainbird et al., 2003). Au niveau de la discordance les roches sont affectées par une forte hématite (centimètre à la centaine de mètres d'épaisseur), développée aux niveaux des structures tectoniques. Cette hématite est très discutée dans la littérature, généralement interprétée comme une paléo-altération liée à la formation d'un régolithe (Macdonald, 1980 ; Hoeve et Quirt, 1984) ou issue de l'interaction entre des saumures oxydantes issue du bassin avec la partie supérieure des roches réduites du socle au cours de la diagenèse (Cuney et al., 2003) ou un profil régolithique repris par la diagenèse (Pagel et al., 1993).

La minéralisation uranifère est fortement contrôlée par les structures tectoniques. Ces failles sont souvent héritées des phases de structuration archéennes et paléo-protérozoïques, qui s'expriment sous la forme de zones mylonitiques graphiteuses (figure 2). Ces zones de déformations majeures du socle sont ensuite réactivées lors de l'histoire tectonique post-sédimentaire. De plus, avec un réseau de failles secondaires cela forme des zones favorables à la circulation de fluides et dont le rôle dans le contrôle de la minéralisation a été mis en évidence dans plusieurs gisements de type discordance (McGill et al., 1993 pour le gisement de Cigar Lake ; Beaudemont et Fedorowich, 1996 pour le gisement Cluff Lake).

A Kiggavik, les minéralisations uranifères sont encaissées dans des métasédiments archéens appartenant au groupe de Woodburn et dans une moindre mesure des granodiorites métamorphisées (mésio-Archéen). Les roches intrusives sont des granites et des syénites sous forme de dykes sécants sur la foliation horizontale (Peterson et al., 2002). Les minéralisations sont principalement situées au contact entre les unités lithologiques ou les structures bréchiques qui forment souvent des zones favorables au dépôt des lentilles minéralisées.

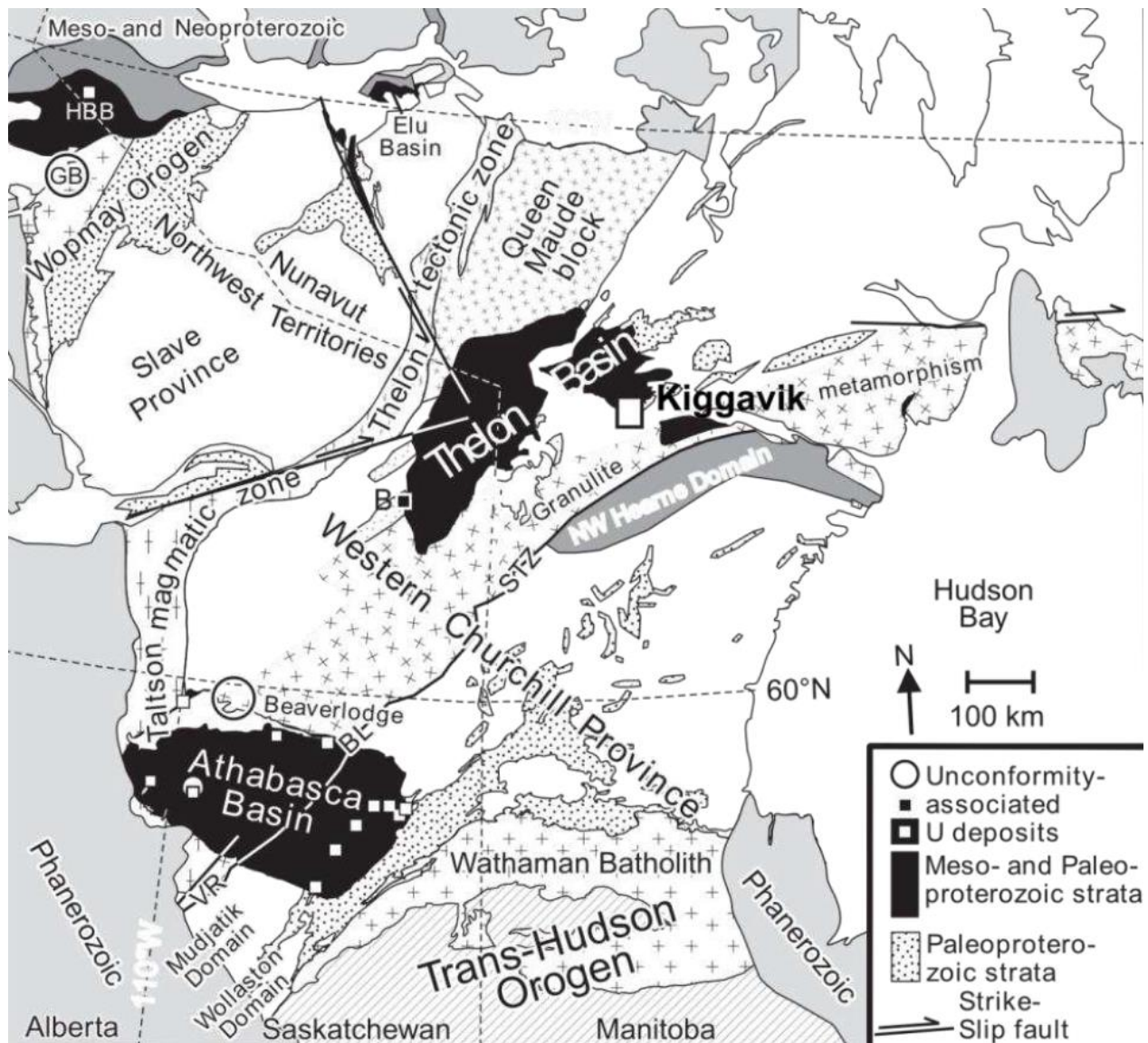
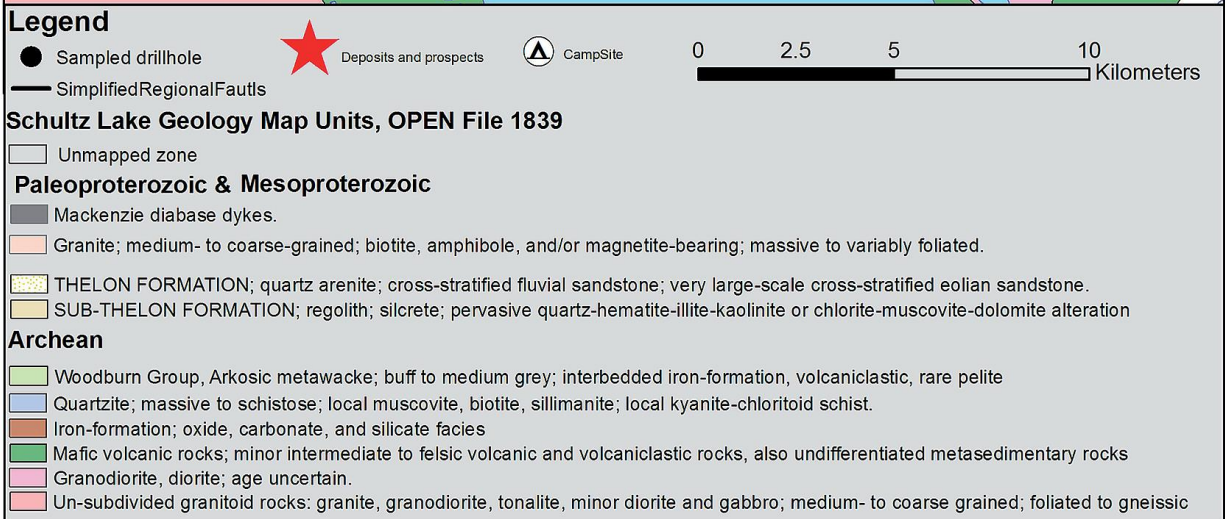
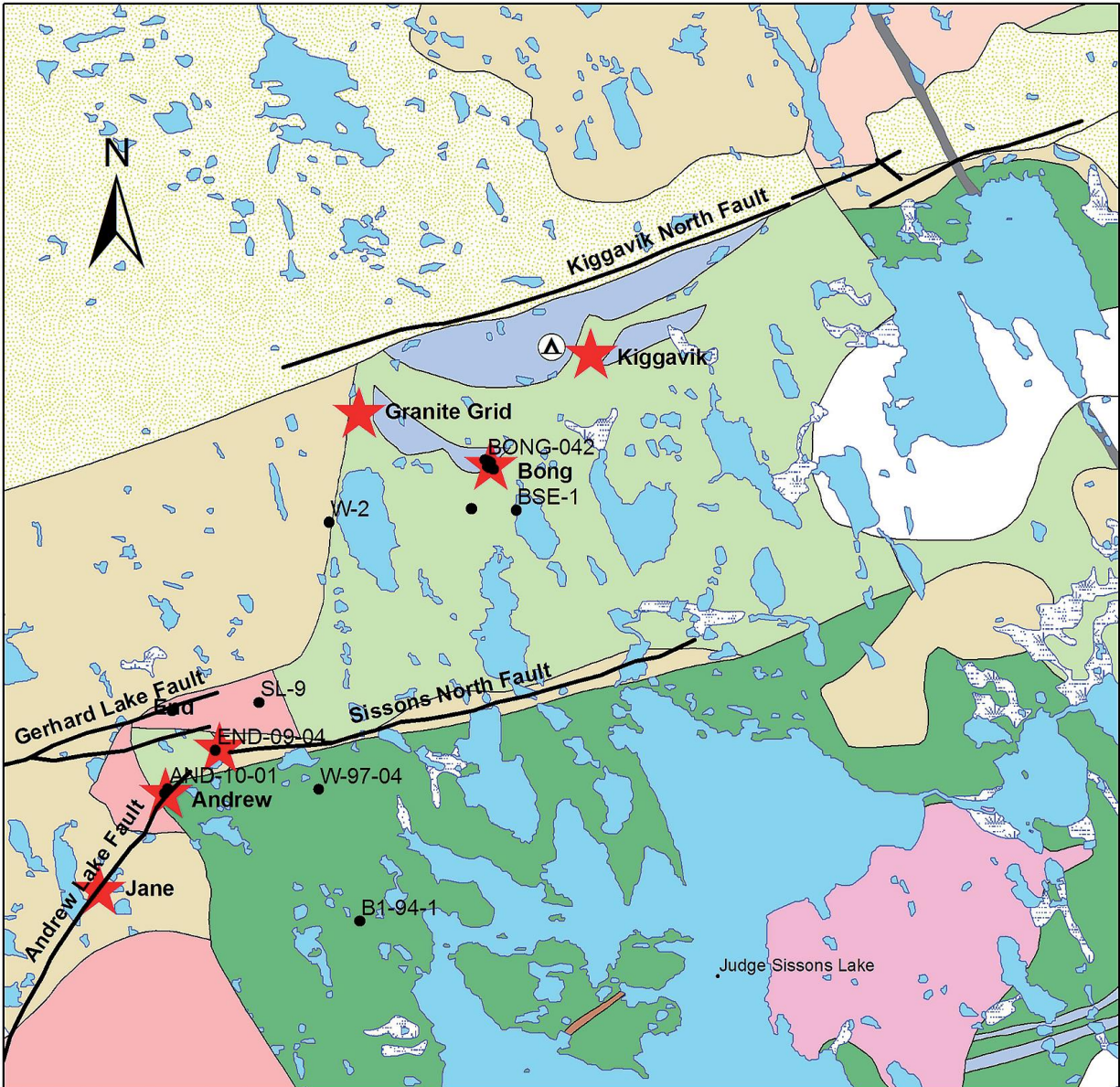


Figure 1 : Localisation des bassins intracontinentaux meso-protérozoïques de la partie Ouest du bouclier Canadien (modifié par Riegler, 2013 d'après Jefferson et al., 2007 et Thomas et al., 2000).

Figure 2 : Carte géologique simplifiée du secteur de Kiggavik, avec les différents gîtes et des secteurs en cours d'exploration. Les points noirs représentent les sondages, seuls des échantillons provenant des secteurs d'End et Andrew ont été échantillonnés dans notre étude (Riegler, 2013).



3 Échantillonnage

3.1 Niger

Plusieurs échantillons ont été utilisés provenant de la mine de Cominak, dont l'échantillon TP013 déjà décrit dans la partie 4.1 du chapitre 2.

L'échantillon 9585, front redox uranifère, a été prélevé dans les grès du Guezouman du quartier 43 dans le secteur d'Ebba Nord. La minéralisation est en ciment (pechblende principalement), la partie réduite, de couleur grisâtre contient notamment de la pyrite. La partie oxydée présente deux couleurs : rouge, caractérisée par la présence d'hématite en ciment, et la couleur jaune, caractérisée par la présence de goethite.

L'échantillon 105, a été prélevé dans les grès du Guezouman du quartier 36, secteur Akola. Cet échantillon a été prélevé par Cavellec (2006), cet échantillon représente le faciès cocarde décrit Forbes (1988), c'est à dire avec une zone à ciment de pechblende entourée par une zone à ciment de calcite, le tout entouré par une zone à ciment d'oxy-hydroxyde de fer. Les échantillons 316 et 317 sont des grès non uranifères prélevés à l'affleurement (par Cavellec, 2006) dans la formation de Tamamaït à l'Ouest de la faille d'Arlit. Ils sont caractéristiques de l'oxydation de la région, principalement composé de quartz et de ciment calcitique, ils contiennent aussi de l'hématite que l'on pourra comparer aux échantillons uranifères.

3.2 Gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie)

Les échantillons utilisés pour cette étude sont les mêmes que ceux du chapitre 1, ils ont présentés dans la partie 2 du chapitre 1.

3.3 Gisement de Kiggavik (Canada)

Les échantillons étudiés proviennent de l'échantillonnage de la thèse de Thomas Riegler (Riegler, 2013), la description générale des échantillons est donnée dans le tableau 1. Il s'est

effectué dans deux secteurs, celui d'Andrew avec 9 échantillons sur un seul sondage qui recoupe à la fois les faciès minéralisés et non minéralisés et celui d'End avec 9 échantillons sur 5 sondages pour avoir une bonne représentativité des faciès. Cet échantillonnage permet de documenter la variation latérale des oxy-hydroxydes de fer dans les roches fraîches, altérées et minéralisées.

Tableau 1 : Description générale des échantillons étudiés pour le gisement de Kiggavik.

forages	profondeur (m)	échantillons	Spp γ (coups)	description
AND 10-01	13.7	AND 10-01_01	50	Métasédiment, avec hématite rouge brique modérée à forte, quelques fractures à quartz et traces de décoloration
	41.4	AND 10-01_05	45	BIF archéen magnétite altérée en hématite
	57.6	AND 10-01_08	35	Métasédiment fortement hématitisé rouge brique. Microfracture à remplissage d'argiles blanches
	84.2	AND 10-01_10	35	Remplissage de fracture hydraulique à quartz et hématite spéculaire
	92.5	AND 10-01_11	40	Métasédiment avec hématite rouge brique modérée, traces de décoloration suivant la foliation
	147.7	AND 10-01_18	7000	Pechblende massive avec hématite brune
	203.1	AND 10-01_24	100	Hématite rouge brique, traces d'uranium sous forme de mouche avec des couronnes de limonite et d'argile blanche
	285.4	AND 10-01_32	90	Métasédiment avec forte hématitisation rouge brique, traces de minéralisation et de limonite
	326.1	AND 10-01_35	150	Facies grossier, métasédiment avec hématite rouge brique et traces d'uranium dans la foliation, traces de décoloration.

END 09-04	165.6	END 09-04_13	40	Métasédiment à hématite lie de vin avec réseaux de fractures verticales à hématite rouge brique. Plan strié avec pitch 70. Hématisation similaire à ce que l'on peut observer sur la SSN flt.
	197.0	END 09-04_16	35	Métasédiment rouge brique avec traces de décoloration le long de la foliation
	311.8	END 09-04_28	2700	Traces d'uranium dans fracture avec hématite brune
END 09-05	210.9	END 09-05_10	40	Zone de brèche-tectonique avec hématite. Reprise sur une zone cimentée par hématite spéculaire.
END 09-07	348.6	END 09-07_10	40	Pegmatite, filon de feldspath, ciment de chlDG et py associé. Reprise par filon de quartz plus tardif et traces d'hématite de couleur sang.
END 09-09	67.9	END 09-09_02	40	Metasédiment, veine d'hématite spéculaire, fragments de métasédiment décoloré et traces d'argile.
END 13-03	42.4	END 13-03_03	50	Microfractures (10cm) avec hématite rouge brique et lie de vin. Intense corrosion autour de la faille. Similaire à END13_02 mais plus intense
	53.3	END 13-03_04	50	Intense hématite et hématite spéculaire disséminée. Fracture de quartz et d'hématite rouge brique. Argilisation faible.
	92.0	END 13-03_07	50	Argile et hématite modérée.

4 Méthodes analytique

Cette étude s'appuie sur trois méthodes principales : la spectroscopie infrarouge de terrain pour la quantification de la couleur macroscopique des échantillons, la spectroscopie micro-Raman pour l'étude de la cristallinité des oxy-hydroxydes de fer et la sonde électronique pour l'analyse des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer. Avant tout, les oxy-hydroxydes de fer doivent être replacés dans leur contexte, les échantillons ont donc été étudiés par les techniques classiques de microscopie optique (lumière transmise et réfléchiée). Enfin, certains échantillons intéressants ont été soumis à des techniques plus poussées, afin de mieux les caractériser, avec la diffraction des rayons X, l'infrarouge à transformée de Fourier, la balance de Curie, la microscopie à force atomique et des études de thermoanalyse. Toutes ces techniques sont décrites ci-dessous.

4.1 Microscope optique et microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (SDE)

Les observations sur lames minces polies, en microscopie optique en lumière transmise et réfléchiée sont utilisées pour différencier les différentes phases minéralogiques et pour établir les relations entre les minéraux pour aboutir à une chronologie relative.

Le MEB Philips XL30 du laboratoire GEOPS (Université Paris Sud, Orsay, France) utilise un faisceau très fin d'électrons qui balaie point par point la surface de l'échantillon, préalablement carboné. Les observations ont été réalisées à la fois sur lames minces mais aussi sur fraction de roche, cette dernière permettant de mieux observer la morphologie. De plus, l'émission de rayons X, qui vient de l'ionisation des couches profondes des atomes, permet, grâce au détecteur RX SDE au germanium, de produire un spectre qui renseigne sur la nature chimique du minéral analysé. Les conditions d'analyses sont les suivantes : une tension de 15 à 30 kV, un courant de 1,5 nA et temps d'acquisition des spectres de 100s.

4.2 Couleur

La couleur des échantillons est relative, elle pourra changer en fonction de nombreux facteurs (Carron) :

- l'éclairage : une couleur n'est pas la même sous la lumière du jour ou une lumière artificielle (phénomène de métamérisme) ;
- le contexte dans lequel elle placée : environnement, voisinage, fond (phénomène de contraste simultané) ;
- la couleur vue précédemment : l'œil est influencé par ce qu'il a vu précédemment (phénomène de contraste successif) ;
- la dimension de la surface colorée et la distance de vision : l'augmentation (ou la diminution) de la surface modifie les caractères de la couleur ;
- la matière de l'objet sur laquelle elle est placée, tout est une question de contexte ;
- la personne qui la regarde : nul n'est certain que l'autre voit la couleur comme nous.

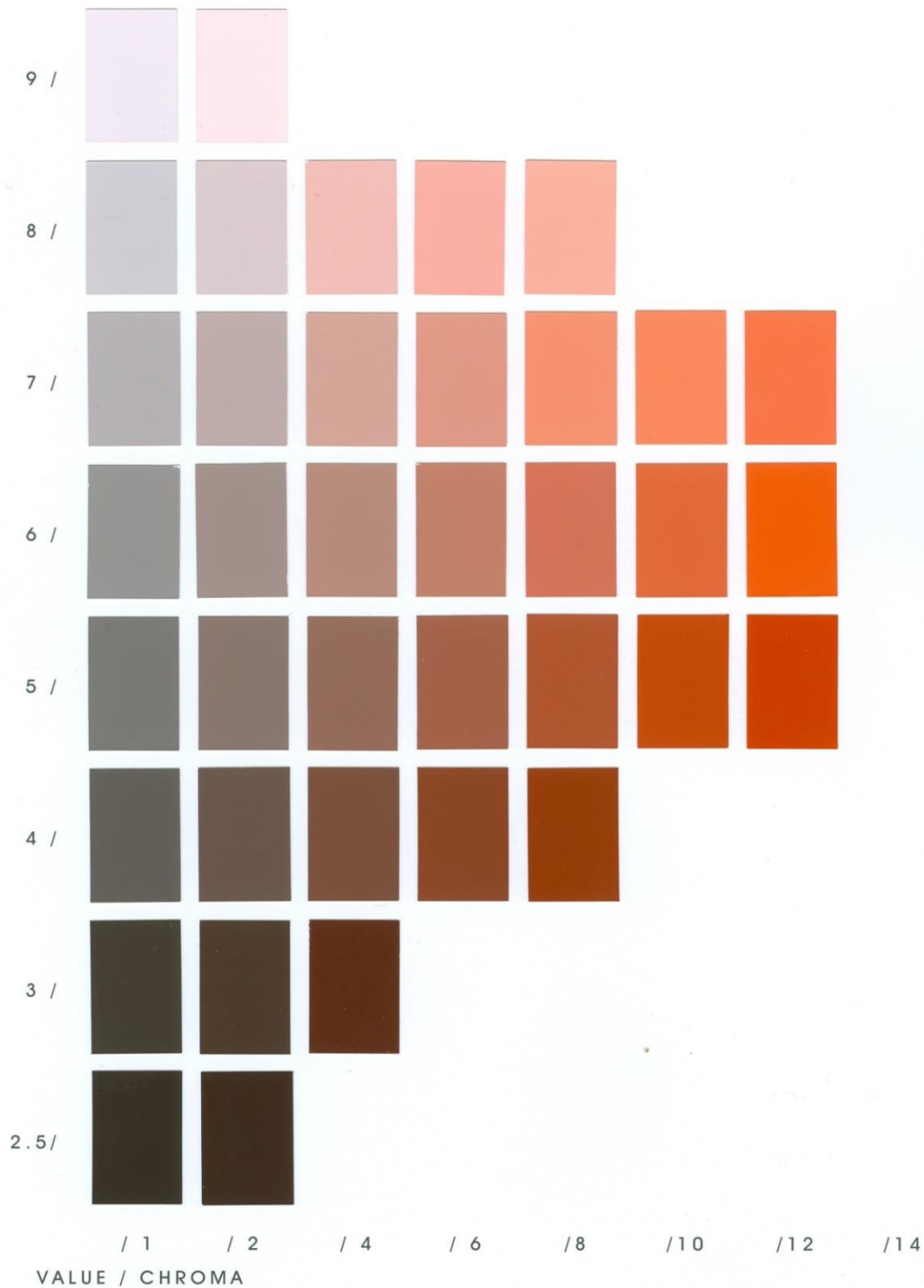
La notation internationale du Munsell Book est la plus utilisée parmi les géologues pour quantifier la couleur. La nomenclature pour la couleur se compose de deux systèmes complémentaires : (1) nom de la couleur et (2) la notation de Munsell de couleur. La notation de Munsell est employée pour compléter les noms de couleur avec une meilleure précision. La notation de Munsell est particulièrement utile pour la corrélation internationale, puisqu'aucune traduction des noms de couleur n'est nécessaire. Le symbole pour la tonalité est une abréviation de la couleur (R pour red, Y pour yellow,...), précédée par un nombre de 0 à 10. Ce nombre correspond au pourcentage de mélange entre les couleurs. La notation de la clarté se compose de nombres échelonnés de 0 pour le noir à 10 pour le blanc. Ainsi une couleur de clarté 5 est visuellement intermédiaire entre le noir et le blanc. La notation du chroma se compose de nombres échelonnés de 0 pour les gris neutres à 20. Pour les couleurs achromatiques (gris, blanc et noir purs), qui ont un chroma et une tonalité nuls, la lettre N (neutre) remplace la désignation de tonalité. Si l'expression au-delà des nombres entiers est désirée, des décimales sont toujours employées, sans utiliser de fraction. La notation décimale est capable d'exprimer n'importe quel degré d'amélioration désirée. La mesure s'effectue en comparant directement l'échantillon avec les différentes teintes du nuancier. Un exemple de nuancier du Munsell Book est présenté sur la figure

3. C'est une méthode très facilement applicable sur le terrain. Mais elle est peu précise, car chaque observateur peut trouver une notation légèrement différente pour un même échantillon.

Figure 3 : Exemple d'une page du Munsell Book concernant les couleurs de tonalité 10R.

The Munsell Book of Color

MATTE COLLECTION



D'autres systèmes plus précis existent, avec un système seulement numérique et non littéral comme le code Munsell. Ici il a été choisi d'utiliser le système ITS (Intensité – Teinte – Saturation). L'intensité est la quantité d'énergie réfléchie par l'objet coloré c'est aussi la luminosité : clair ou foncée. La teinte est la couleur, on peut donc lui associer une longueur d'onde. La saturation est inversement proportionnelle au pourcentage de blanc contenu dans la couleur (les couleurs sont souvent diluées dans le blanc), exemple le rose est un rouge à moitié saturé. Un exemple sur le rouge ($T = 0^\circ$) est montré sur la figure 4.

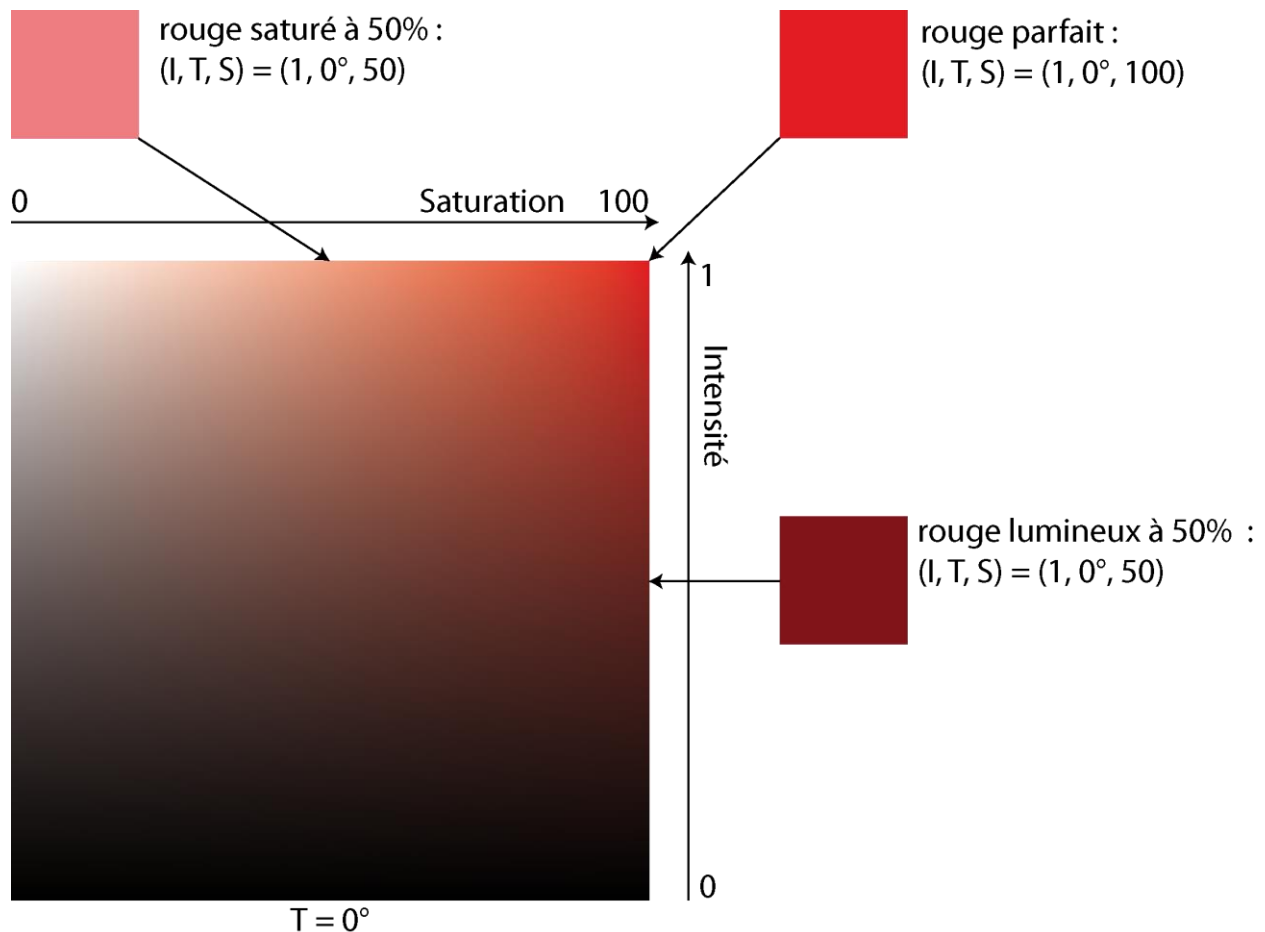


Figure 4 : Exemple sur le rouge, teinte = 0° .

Chaque oxyde de fer montre une couleur qui est principalement fonction des transitions électroniques possibles dans sa structure. D'autres facteurs influent sur la couleur comme la taille des particules, leur forme, les défauts du cristal et les impuretés adsorbées. La dimension des particules est la première source des différences de couleur parmi un même oxyde de fer.

Généralement, une diminution de la taille des particules a pour conséquence des couleurs plus pâles. La couleur de la plupart des oxydes de fer est extrêmement sensible aux impuretés et aux défauts du cristal. Par exemple, la substitution de l'aluminium à la place du fer dans l'hématite induit une augmentation de la clarté et du chroma. La figure 5 résume l'étendue des couleurs que peuvent avoir les oxydes de fer avec la notation de Munsell. Pour certains, la distinction peut être simple comme pour l'hématite et la goethite, mais pour d'autres, la distinction sur la couleur seule ne peut pas suffire, comme pour la ferrihydrite et le feroxyhyte.

Fe oxide	Formula	Most frequent color	No. of samples	Origin	Munsell color (median and range)		
					Hue	Value	Chroma
Goethite	α -FeOOH	Brownish-yellow	82	S	0.4Y (7.3YR–1.6Y)	6.0 (4.0–6.8)	6.9 (6.0–7.9)
Hematite	α -Fe ₂ O ₃	Red	59	S	1.2YR (3.5R–4.1YR)	3.6 (2.4–4.4)	5.2 (1.5–7.9)
Lepidocrocite	γ -FeOOH	Reddish-yellow	32	S	6.8YR (4.9–7.9)	5.5 (4.6–5.9)	8.2 (7.1–9.9)
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	Dark brown	7	S	8.3YR (6.2YR–9.4)	3.1 (2.5–3.6)	3.2 (2.5–4.1)
Ferrihydrite	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	Strong brown	59	NS	6.6YR (2.8YR–9.2YR)	4.9 (2.3–6.3)	6.3 (1.9–7.3)
Feroxyhyte	δ -FeOOH	Yellowish-red	10	NS	4.2YR (3.7YR–5.4YR)	3.8 (3.4–4.7)	6.0 (5.5–7.0)
Akaganéite	β -FeOOH	Yellowish-red	8	S	5.2YR (1.2YR–6.8YR)	3.8 (2.8–4.3)	5.8 (4.4–7.3)
Schwertmannite	Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ SO ₄	Reddish-yellow	16	NS	8.5YR (6.2YR–0.3Y)	5.9 (4.7–6.7)	6.9 (4.0–9.1)
Jarosite	MFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂	Yellow	4	N	3.0Y (2.6Y–3.6Y)	7.8 (7.4–8.0)	5.1 (3.8–6.2)

S = synthetic; N = natural.

Figure 5 : Tableau de couleurs des oxy-hydroxydes de fer (d'après Torrent et Barron, 2002).

La quantification de la couleur a été effectuée par mesure directe sur tous les échantillons macroscopiques à l'aide d'un spectromètre de terrain : ASD TerraSpec®. Cet appareil mesure le rayonnement réfléchi par une cible dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre 350 et 2500 nm. Les échantillons ont été analysées à l'aide d'une sonde de contact qui contient à la fois une source d'éclairage artificiel (e.g. lampe halogène) et une fibre optique. Cette sonde est plaquée sur l'échantillon pour quantifier la couleur, seule la partie visible du spectre a été utilisée ici pour la quantification de la couleur. L'interprétation, c'est-à-dire le passage aux notations de Munsell et dans le système ITS a été effectuée à l'aide du logiciel TSG Core (The spectral Geologist). Cette

méthode de quantification de la couleur a été testée en mesurant directement les plages de couleurs sur le Munsell Book of Color, pour les teintes 2,5R et 7,5R.

4.3 Micro-spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle, qui est basée sur l'étude de la diffusion de la lumière par les édifices moléculaires ou atomiques. L'énergie du faisceau incident est considérablement plus élevée que dans les énergies mises en jeu dans les liaisons moléculaires en infrarouge. L'effet Raman consiste en un changement de la longueur d'onde du faisceau incident qui accompagne la diffusion de la lumière, généralement dans la partie visible du spectre, par suite d'interaction inélastiques entre ce faisceau et les modes vibrationnels des molécules étudiées (Référence théorie générale de l'effet Raman : Mc Millan et Hofmeister, 1988).

L'appareillage utilisé pour les mesures est un micro-spectromètre Raman (Horiba Jobin Yvon) du laboratoire GCGE de l'Université de Lille 1 (France). Le laser utilisé est un laser à l'Ar⁺ avec une longueur d'onde de 532 nm et un spot de 1 à 2 µm. Tous les spectres présentés ont été obtenus dans les mêmes conditions d'analyses dans la gamme de 100 à 1000 cm⁻¹. Le laser était à 80% de sa puissance maximale et des filtres ont été utilisés afin de ne pas créer de transformation minéralogique lors de l'analyse, la puissance maximale est estimée à 0,7 mW.

4.4 Sonde électronique

316 analyses quantitatives à la sonde électronique ont été réalisées principalement sur des hématites sur lames polies, l'homogénéité des phases analysées a été vérifiée avant chaque analyse sur des images MEB (électrons rétrodiffusées). Seule une dizaine d'analyses a été effectuée sur les goethites de Zoovch Ovoo (Mongolie), car ces goethites sont très petites (de l'ordre du micron). Les oxy-hydroxydes de fer de l'échantillon 9585 (sur 7 lames minces) provenant du Niger ont été analysés, ainsi que pour l'échantillon TP013 (sur 2 lames minces B et C), pour un total de 137 analyses. De plus, 169 analyses ont été effectuées, à la fois sur le secteur de Andrew et d'End pour le gisement de Kiggavik.

Les concentrations des éléments suivant Al, Si, Ti, Mn, Fe, V, As, U, Pb, Zr, Se et Mo ont été calculées à partir des analyses de la sonde électronique CAMECA SX100 équipée de 4 détecteurs pour l'analyse quantitative et un détecteur électronique Roentec/Brüker 1001 SDD pour l'analyse qualitative à l'université UPMC, service Camparis, Paris, France. La tension et courant du faisceau étaient de 15 KeV et 10 nA pour Al, Si, Ti, Mn et Fe alors que la tension et le courant de faisceau pour le V, As, Se, U, Mo, Pb, U et Zr étaient de 15 KeV et 299 nA. Les standards, raies et type cristal utilisée sont : $K\alpha$: Al sur orthose (LTAP), $K\alpha$: Si sur diopside (LTAP), $K\alpha$: Ti sur pyrophanite (LLIF), $K\alpha$: Mn sur pyrophanite (LLIF), $K\alpha$: Fe sur hématite (LLIF), $K\alpha$: V sur vanadinite (LLIF), $L\alpha$: As sur As-Ga (LTAP), $M\alpha$: U sur uraninite (LPET), $M\beta$: Pb sur plomb pur (PET), $L\alpha$: Zr sur zircon (PET), $L\alpha$: Se sur sélénium pur (LTAP), $L\beta$: Mo sur molybdène pur (PET). Les temps de comptages par éléments, les limites de détection et la déviation standard sont sur le tableau 2. Les concentrations sont estimées par comparaison l'intensité des différents éléments avec les standards, après une correction de la ligne de base et une correction de matrice (Pouchou et Pichoir, 1985).

Tableau 2 : temps de comptage, déviation standard et limite de détection pour les éléments analysés à la sonde électronique CAMECA SX100 à l'université UPMC, service Camparis, Paris, France.

	temps de comptage (s)	Déviation standard (wt. %)			limites de détection (ppm)		
		Min	Max	moyenne	Min	Max	moyenne
Al ₂ O ₃	10	0.043	0.132	0.079	308	438	412
SiO ₂	10	0.039	0.286	0.100	318	602	415
TiO ₂	10	0.060	0.296	0.151	489	883	742
MnO	10	0.058	0.123	0.104	656	1001	870
Fe ₂ O ₃	10	0.285	1.079	0.899	913	1945	1697
V ₂ O ₃	40	0.005	0.017	0.010	52	72	64
As ₂ O ₃	30	0.011	0.018	0.014	133	211	161
UO ₂	80	0.026	0.066	0.034	316	793	429
PbO	40	0.027	0.050	0.034	323	586	404
ZrO ₂	10	0.020	0.031	0.025	219	311	275
SeO ₂	30	0.005	0.010	0.008	64	121	93
MoO ₃	20	0.027	0.036	0.033	315	428	384

4.5 Balance de Curie

La plupart des oxy-hydroxydes de fer possède des propriétés magnétiques, il existe plusieurs types de magnétisme (ferromagnétique, paramagnétique, ferrimagnétique et antiferromagnétique). La mesure de la magnétisation, en champ fort et en fonction de la température, renseigne à la fois sur les phases magnétiques en présence, et sur leur stabilité thermique et minéralogique. Il en résulte plusieurs températures caractéristiques suivant les différents types de magnétisme : la température de Curie, de Néel et la transition de Morin. Le comportement magnétique soumis à l'augmentation de température est mesuré par la balance de Curie du laboratoire GEOPS, université Paris Sud, Orsay, France. Cet instrument mesure la magnétisation d'un échantillon dans un champ magnétique (0,375 Telsa). L'échantillon est porté par une tige de verre suspendue à des fils tendus pour assurer l'horizontalité de la tige (figure 6).

L'ensemble est contenu dans une enceinte afin de protéger la tige de tout autre mouvement. La mesure consiste à attirer l'échantillon par un électro-aimant situé dans le four et de mesurer le déplacement de la tige lors du chauffage. L'échantillon est chauffé jusqu'à la température maximale de 700°C et refroidit ensuite. La montée en température (30 minutes) ainsi que la descente (30 minutes) sont enregistrées, avec une mesure toutes les cinq secondes. Le système de mesure de déplacement de la tige est assuré par une bobine qui enregistre les mouvements de la tige. Sous l'effet de la chaleur, l'échantillon sera de moins en moins aimanté et donc entraînera un mouvement de la tige.

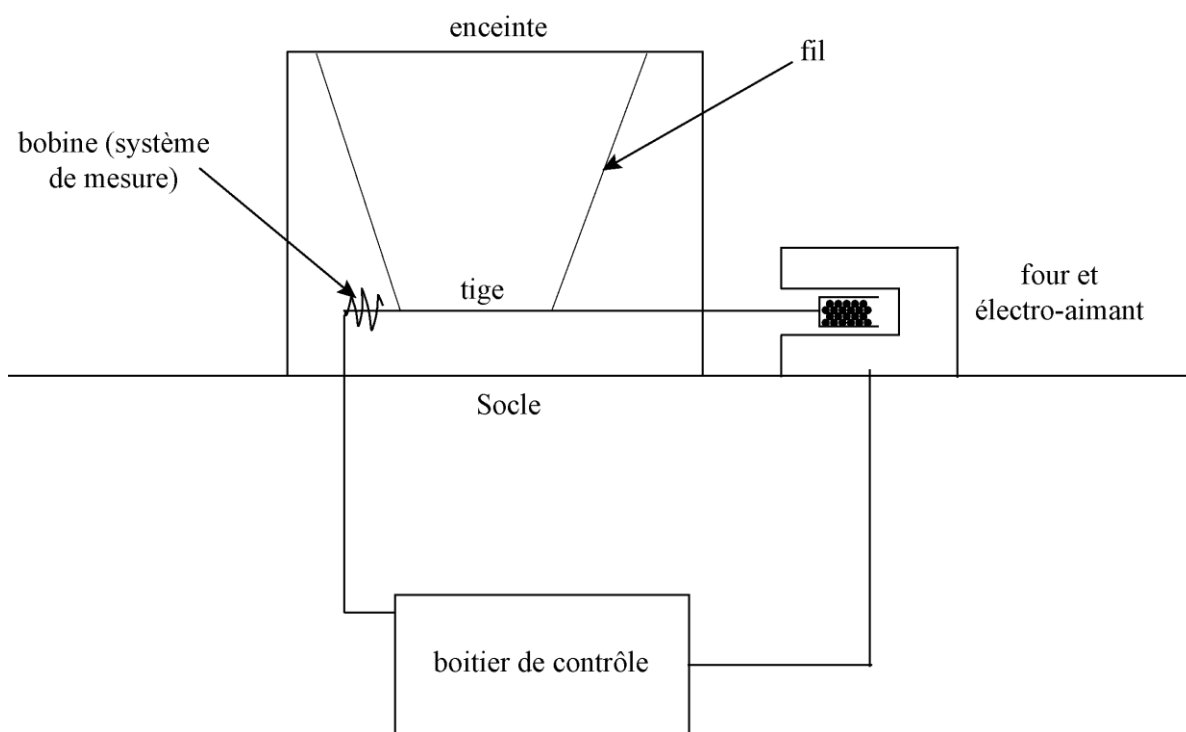


Figure 6 : Schéma de la balance de Curie.

4.6 Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique a pour fonction première l'imagerie topographique tridimensionnelle des surfaces avec une haute résolution spatiale et verticale, pouvant atteindre la résolution atomique. Cette microscopie dite de proximité est fondée sur l'interaction entre une pointe sonde et la surface d'un échantillon : les forces de van der Waals, les forces répulsives, les forces électrostatiques et magnétiques, les forces adhésives et les forces de friction.

Le principe de fonctionnement, représenté sur la figure 7, s'appuie sur le principe du balayage et de la rétroaction d'une pointe au-dessus de la surface à observer. La pointe est généralement en nitrure de silicium (SiN_4) ou en SiO_2 , montée à l'extrémité d'un microlevier très flexible et de faible masse. Pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface du matériau à observer, l'échantillon est placé sous la pointe, soit à l'aide de trois céramiques piézo-électriques, soit par un tube cylindrique piézo-électrique dont les contractions et les dilatations assurent le déplacement dans les trois directions de l'espace. La force d'interaction pointe-surface variant de place en place, une déviation de la pointe est observée. Celle-ci, via la déflection du microlevier, est mesurée à l'aide d'un système de détection. Le système de déflection utilisé est celui de la déflection optique d'un faisceau laser sur le dessus du microlevier. Les mouvements verticaux du microlevier sont détectés optiquement. Le faisceau émis par une diode laser est focalisé sur le dessus du microlevier qui le réfléchit vers un photodétecteur.

Le mode tapping (la pointe est en contact intermittent avec l'échantillon) a été choisi car le risque de détérioration de la pointe et de l'échantillon sont minimisés. Dans ce mode, la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier. Elle rentre en contact de façon discontinue avec la surface.

Le palpeur des forces en AFM est composé d'un bras de levier très mince (le microlevier) faisant office de ressort. La forme est soit rectangulaire, soit en "V". Il porte à l'extrémité une pointe très fine. L'extrême finesse de cette pointe à petit rayon de courbure est nécessaire pour étudier une surface à l'échelle atomique.

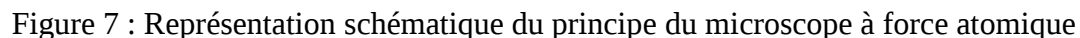
Le système de détection est celui qui utilise le principe optique basé sur la déflection d'un faisceau laser. La sensibilité du système doit être très grande puisqu'il faut être capable de détecter des variations de hauteur inférieure au dixième d'Angström pour obtenir une résolution atomique.

D'après la figure 8, en négligeant la déformation du microlevier, le mouvement vertical d de la pointe est :

L étant la longueur du microlevier et α l'angle de déflexion.

$$D \approx L_1 \times 2\alpha \approx 2L_1 \times (d/L)$$

La deuxième équation montre que le déplacement du faisceau D sur le photodétecteur est environ $2L_1/L$ fois plus grand que le déplacement d du microlevier.



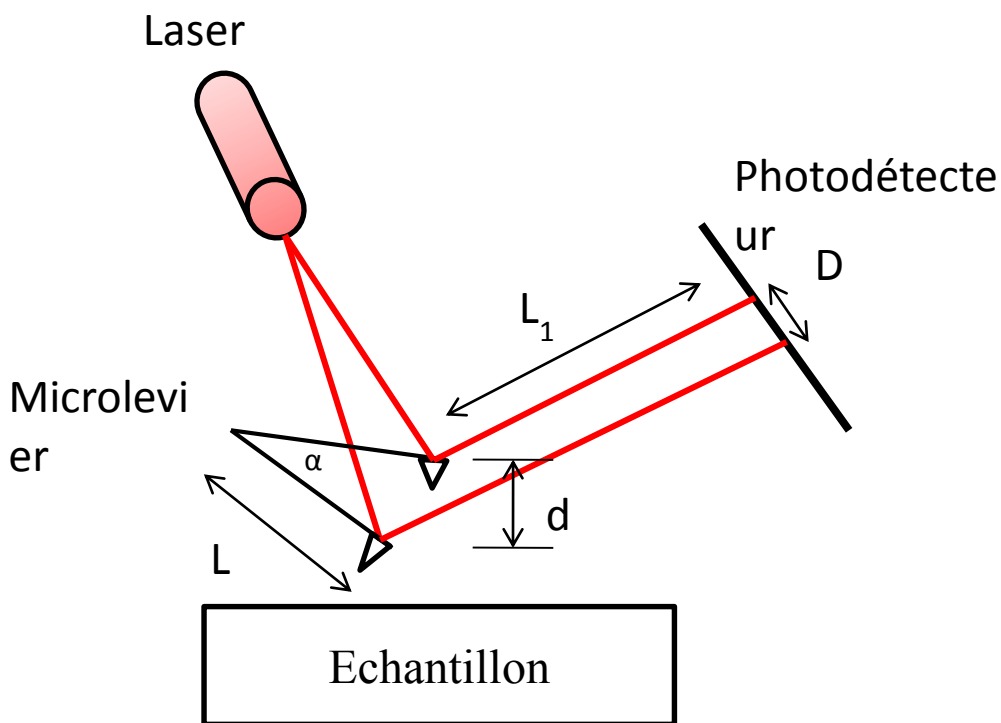


Figure 8 : Schéma représentant la relation entre la déflexion du microlevier suivant la direction z et le déplacement D du faisceau laser sur le photodétecteur

4.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de distinguer différents types de minéraux et d'avoir des informations concernant leur structure, leur propriété de surface, leur liaison chimique, leur composition chimique et les changements structuraux qui ont lieu lors de modifications chimiques. Cette technique a surtout été utilisée en complément de la DRX pour identifier les phases minérales présentes dans les échantillons 105, 316 et 317 (Niger).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est fondée sur l'absorption par la matière d'un rayonnement électromagnétique (Van Der Marel et Beutelspacher, 1976). Le rayonnement IR peut déclencher des mouvements de rotation et de vibration des atomes ou des molécules. Dans la région des infrarouges (entre 400 et 4000 cm^{-1}), deux types de vibrations caractéristiques sont principalement observés :

- les vibrations d'élongation, qui sont des oscillations de deux atomes liés, dans un axe de leur liaison, produisant une vibration périodique de leur distance ;
- les vibrations de déformation, qui sont des oscillations de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons. A chacun de ces deux modes de vibration sont associées des bandes d'absorption caractéristiques des groupements d'atomes particuliers. Les oxydes de fer se différencient par leur spectre IR.

Les échantillons doivent être amenés sous forme de pastille solide. Les poudres des échantillons préparés pour le DRX ont été utilisées. 3 mg de ces poudres sont mélangés avec 1 g de bromure de potassium (KBr) dans un mortier en agate. 300 mg de ce mélange sont pressés à 100 kN pendant 2 minutes afin d'obtenir des pastilles translucides. Les pastilles sont analysées en transmission dans le domaine de l'infrarouge moyen (entre 400 et 4000 cm^{-1}) à température ambiante. Ensuite les pastilles sont mises à l'étuve pendant 48 heures à 110°C et les spectres sont à nouveau enregistrés. Ceci a permis de diminuer l'absorption due à l'eau, donc une meilleure identification des pics sur le spectre. L'appareillage utilisé est un spectromètre de type Perkin Elmer 1600 du laboratoire GEOPS, Université Paris Sud, Orsay, France. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Spectrum.

Les spectres obtenus sont comparés avec des spectres de référence (Van der Marel et Beutelspacher, 1976.).

4.8 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle a été utilisée afin de caractériser les différentes phases minérales présentes dans les échantillons, notamment les oxydes de fer.

La méthode de diffraction des rayons X est fondée sur le principe établissant que tout corps cristallisé présente des arrangements atomiques selon des plans cristallins spécifiques. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques situées entre les domaines des ultraviolets lointains et des rayons γ (longueur d'onde entre 100 et 0,5 Å). Ces rayons sont produits par le bombardement électronique d'une cible sous vide et à haute tension d'accélération. Cela a pour conséquence la production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de la cible. La

diffraction d'un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ et d'angle d'incidence θ , par ces plans cristallins s'effectue selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

où n est un nombre entier (ordre de diffraction), d l'espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X. Un cristal peut donc diffracter les rayons X mais cette réflexion ne se produit que pour certaines valeurs de θ . Pour une source de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon, permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon.

Les diffractogrammes de diffraction de rayons X ont été obtenus au laboratoire GEOPS (Université Paris Sud, Orsay, France) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO à détecteur X'Celerator, muni d'une anticathode au cuivre délivrant une tension de 45 kV pour une intensité de 40 mA. Ce diffractomètre est également équipé d'un filtre en nickel (source et détecteur), de solers de 0,02 radians (faisceau incident et diffracté) et d'un masque d'une largeur de 10 mm. Le champ angulaire 2θ s'étend de 6° à 80° , avec un pas de $0,0084^\circ$ et un temps par pas de 200 s. Les pics de diffraction des rayons ont été identifiés à l'aide du logiciel X'Pert HighScore (version 3.0e) et la base de donnée COD (Grazulis et al., 2009).

4.9 Thermoanalyses

La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, principalement causée par le départ d'eau qu'il contient. L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de température entre l'échantillon à étudier et une référence, tous deux soumis au même traitement thermique. Elle permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence les phénomènes de transformation physiques ou chimiques (exothermes et endothermes) susceptibles d'affecter l'échantillon.

Les enregistrements ATG et ATD sont réalisés conjointement sur un appareil TGA 92 de Setara, au laboratoire de physico-chimie de l'état solide (LPCES), Université Paris Sud, Orsay, France. La figure 9 montre un schéma de l'appareil, qui mesure en continu la différence de température entre l'échantillon et la référence (un creuset en platine et rhodium vide), tous deux placés dans un même four. Une balance permet de suivre la perte de masse durant la mesure. Le

chauffage de l'échantillon (40 à 60 mg) s'effectue sous un débit gazeux d'air ou d'argon, jusqu'à 1000°C.

Le four utilisé ici est un four à résistor en graphite pouvant aller jusqu'à 1750°C (figure 9). Il est refroidi par une circulation d'eau. Les mesures de températures sont faites par des thermocouples en platine et rhodium qui sont plus fiables à haute température. Les mesures sont faites suivant un programme de température en fonction du temps, ce programme a été utilisé pour toutes les mesures. La vitesse de chauffe est de 5°C/min.

Les données obtenues doivent être corrigées de la poussée d'Archimède ; en effet le gaz utilisé est lui aussi soumis à la même température que les échantillons. Une mesure a donc été faite avec de la poudre de Fe_2O_3 sous une atmosphère d'argon. Cette courbe ne montre aucune réaction et le gain de masse visible sur la courbe ATG n'est dû qu'à la diminution de la poussée d'Archimède, provoquée par le chauffage du gaz (figure 10). La courbe ainsi obtenue a été soustraite aux données pour corriger l'effet Archimède.

Les courbes ATG obtenues sont en marche d'escalier, il est donc difficile de les corrélérer avec les courbes ATD obtenues. La dérivée première des courbes ATG a donc été calculée ; la courbe résultante montre des pics où la température correspond à la tangente maximum de la courbe ATG, ce qui est lisible.

Les incertitudes de mesures concernent surtout les valeurs des températures. En effet, les thermocouples utilisés sont en platine et rhodium ; ils sont fiables à haute température et moins à basse température. Les incertitudes de température varient de 10°C à basse température à 1°C à haute température.

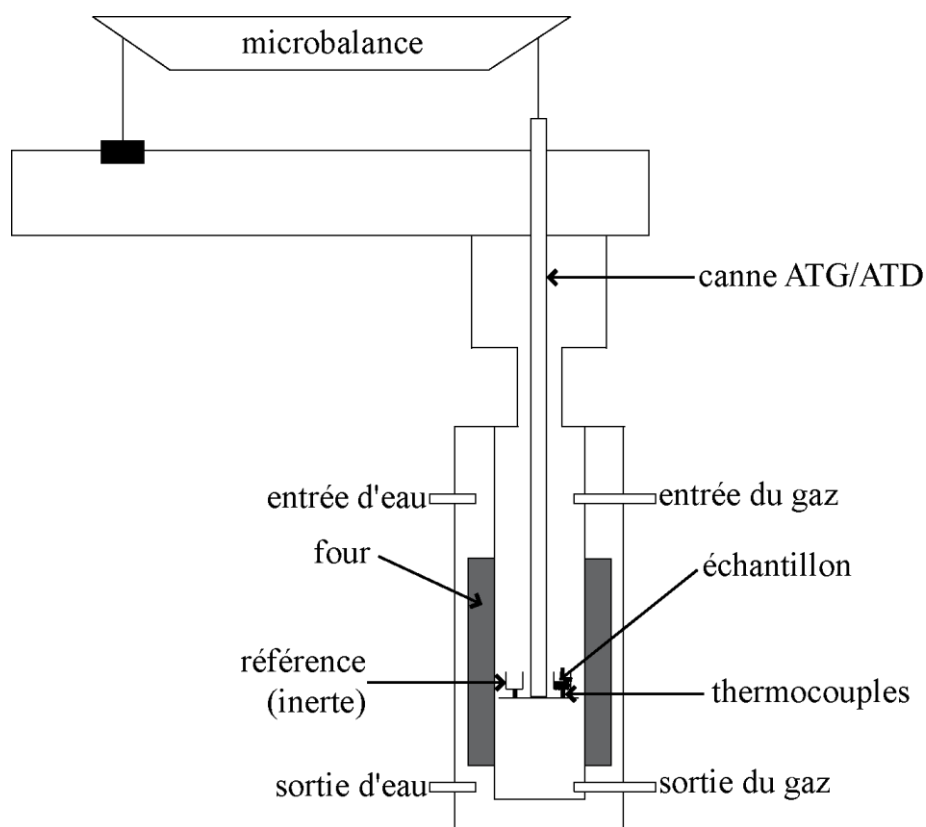


Figure 9 : Schéma de l'appareil de mesure en mode ATG et ATD

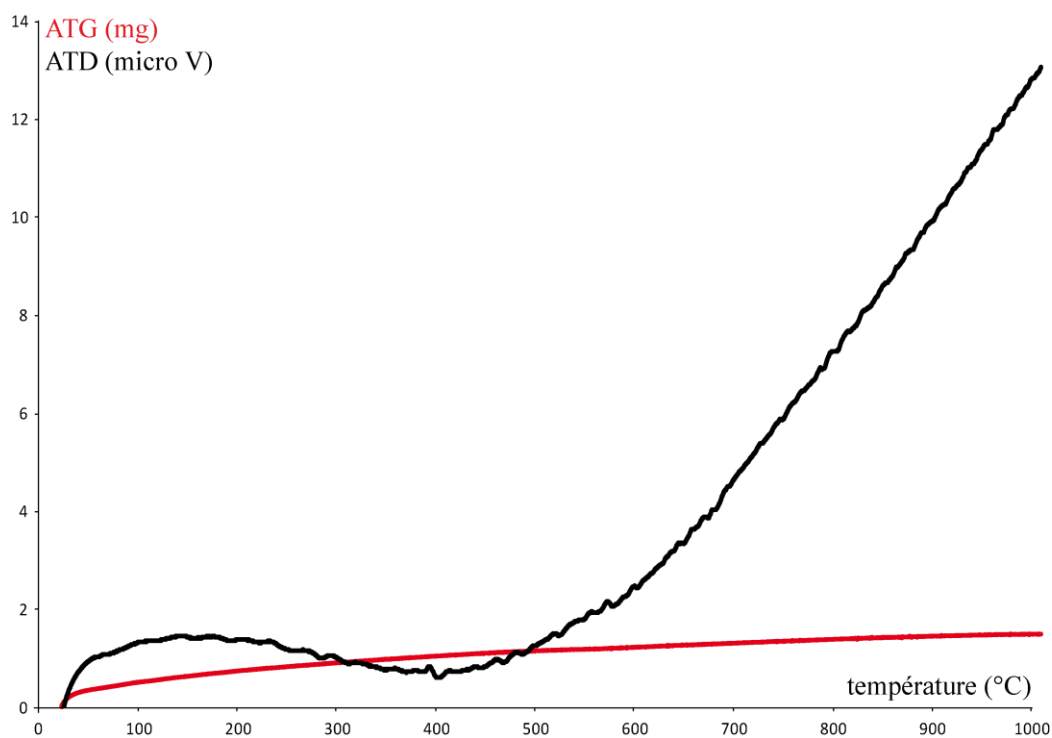


Figure 10 : Thermogramme ATG (en rouge) et ATD (en noir) de Fe_2O_3 sous une atmosphère d'argon.

5 Résultats

Après une brève description minéralogique des échantillons utilisés pour cette étude, la morphologie des oxy-hydroxydes de fer sera décrite. Ensuite, les résultats des 3 méthodes principales seront décrits (couleur des échantillons macroscopique, cristallinité des hématites et éléments en traces dans les oxy-hydroxyde de fer). Enfin, les résultats sur un échantillon particulier (105, Niger) seront décrit dans une dernière partie.

5.1 Description minéralogique et morphologique

5.1.1 Description minéralogique général

5.1.1.1 Gisement de la Cominak

La description pétrographique et minéralogique de l'échantillon TP013 provenant du secteur d'Ebba, du gisement de la mine de la Cominak, est présentée dans la partie 4.1 du chapitre 2.

L'échantillon 105 est principalement composé de grains détritiques : de quartz (90%) et de feldspath (10%). Les grains quartz de forme sub-anguleux sont principalement d'origine volcanique, ils apparaissent rouge sur les images en cathodoluminescence. De plus, les grains quartz détritiques présentent des auréoles d'irradiations, alors qu'il n'y a pas de minéraux uranifères à proximité. Les phases authigènes sont nombreuses : surcroissance de quartz, kaolinite, calcite, pechblende et oxy-hydroxyde de fer principalement. Cet échantillon correspond au faciès cocarde décrit par Forbes (1988), où les zones à ciment de pechblende sont entourées par une zone à ciment de calcite et le tout entouré d'une zone à ciment d'oxy-hydroxyde de fer (figure 11). La particularité de ces oxy-hydroxyde de fer est leur forme sphérique dont le diamètre varie de 1 à 5 μm et tapisse les grains détritiques. D'un point de vue chimique ces oxy-hydroxyde de fer montre des teneurs en éléments traces (MEB EDS) particulière : 10% SiO_2 , 3.8% Al_2O_3 , trace de U, Pb et Zr (figure 12). La figure 12 est une cartographie élémentaire qui montre une association élémentaire avec l'uranium, le vanadium, le zirconium et le plomb.

Les échantillons 316 et 317 présentent les mêmes caractéristiques pétrographiques. Ils sont composés principalement de grains d'origine détritique de quartz et dans une moindre mesure des feldspaths. Les phases authigènes sont moins nombreuses : hématite, calcite et barite. La chimie de ces oxy-hydroxyde de fer (MEB EDS) est plus proche d'une hématite (90% Fe_2O) et avec aucune traces d'uranium, vanadium, zirconium et plomb et en forme de paillette dans le ciment calcitique.

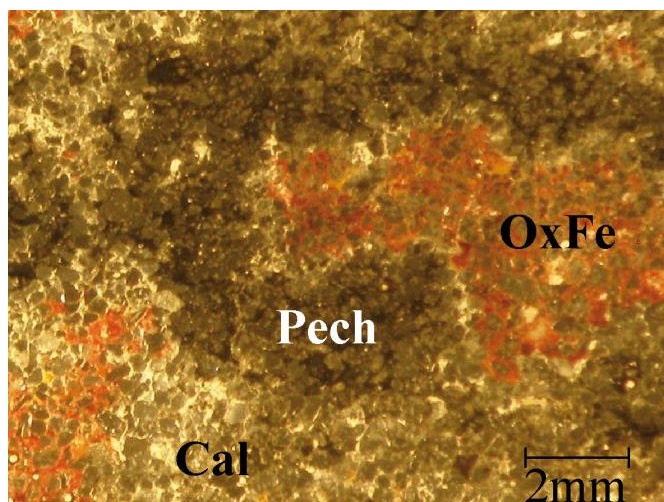


Figure 11 : Photo (loupe binoculaire, lumière réfléchie) de la lame mince de l'échantillon 105 avec les différents ciments : pechblende (pech), calcite (Cal) et oxy-hydroxyde de fer (OxFe).

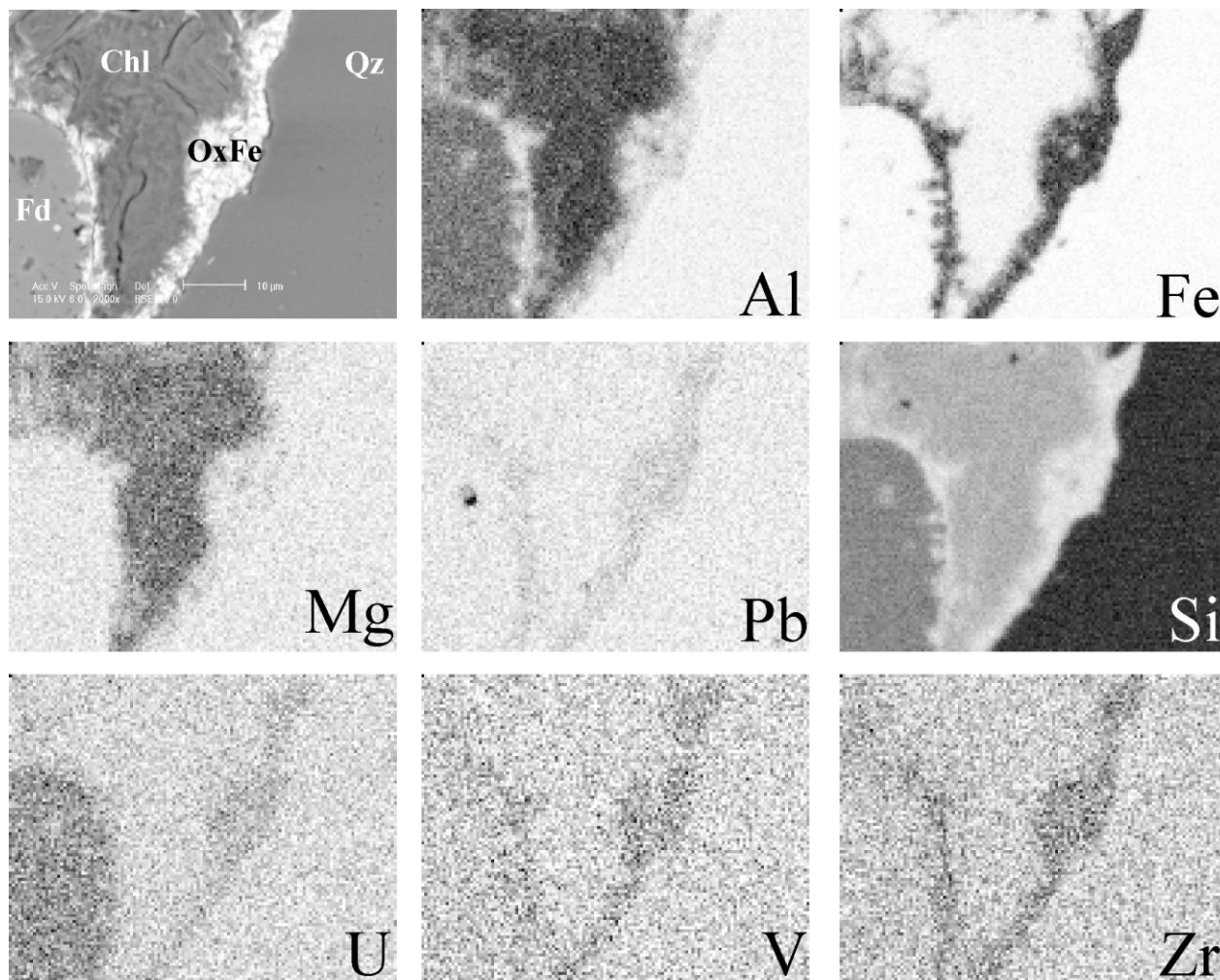
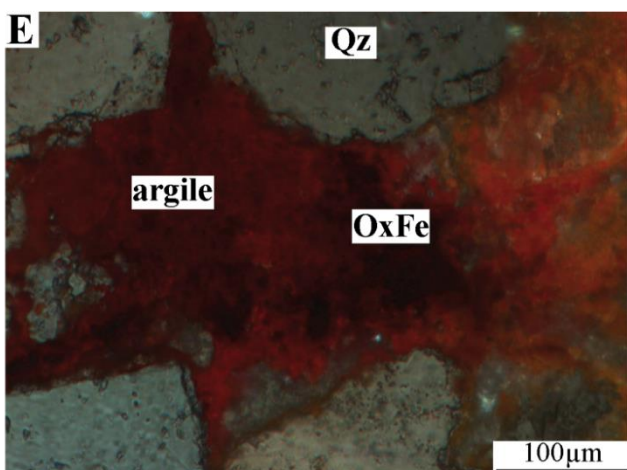
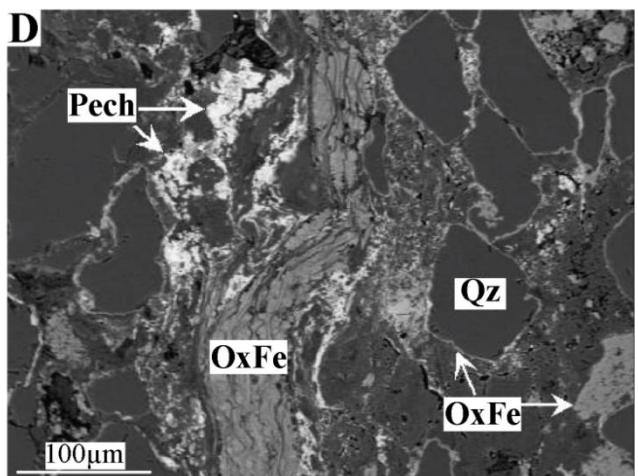
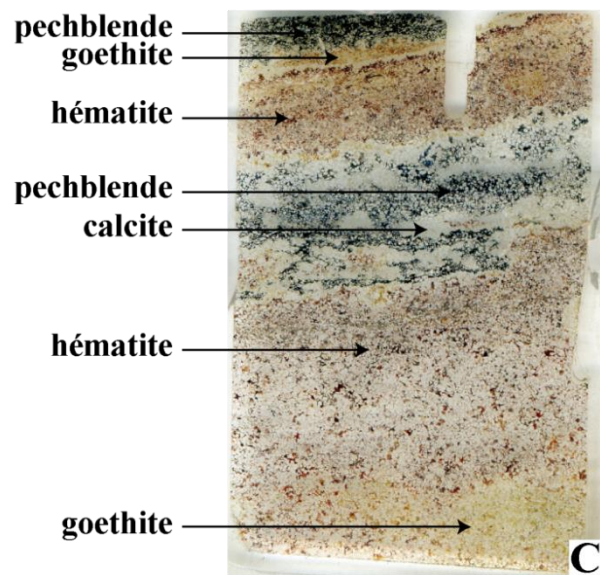
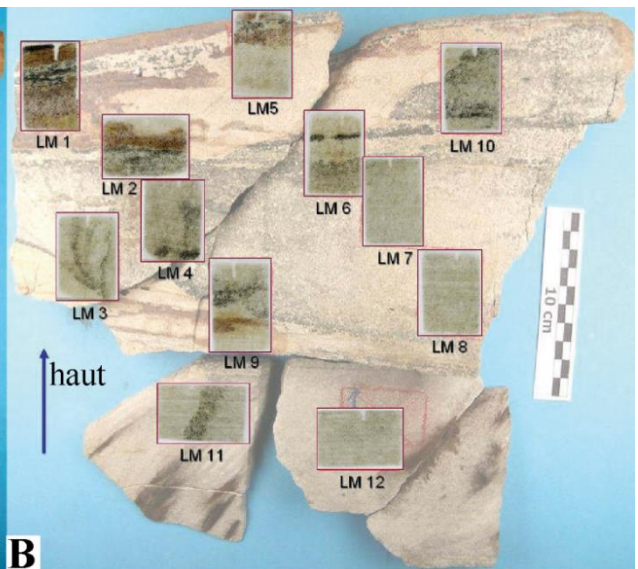
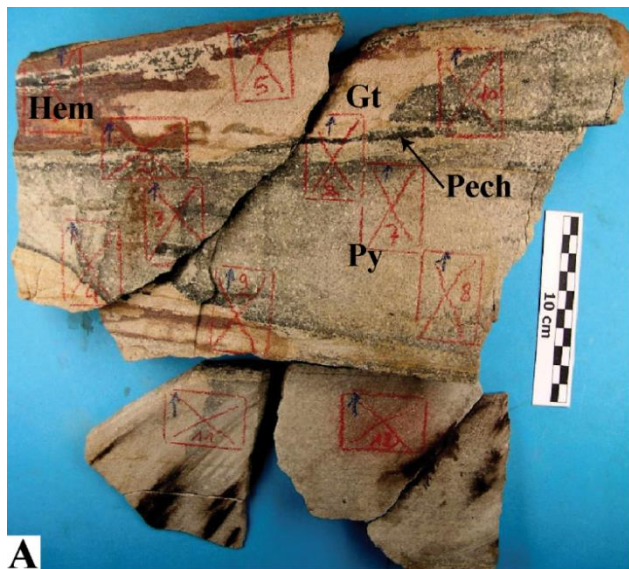


Figure 12 : Cartographie élémentaire de la zone à oxy-hydroxyde de fer de l'échantillon 105 composée de quartz (Qz), feldspath (Fd), chlorite (Chl) et d'oxy-hydroxyde de fer (OxFE) au MEB EDS. Image MEB (en électrons rétrodiffusées) et répartition de l'aluminium (Al), fer (Fe), magnésium (Mg), plomb (Pb), silice (Si), uranium (U) vanadium (V et zirconium (Zr). Remarque le feldspath ne contient pas d'uranium, c'est le potassium qui une raie à la même place que l'uranium.

L'échantillon 9585 est un front redox minéralisé visible sur la figure 13A, où la partie réduite (composée de pyrite) est sur la droite, la partie oxydée est sur la gauche (composée d'hématite et de goethite) et la partie uranifère (en noire), les lames minces étudiées sont présentées sur la figure 13B. L'échantillon est un grès fin à moyen composé de grains détritiques principalement du quartz, dans une moindre mesure du microcline, plagioclase, et muscovite ; ainsi que des minéraux accessoires : tourmaline, zircon, oxyde de Fe- Ti et apatite. On peut différencier

différentes zones macroscopiquement, visible sur la figure 13C, où la minéralisation (ciment noir) est entouré par une zone à ciment de carbonate, le tout entouré par une zone oxydée (rouge et jaune). La partie réduite est caractérisée par la présence de pyrite. D'autres sulfures sont présents notamment dans la partie uranifère comme la bravoïte, chalcopryrite, covellite et galène. La partie uranifère est principalement composée d'un ciment de pechblende (figure 13D), qui contient du Zr, parfois altéré et plus enrichie en Si. La partie uranifère est séparée de la partie oxydée par une zone à ciment de carbonates (figure 13C). La partie oxydée présente deux couleurs : rouge et jaune (figure 13C). D'après la caractérisation au micro-Raman la zone jaune est constituée d'un ciment de goethite alors que la zone rouge est constituée d'un ciment d'hématite (figure 13D et E). L'hématite est souvent microcristalline, en lumière réfléchiée polarisée – analysée elle apparaît avec beaucoup de réflexion interne rougeâtre (figure 13 E) associé à des phyllosilicates. La diffraction des rayons X sur la fraction inférieure à 2 μm a permis de caractériser les différents phyllosilicates présent en ciment dans ces échantillons. Principalement de la kaolinite, illite et de la corrensite (interstratifiés chlorite - smectite), cette dernière étant présente dans la partie uranifère du front.

Figure 13 : (A) Photos de l'échantillon 9585 avec les principaux ciments : d'hématite (Hem), de goethite (Gt), de pechblende (Pech) et de pyrite (Py). (B) Scans et position des 12 lames minces étudiées sur l'échantillon 9585. (C) Scan de la lame mince 1 (9585-5) avec les différents types de ciment identifiés. (D) Image MEB (électrons rétrodiffusés), de l'échantillon 9598-1, avec du quartz détritique (Qz), ciment de pechblende (Pech) et d'oxy-hydroxyde de fer (OxFe). (E) photos au microscope optique (lumière réfléchiée polarisée – analysée) du ciment argileux (argile) et d'oxy-hydroxyde de fer (OxFe) entre des grains de quartz détritique (Qz), échantillon 9585-2.



5.1.1.2 Gisement de la Kiggavik

Les faciès dominants sont les méta-sédiments de la roche encaissante de la minéralisation, qui font partie du groupe de Woodburn et qui ont subi une intense altération. Macroscopiquement les roches fraîches sont des méta-sédiments vert foncé, dominés par des grains fins à moyens. Les faciès les plus fins, pélitiques, sont plus riches en pyrite. On retrouve aussi des zones de fer rubané interstratifiés dans les méta-sédiments. Ces méta-sédiments sont composés essentiellement de feldspaths, principalement potassique et de quartz, accompagné de biotite, muscovite, grenat, tourmaline, zircon, rutile, pyrite et oxy-hydroxyde de fer. Ils sont affectés par un métamorphisme rétrograde (schiste vert), visible par la chloritisation des biotites, la séritisation des feldspaths et des veines à remplissage de quartz et carbonates tardif.

Les échantillons ont été affecté par une forte altération qui a entraîné un changement de couleur en réponse à la transformation minéralogique et aux apports d'éléments chimiques, notamment du fer. La caractéristique principale est la précipitation d'hématite dans les roches du socle ainsi que dans les méta-sédiments. Les roches du socle peuvent être riches en pyrite, visible sur la figure 14A où le ciment de pyrite massive est en cours de pseudomorphose par l'hématite. Ces roches ont montré une forte bréchification hydraulique, visible sur la figure 14B. Sur cette même figure on remarque aussi la précipitation intense d'hématite spéculaire dans la zone de bréchification. Ainsi que la précipitation de veine de quartz. Bien que les laminations sédimentaires soient encore visibles (figure 14C et D) dans la plupart des cas dans les roches méta-sédimentaire elles sont intensément altérées. Généralement, l'hématite qui est observée à la transition des failles et du socle sont des fronts rédox minéralisés. De plus, la goethite a été identifiée seulement sur les fronts uranifères (figure 14E). Ensuite les échantillons ont subi une altération visible par un blanchiment (figure 14D) des échantillons dus à une forte argilisation (illite et chlorite). Enfin, des veines à remplissage de carbonate recoupent le tout (figure 14F).

La minéralisation uranifère s'exprime sous forme de pechblende qui précipite dans les plans de foliation ainsi que associée aux faciès fortement blanchis. Cette pechblende est ensuite remplacée partiellement sur les bordures par la coffinite. De plus, la pechblende précipite en remplissage de fractures associée aux oxy-hydroxydes de fer et sur les fronts redox le long des failles.

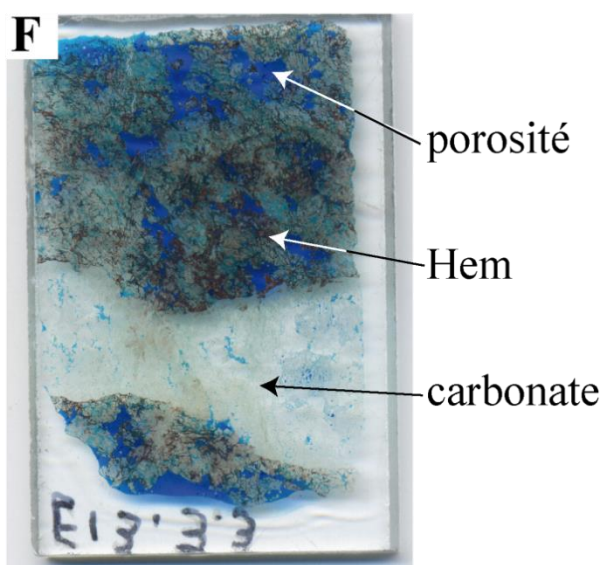
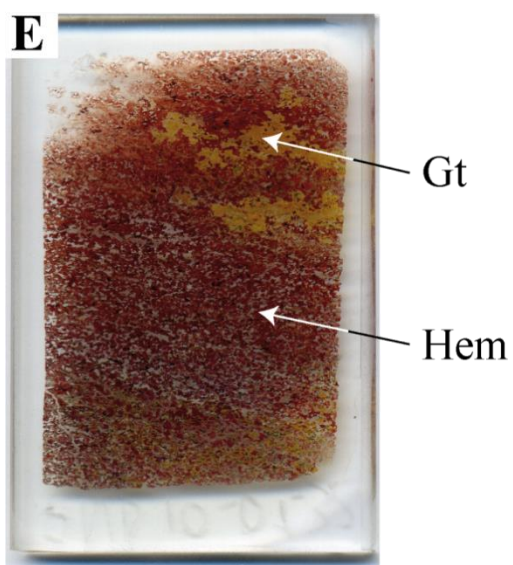
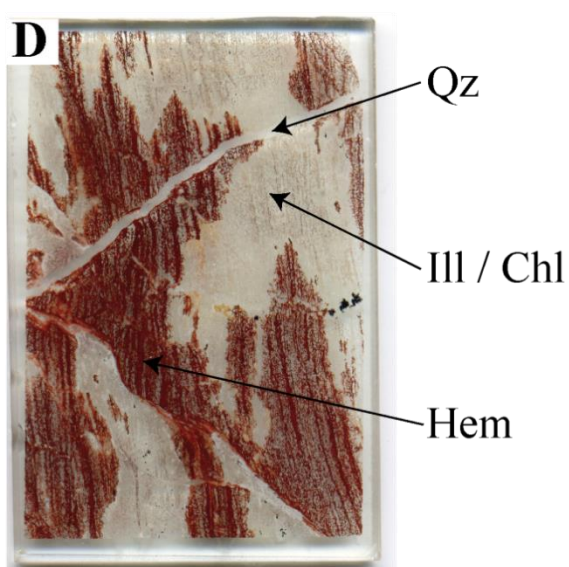
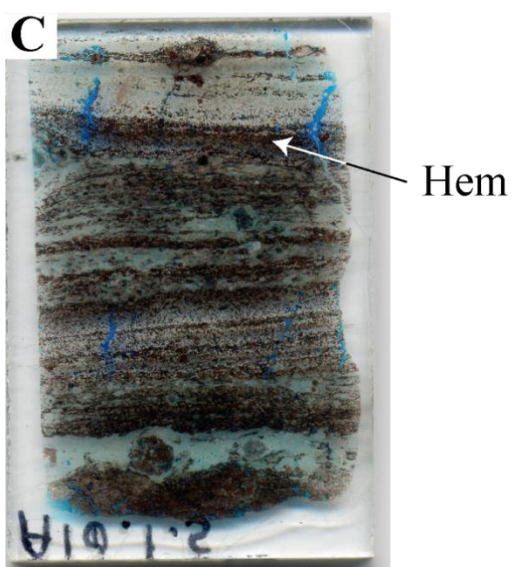
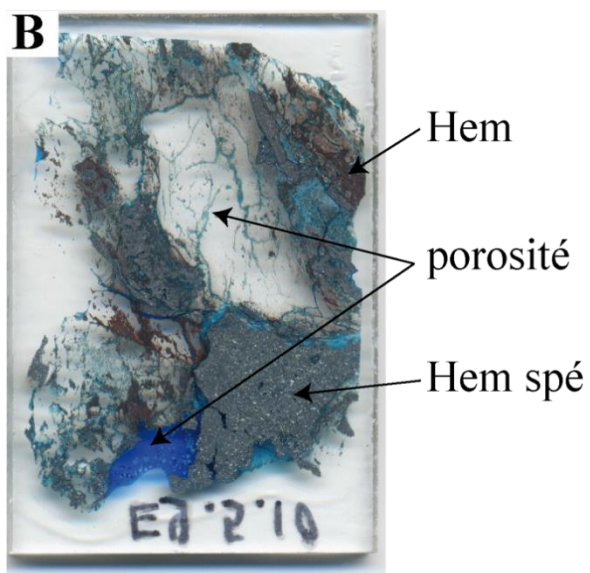
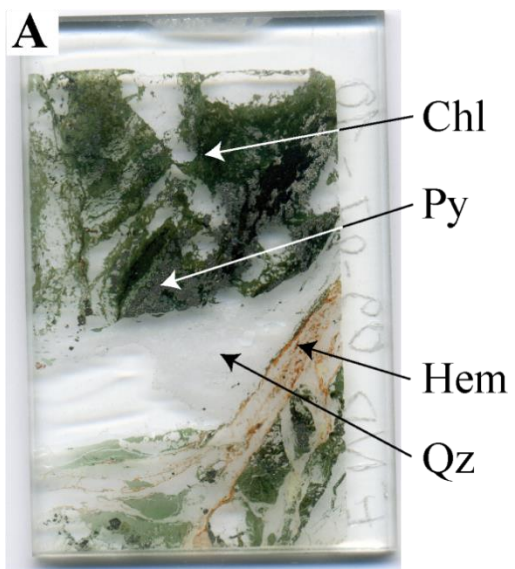


Figure 14 : Différents ciments d'altération sur les scans des lames étudiées. (A) Pegmatite altérée à veine de feldspath et quartz (Qz), ciment de chlorite (Chl) et de pyrite (Py) ; veine de quartz tardive et pseudomorphose de la pyrite par de l'hématite (Hem) (échantillon END09_07_10). (B) zone de brèche tectonique d'un méta-sédiment avec hématite spéculaire (Hem spé) et hématite en ciment (Hem) (échantillon END09_05_10). (C) zone de fer rubanée, magnétite altérée en hématite (échantillon AND10_01_05). (D) méta-sédiment à hématite et décoloré par l'illite (Ill) et la chlorite (Chl) contrôlée par la foliation (échantillon AND10_01_11). (E) méta-sédiment hématitique avec des traces de goethite (échantillon AND10_01_32). (F) méta-sédiment à hématite et fracture de carbonate tardive (échantillon END13_03_03).

5.1.1.3 Gisement de Zoovch Ovoo

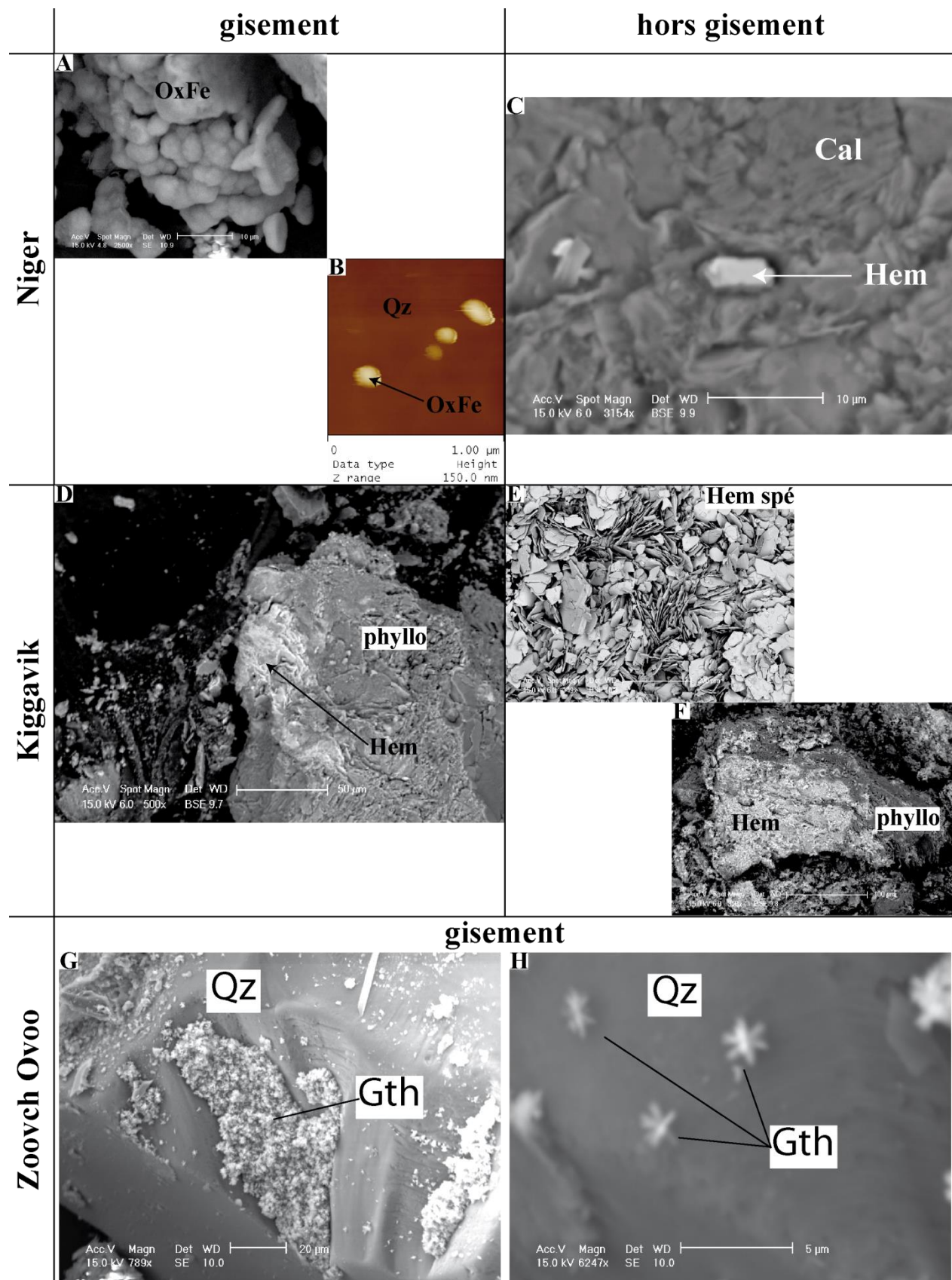
La description pétrographique et minéralogique des échantillons du gisement de Zoovch Ovoo est présentée dans la partie 4 du chapitre 1.

5.1.2 Description morphologique des oxy-hydroxydes de fer

Les différentes morphologies des oxy-hydroxydes de fer sont présentées sur la figure 15. Pour le Niger l'oxy-hydroxyde de fer présent dans l'échantillon 105 (minéralisé, faciès cocarde) est de forme sphérique, d'environ 5 μm de diamètre (figure 15A). De plus, la microscopie à force atomique sur ce même échantillon (figure 15B) montre une image de la topographie de ce même oxy-hydroxyde de fer, de forme sphérique avec des diamètres de 100 à 200 nm. Alors que pour des échantillons non minéralisés les hématites sont en forme de petites paillettes incluses dans un ciment calcitique (figure 15C). Dans les autres échantillons provenant du Niger les hématites sont en remplissage de la porosité. Pour le gisement de Kiggavik, plusieurs génération d'hématite sont décrites : (1) une hématite spéculaire, qui forme des plaquettes dont de plan 001 est la plus grande surface (figure 15E), cet hématite n'est pas liée à la minéralisation uranifère : (2) dans les échantillons non minéralisés une hématite en plaquage sur les phyllosilicates est observée (figure 15F) ; (3) dans les échantillon liés à des fronts uranifères la même morphologie d'hématite est décrite, en plaquage sur des phyllosilicates (figure 15D). Pour le gisement de Zoovch Ovoo, seuls

des cristaux de goethite sont décrits dans la partie oxydée du front, ces goethites sont en forme d'étoiles à 6 branches, en tapissage des grains détritiques (figure 15G) dont une des branches est toujours plus épaisse que les deux autres (figure 15H).

Figure 15 : Différentes morphologies des oxy-hydroxydes de fer dans les différents gisements étudiés. (A) Image MEB (en électrons secondaires) des oxy-hydroxydes de fer (OxFe) de forme sphérique, échantillon 105 (Niger). (B) Image AFM, topographie de grains d'oxy-hydroxydes de fer (OxFe), en forme de sphère, sur la surface plate d'un quartz (Qz) provenant de l'échantillon 105 (Niger) Le côté de l'image mesure 1 μm et l'élévation maximal est de 150 nm (atteinte pour la couleur blanche). (C) Image MEB (en électrons rétrodiffusées) d'une hématite (Hem) en forme de paillette dans un ciment calcitique (Cal), échantillon 316 (Niger). (D) Image MEB (en électrons rétrodiffusées) d'hématite (Hem) en plaquage sur des phyllosilicates (phyllo). (E) Image MEB (en électrons rétrodiffusées) d'hématite spéculaire de l'échantillon A10_01_10 (Kiggavik). (F) Image MEB (en électrons rétrodiffusées) d'hématite en plaquage sur les phyllosilicates (phyllo), échantillon A10_01_05 (Kiggavik). (G) Image MEB (en électrons secondaires) de goethites étoilées (Gth) en tapissage d'un grain détritique de quartz. (H) Zoom de l'image précédente de la goethite étoilée (Gth) sur un grain de quartz (Qz).



5.2 Couleur

Les paramètres de couleur, pour le système ITS (Intensité – Teinte – Saturation) et la notation de Munsell, sont présentés dans le tableau 3 (annexe 5) et la figure 16 pour le gisement de Kiggavik ; sur le tableau 4 (annexe 5) et la figure 17 pour l'échantillon TP013 du Niger et sur le tableau 5 (annexe 5) pour les échantillons de sables provenant du gisement de Zoovch Ovoo.

Pour les échantillons provenant de Kiggavik, les données montrent trois pôles qui correspondent au faciès des échantillons :

- (1) le premier groupe correspond aux échantillons avec de l'hématite spéculaire (A10_01_10, E09_05_10 et E09_09_02) et l'échantillon qui contient de la pyrite (E09_07_10) caractérisés par des fortes valeurs de teinte (jusqu'à 337) et une saturation proche de 0. En notation de Munsell les échantillons contenant de l'hématite spéculaire ont des teintes de 2.5 PB, mélange de violet et de bleu.
- (2) le deuxième groupe correspond aux échantillons minéralisés (A10_01_18, A10_01_24, A10_01_32, A10_01_35 et E09_04_28) caractérisés par des teintes de 20 en moyenne, En notation Munsell ces échantillons ont toujours une teinte YR, c'est à dire un mélange de jaune et de rouge.
- (3) le troisième groupe correspond aux échantillons non minéralisés et de couleur rouge caractérisés par des teintes de 10 en moyenne. En notation Munsell ces échantillons ont presque toujours une teinte composée seulement de rouge (R).

L'échantillon E09_07_10, est non minéralisé, il contient de la pyrite (jaune), de la chlorite (verte) et de l'hématite (rouge) pour les minéraux colorés et non minéralisés, il est de couleur 10GY 5/2, ce qui correspond à un mélange de vert et jaune.

Pour l'échantillon TP013 provenant du Niger la couleur de la partie oxydée du front est rouge sombre (2.5YR 3/2) à jaunâtre (2.5Y 6/2), cette couleur a toujours une teinte de jaune (Y) même pour la mesure n°1 faite seulement dans la partie rouge de l'échantillon. La mesure n°9 correspond à la couleur la plus noire de l'échantillon avec une forte valeur de teinte dans le système ITS, alors que les autres analyses ont des teintes plus faibles. Cependant les analyses qui comprennent une partie minéralisée présentent toujours des teintes qui tendent vers celles de l'analyse n°9, comparé à l'analyse de la partie rouge qui possède la teinte la plus faible (12,59).

Les échantillons de sable provenant du gisement de Zoovch Ovoo montrent de très faible variation de couleurs. Les échantillons dans le faciès réduit présentent toujours les mêmes paramètres de couleurs qu'ils soient éloignés ou proches de la minéralisation. Alors que les échantillons oxydés montrent de très faibles variations, notamment une diminution de l'intensité et une augmentation de la teinte en s'approchant du front pour les paramètres de couleurs du système ITS, voir figure 6 du chapitre 1.

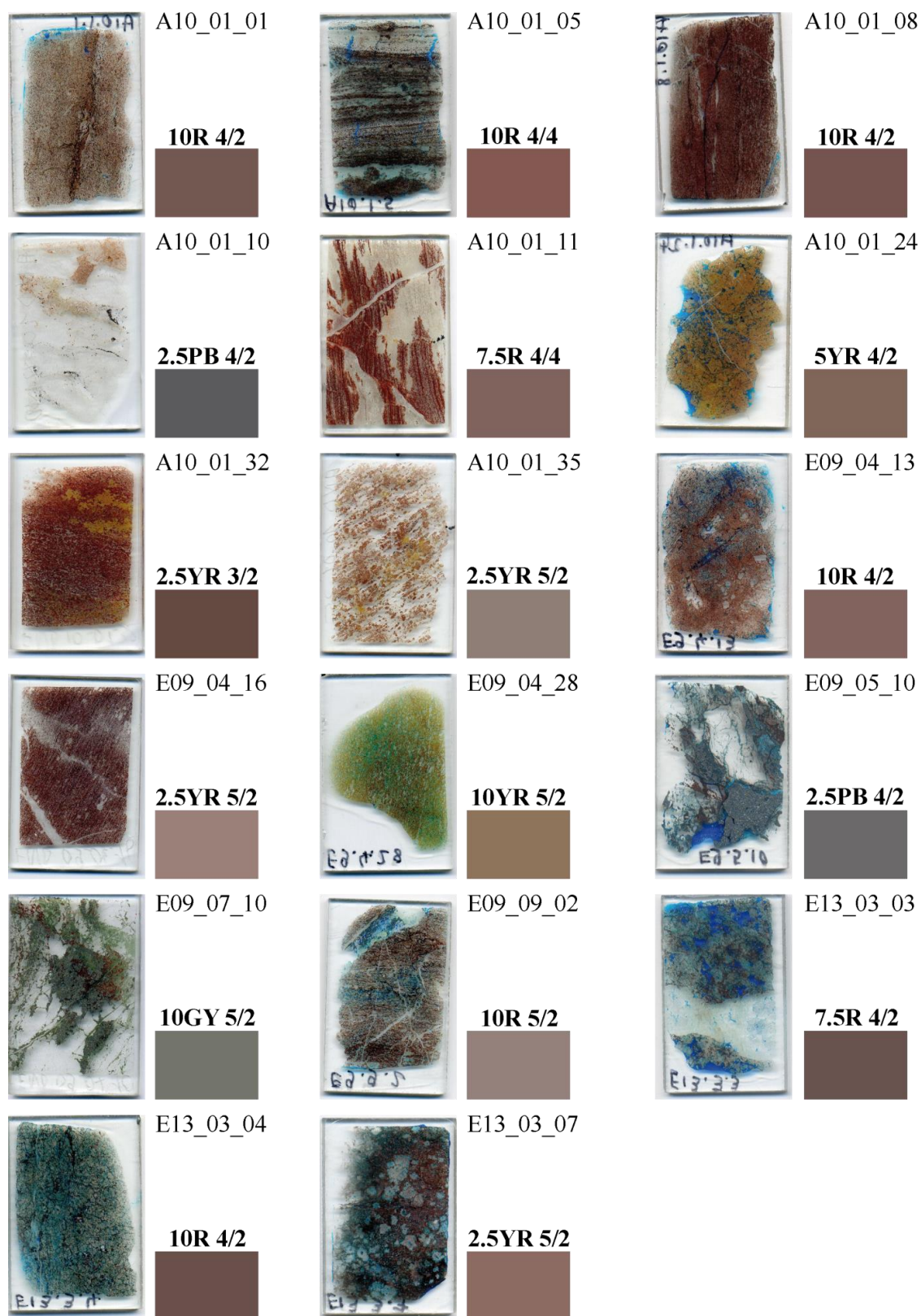


Figure 16 : Photographie des lames minces des échantillons provenant de Kiggavik avec leurs couleurs associées et la notation de Munsell.

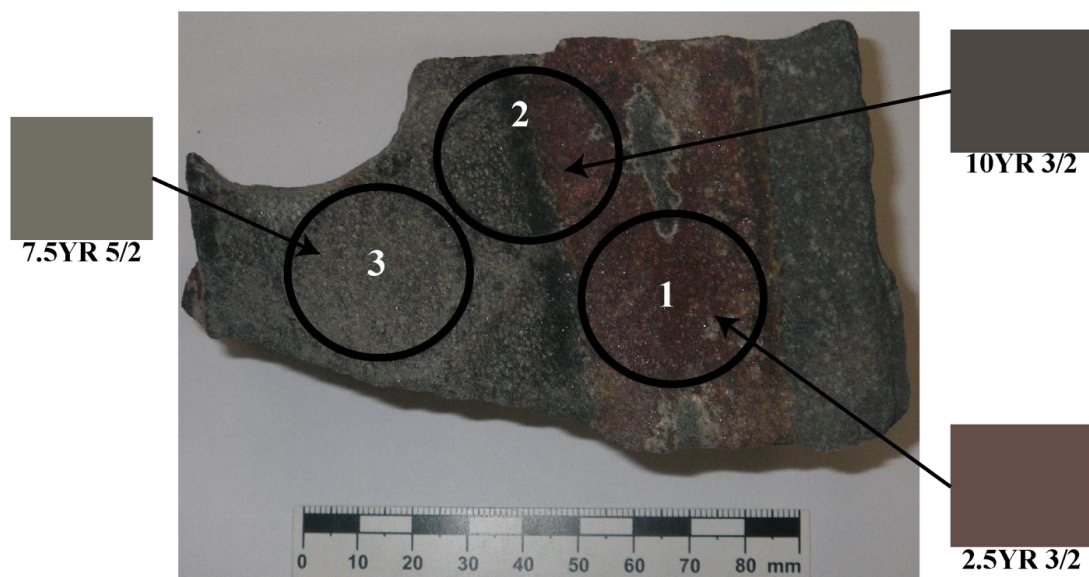
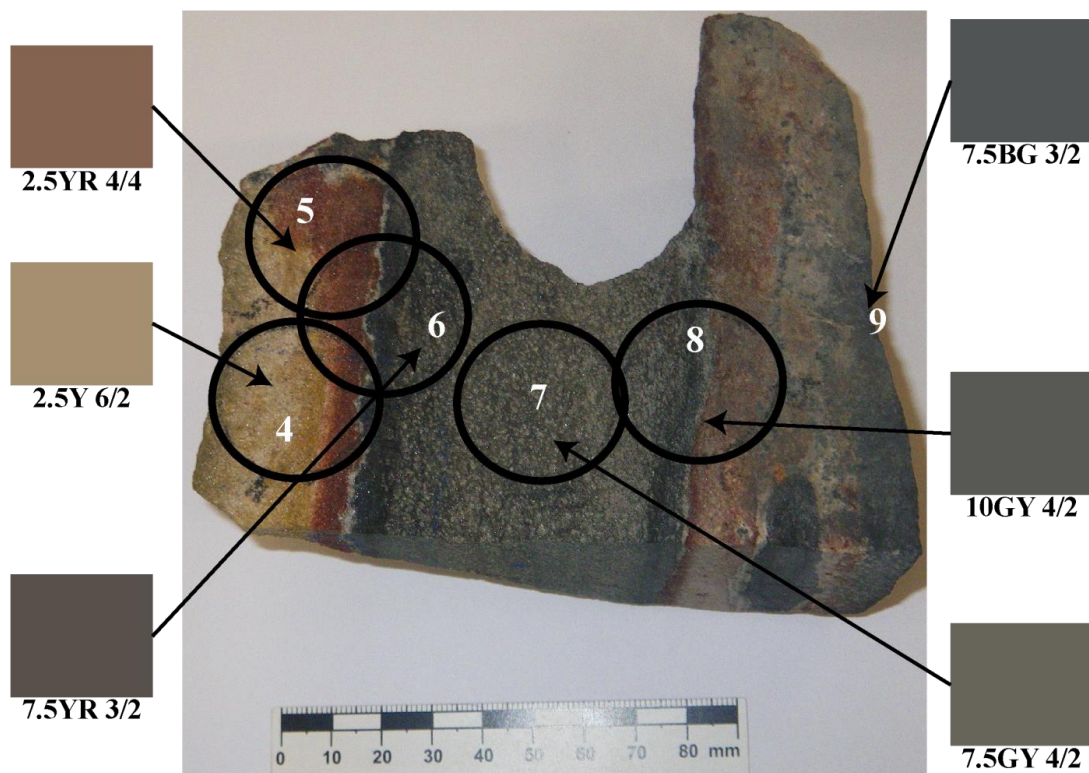


Figure 17 : Photos de l'échantillon TP013 (Niger) avec la localisation des mesures pour la quantification de la couleur (cercle noir) et les numéros en blanc correspondent aux numéros d'analyse du tableau 4 (annexe 5). La couleur composite est montrée pour chaque analyse avec sa notation de Munsell.

5.3 Micro-spectroscopie Raman

La micro-spectroscopie Raman a été appliquée pour d'une part, caractériser de façon ponctuelle les hématites présentes dans les échantillons et d'autre part, pour mettre en évidence des différences spectrales sur les cristaux d'hématites authigènes provenant de front minéralisé. L'hématite appartient au groupe D63d, dont les modes de vibrations attendues (calculées) sont représentées de la manière suivante (Porto et Krishnan, 1967) :

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$$

Où les modes A_{1u} et A_{2u} sont acoustiquement silencieux. Les modes symétriques sont actifs en Raman et les modes antisymétriques sont actifs en infrarouge (Chernyshova et al., 2007). Comme l'hématite est rhomboédrique mais possède une symétrie hexagonale et elle dispose d'un centre d'inversion et donc n'a pas de modes présents à la fois en infrarouge et en Raman (Porto et Krishnan, 1967). Donc sur un spectre Raman pour une hématite dans la gamme de nombre d'onde utilisé pour cette étude 7 bandes spectrales sont visibles (Samuelsen, 1969) (figure 18) :

- deux du mode A_{1g} : 225 et 498 cm^{-1} ;
- cinq du mode E_g : 247, 293, 299, 412 et 613 cm^{-1}

Un pic est présent à environ 660 cm^{-1} sur les spectres et n'est pas décrit par la théorie. D'après De Faria et al., 1997 ce pic est un épaulement du pic à 613 cm^{-1} . Mais d'après plusieurs auteurs (van der Weerd et al., 2004 ; Nie et al., 2008 ; Shebanova et Lazor, 2003 ; Hanesch, 2009) ce pic pourrait être attribué à la présence de magnétite et/ou de maghémite. Mais De Faria et al., 1997 ont chauffé l'hématite analysée à 575°C pendant 4 heures, et le pic à 660 cm^{-1} est toujours présent sur le spectre. Or si ce pic était dû à la magnétite et/ou à la maghémite, alors il devrait disparaître, car la magnétite et la maghémite se seraient transformées en hématite (Cornell et Schertmann, 2003). Bersani et al. (1999), ont fait une expérience de mélange 1:1 entre l'hématite et la magnétite, le résultat ne montre pas de présence de la magnétite après un chauffage à 1000°C. Le pic à 660 cm^{-1} de l'hématite peut être affecté au mode optique LO E_u qui est présent en infrarouge au même nombre d'onde. Ce mode serait activé par un désordre cristallin dans l'hématite, ces résultats sont confirmés par Chernyshova et al. (2007) ; Modesto Lopez et al. (2009) ; Xu et al. (2009).

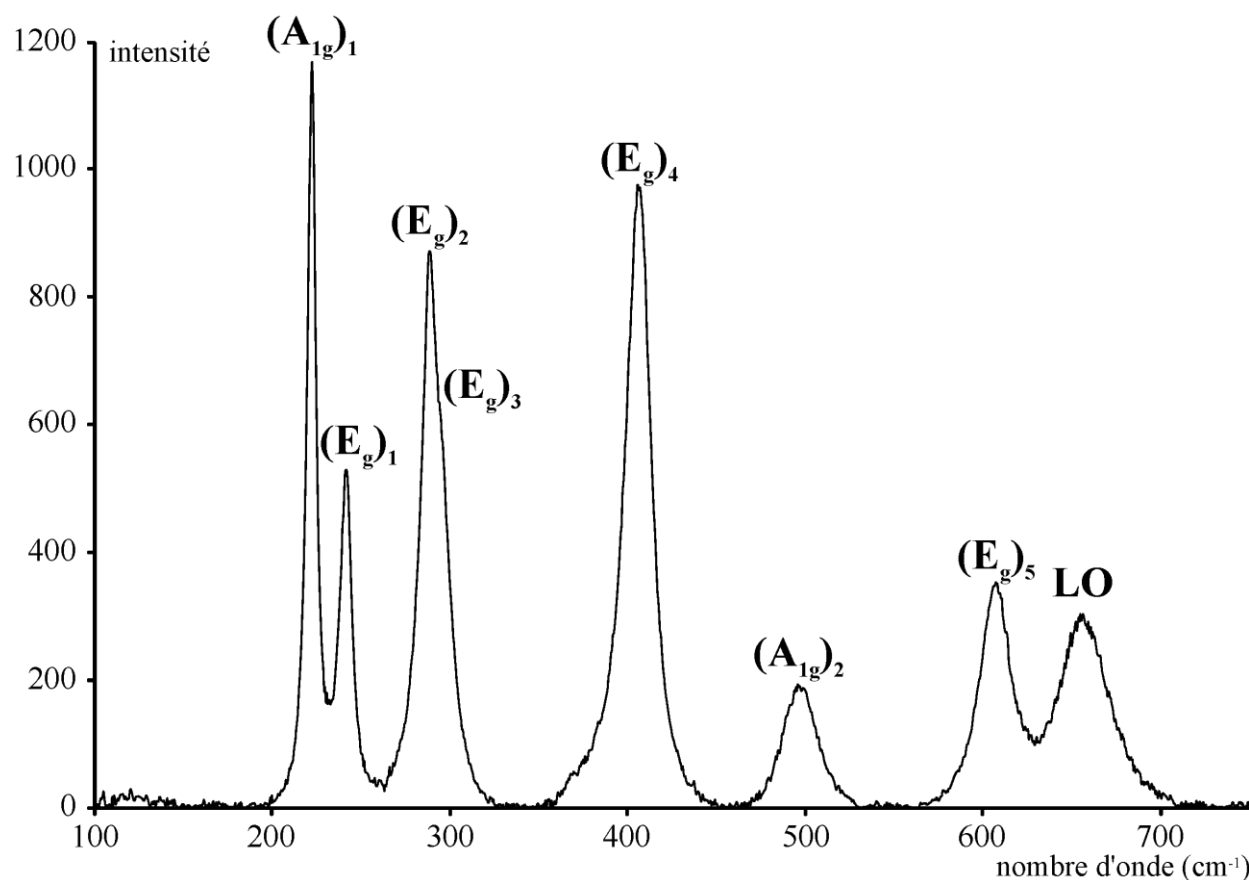


Figure 18 : spectre Raman d'une hématite (spéculaire) avec l'attribution des pics (échantillon E09_05_10, Kiggavik).

La décomposition des pics des spectres d'hématite a été effectuée sur 87 spectres :

- pour le Niger : sur les échantillons minéralisés 9585 (1, 2, 5 et 9) et 105, ainsi que sur l'échantillon 316 (non minéralisé) ;
- pour Kiggavik sur les échantillons E_5_10 et E9_9_2 pour l'hématite spéculaire ; A10_1_24 et A10_1_32 pour l'hématite liée à des fronts minéralisés ; A10_1_1 et E13_3_4 pour l'hématite non liée à des fronts minéralisés.

La déconvolution des différents pics Raman sur chaque spectre s'est faite en plusieurs étapes :

- (1) retrait de la ligne de base à l'aide du logiciel CrystaSleuth.
- (2) chaque spectre a été découpé en 5 zones afin de permettre une meilleure modélisation de chaque type, zone 1 de 190 à 270 cm^{-1} (pic $(A_{1g})_1$ et $(E_g)_1$), zone 2 de 270 à 320 cm^{-1} (pic $(E_g)_2$ et $(E_g)_3$), zone 3 de 350 à 460 cm^{-1} (pic $(E_g)_4$), zone 4 de 460 à 540 cm^{-1} (pic $(A_{1g})_2$) et zone 5 de 560 à 720 cm^{-1} (pic $(E_g)_5$ et LO).

(3) modélisation de chaque pic dans chaque zone par des fonctions de Voigt, à l'aide du logiciel libre Fityk, voir figure 19.

(4) Récupération des données pour chaque pics : centre du pic, intensité, FWHM (largeur à mi-hauteur), aires et le R^2 .

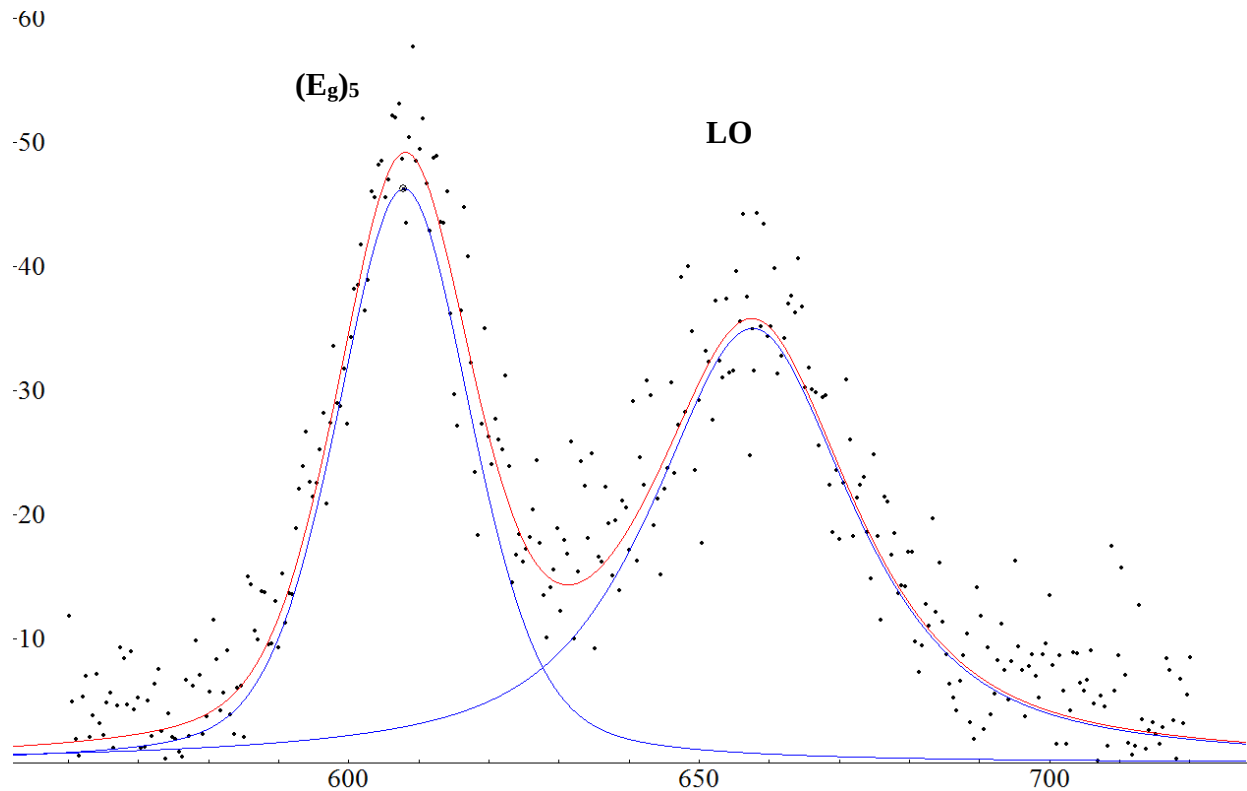


Figure 19 : Exemple de déconvolution pour le secteur 5, correspondant aux pics $((E_g)_5$ et LO ($R^2=0.9$). Les points noirs représentent les données obtenues, les courbes bleus représentent les pics modélisés et la courbe rouge la somme des pics modélisés.

Cependant, l'utilisation d'un laser monochromatique provoque une augmentation de la température à la surface de l'échantillon étudié. Or cette température est dépendante de la puissance du laser utilisée. De Faria et al. (1997) ont montré qu'une augmentation de 0,7 à 7 mW de la puissance du laser augmentait les largeurs à mi-hauteur et provoquait un décalage du centre des pics vers de plus petits nombres d'onde. Généralement une faible puissance de laser est utilisée pour faire les références de minéraux, car une faible puissance minimise les risques de variations spectrales dues à la dégradation de l'échantillon. Dans notre étude la vérification systématique a été effectuée après chaque analyse, en utilisant le microscope optique pour vérifier qu'il n'y avait

pas eu de création de cratère ou de changement optique de l'échantillon. De plus, une acquisition rapide a été effectuée pour éviter les transformations minéralogiques, soit 15 secondes. La vérification de la non transformation minéralogique et d'aucun des paramètres utilisés pour cette étude est montrée sur la figure 20, où l'on observe que les deux spectres réalisés au même endroit sur l'hématite sont identiques.

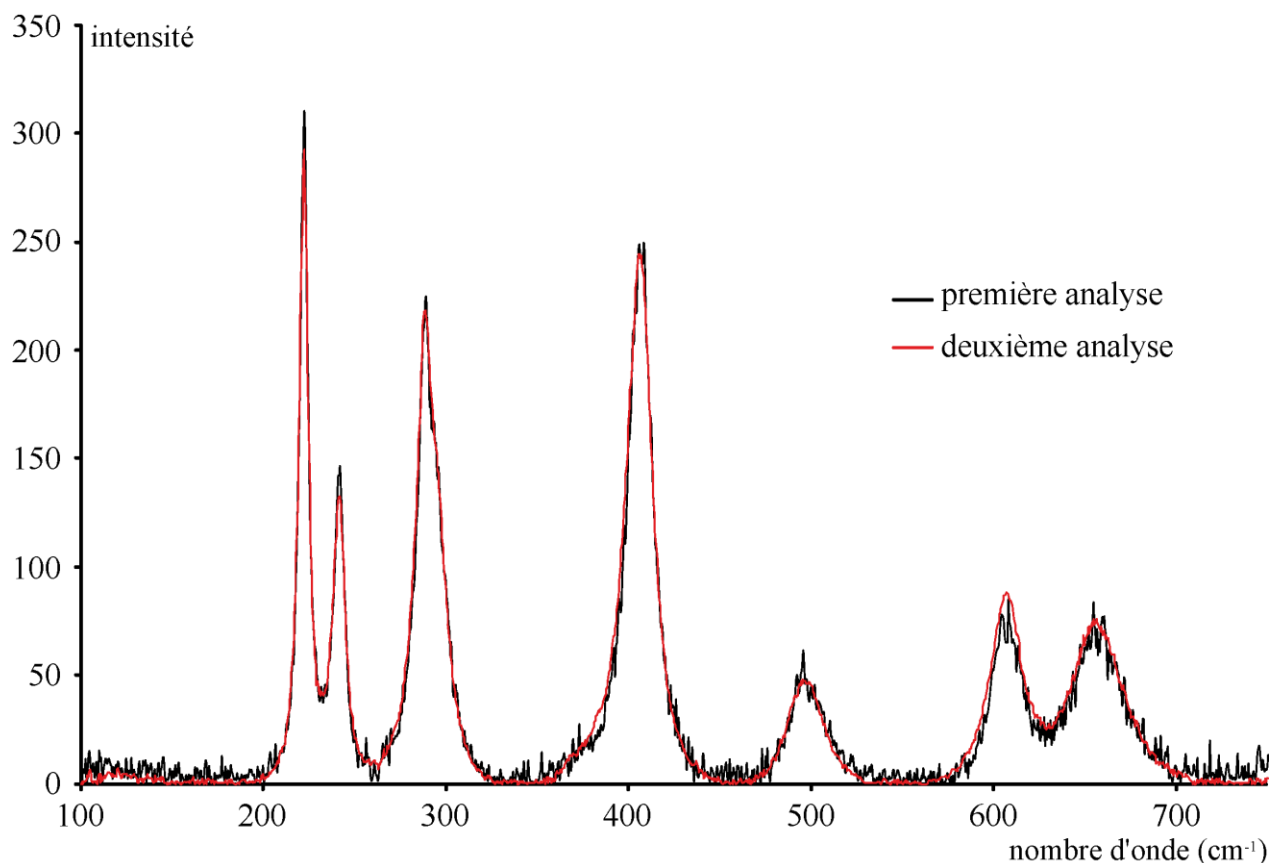


Figure 20 : Exemple de spectres d'hématite fait au même endroit pour apprécier l'effet de la température du laser sur l'hématite (échantillon E09_05_10, Kiggavik).

De plus, l'orientation des cristaux d'hématite joue un rôle sur la forme du spectre Raman. En effet, sur la figure 21, les rapports d'intensité des pics sont différents entre une analyse effectuée sur le plan 001 d'une hématite spéculaire et sur le plan perpendiculaire d'une même hématite. Ce qui peut fausser la lecture des résultats s'il y a une orientation préférentielle des cristaux d'hématite dans les lames minces. Cependant, aucune orientation préférentielle n'a pu être démontrée dans

cette étude, les rapports entre les pics des différents spectres sur les mêmes échantillons ne sont jamais constants (figure 22D).

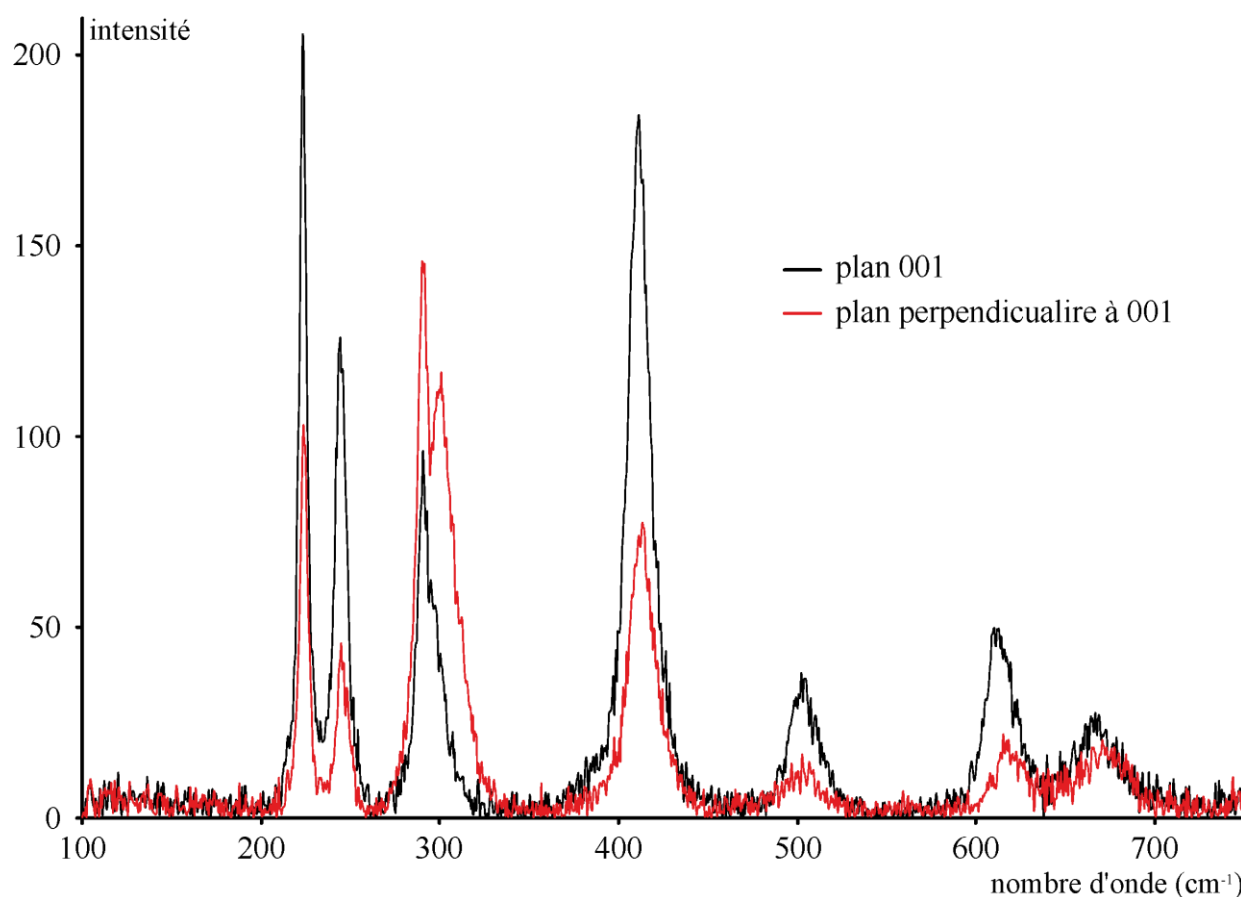


Figure 21 : exemple de spectres Raman sur l'hématite spéculaire (Kiggavik), le spectre noir représente une analyse sur le plan 001 d'une hématite et le spectre rouge sur un plan perpendiculaire à un plan 001.

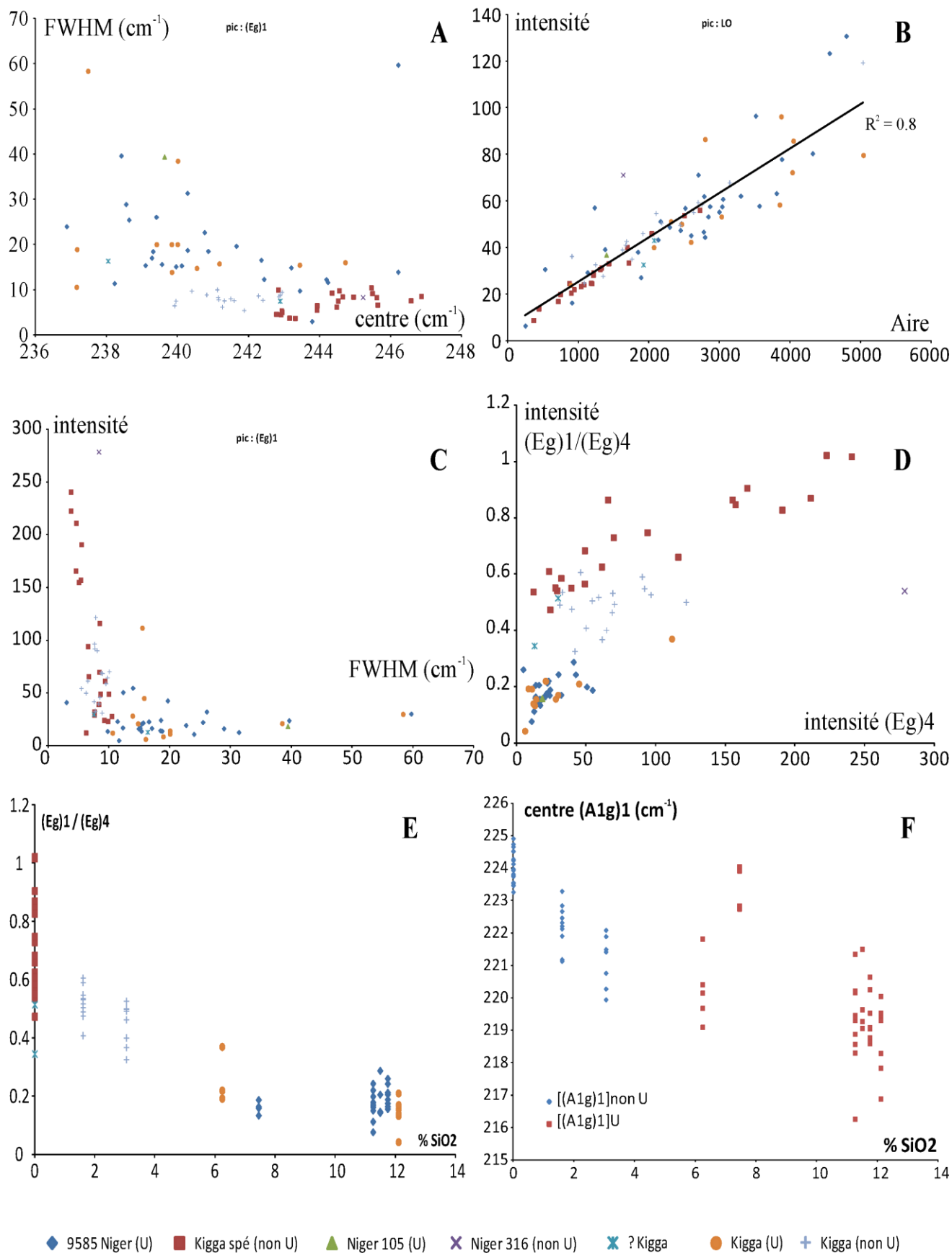
La décomposition des pics est porteuse d'informations : le centre du pic, son intensité, sa largeur à mi-hauteur (FWHM) et son aire. Les résultats sont montrés sur la figure 22 pour les pics $(A_{1g})_1$, $(E_g)_1$, $(E_g)_4$, $(A_{1g})_2$, $(E_g)_5$ et LO. Les résultats des deux pics $(E_g)_2$ et $(E_g)_3$ ne sont pas présentés car ces deux pics sont très proches (293 et 299 cm^{-1}) et la décomposition de ces pics donne des valeurs aberrantes. La caractéristique principale est que le centre des pics est toujours décalé vers la gauche de 4 à 10 cm^{-1} , vers de plus faible nombre d'onde, pour l'hématite liée à des fronts redox uranifère et quelque soit les gisements étudiés (figure 22A). Les largeurs à mi hauteur ne montrent

pas de variations significatives entre l'hématite liée à des fronts minéralisés et l'hématite non liée à des fronts minéralisés. Sauf pour les pics $(A_{1g})_1$ et $(E_g)_1$ où les largeurs à mi hauteur sont légèrement plus grandes pour les hématites liés au front minéralisé, où une augmentation de 5 à 10 cm^{-1} est observée (figure 22A). L'aire des pics est principalement contrôlée par leur intensité, comme montré sur la figure 22B (exemple pour le pic LO) où l'on observe une bonne corrélation entre l'aire et l'intensité pour le pic LO, cela est valable pour les autres pics. Seul pour le pic $(E_g)_1$ où l'intensité en fonction de FWHM (figure 22C) montre que les points d'analyses sur les hématites liées à des fronts uranifères s'alignent une un tendance horizontale (variation de la largeur à mi-hauteur) alors que les points d'analyses correspondants aux hématites non liées à l'uranium s'alignent sur une tendance verticale (variation de l'intensité du pic).

Les rapports d'intensité des pics ne sont pas constants, notamment pour le rapport $(E_g)_1/(E_g)_4$ (figure 22D) où les hématites liées au front uranifère ont toujours un rapport inférieur à 0,4 alors que les hématites non liées à l'uranium ont toujours un rapport supérieur à 0,4.

Les raisons invoquées montrent que les décalages de centre de pics sont dus à des changements d'états de contrainte ou à la température. Alors que l'intensité des pics est due à des différences de la quantité de liaisons qui vibre pendant l'analyse. Cependant, les rapports entre la hauteur des pics varient en fonction de l'orientation cristalline. En comparant les données chimiques obtenues sur les hématites à la sonde électronique aux variations des rapports d'intensité et des décalages de bandes Raman, on observe que (1) plus les hématite sont riches en $\text{SiO}_2\%$ plus le rapport $(E_g)_1/(E_g)_4$ diminue (figure 22E) et (2) plus les hématites sont riches en $\text{SiO}_2\%$ plus le décalage vers de plus faible valeur pour le centre de la bande $(A_{1g})_1$ (figure 22E) ; cela est valable notamment pour les hématites qui ne sont pas liées aux fronts uranifères. Alors que les hématites qui sont liées aux fronts uranifères sont toutes dans la même gamme pour le rapport $(E_g)_1/(E_g)_4$ ainsi que pour le décalage de bandes. De plus, les variations de teneurs en $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ montrent les mêmes tendances que pour $\text{SiO}_2\%$, alors que les teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ montrent la tendance inverse. Les variations du centre des bandes avec les teneurs en $\text{SiO}_2\%$ sont visibles pour toutes les bandes Raman de l'hématite, mais les bandes de mode E_g montrent une tendance toujours plus accentuée que les bandes du mode A_{1g} .

Figure 22 : (A) FWHM vs centre de la bande $(E_g)_1$. (B) intensité vs aire de la bande LO. (C) intensité vs FWHM de la bande $(E_g)_1$. (D) Rapport d'intensité $(E_g)_1/(E_g)_4$ vs l'intensité de la bande $(E_g)_4$. (E) Rapport d'intensité $(E_g)_1/(E_g)_4$ vs SiO_2 (%). (F) position du centre de la bande $(A_{1g})_1$ vs SiO_2 (%), avec carré rouge pour les hématites liées aux front uranifère et les carrés bleus pour les hématites non lié aux front uranifère, tout gisements confondu.



5.4 Chimie des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer

5.4.1 Gisement d'Arlit (Niger)

Comme vu précédemment, la partie oxydée des fronts redox minéralisés des gisements du Niger est minéralogiquement zonée. La partie rouge en contact avec la minéralisation est composée d'hématite néoformée, alors que la partie jaune est composée de goethite néoformée en remplacement de l'hématite.

137 points d'analyses ont été effectués sur 9 lames minces, dont 79 dans la zone à hématite, 9 dans la zone à goethite et 49 dans la zone mixte à hématite/goethite. En moyenne, les analyses bouclent autour de 90% (tableau 6, annexe 6) et les teneurs en Fe_2O_3 sont en moyenne de 72.6 % pour les hématites et de 64 % pour les goethites. Les teneurs en Si (10.6%), Ti (1.5%), Mn (0.3%) et Pb (0.3%) sont en moyennes identiques dans les hématites et les goethites. Alors que d'autres éléments ont des teneurs différentes :

- les teneurs en Zr et V sont plus élevées dans les cristaux d'hématite, 0.84% ZrO_2 pour l'hématite et de 0.36% ZrO_2 pour la goethite ; 1.30% V_2O_3 dans l'hématite et de 0.42% V_2O_3 dans la goethite (figure 23).

- les teneurs en Al, As et U sont plus élevées dans les cristaux de goethite, 3.79% Al_2O_3 pour l'hématite et 7.23% Al_2O_3 pour la goethite ; 0.07% As_2O_3 pour l'hématite et 0.23% As_2O_3 pour la goethite ; 0.22% UO_2 pour l'hématite et 0.54% UO_2 pour la goethite (figure 23).

Se et Mo ont des teneurs trop faibles et trop proches de la limite de détection pour que les variations soient significatives, voir figure 23.

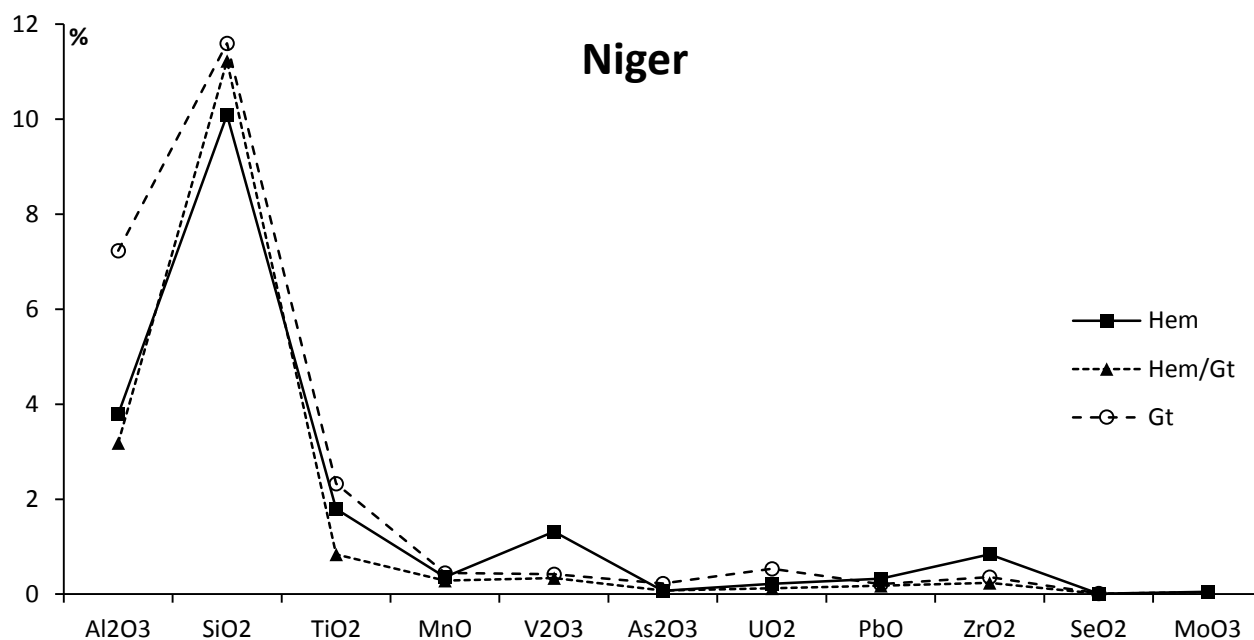


Figure 23 : Diagramme des moyennes des éléments en traces dans les goethites et hématites des fronts rédox minéralisés du gisement d’Ebba.

5.4.2 Gisement de Kiggavik (Canada)

169 points d’analyses ont été effectués sur 15 échantillons, dont 25 sur les hématites spéculaires, 127 sur des hématites non liées à la zone uranifère et 17 sur des hématites liées à la minéralisation. En moyenne les analyses bouclent à 94% quelques soit les zones analysées (tableau 7, annexe 6). Les différences principales entre les hématites liées et non liées aux zones uranifères sont l’enrichissement en certains éléments des hématites des zones uranifères : 6 fois plus d’Al₂O₃, 4 fois plus de SiO₂ et 2 fois d’UO₂ (figure 24). Les hématites spéculaires sont 3 fois plus enrichies en MnO que les autres (figure 24). Les autres éléments ont des teneurs inférieures à 1%, sauf le titane qui est en moyenne de 1.1% TiO₂ dans les hématites non liées au front minéralisé et de 0.7% TiO₂ en moyenne pour les hématites liées à l’uranium. Sur le diagramme ternaire SiO₂ – Fe₂O₃ – UO₂ on remarque que les hématites liées au front minéralisé se séparent des autres par leur teneur en silicium et uranium. Sur le diagramme ternaire SiO₂ – V₂O₃ – PbO les hématites des zones non uranifères s’alignent sur la droite SiO₂ – V₂O₃ alors que les hématites des zones uranifères sont plus proches de la droite SiO₂ – PbO.

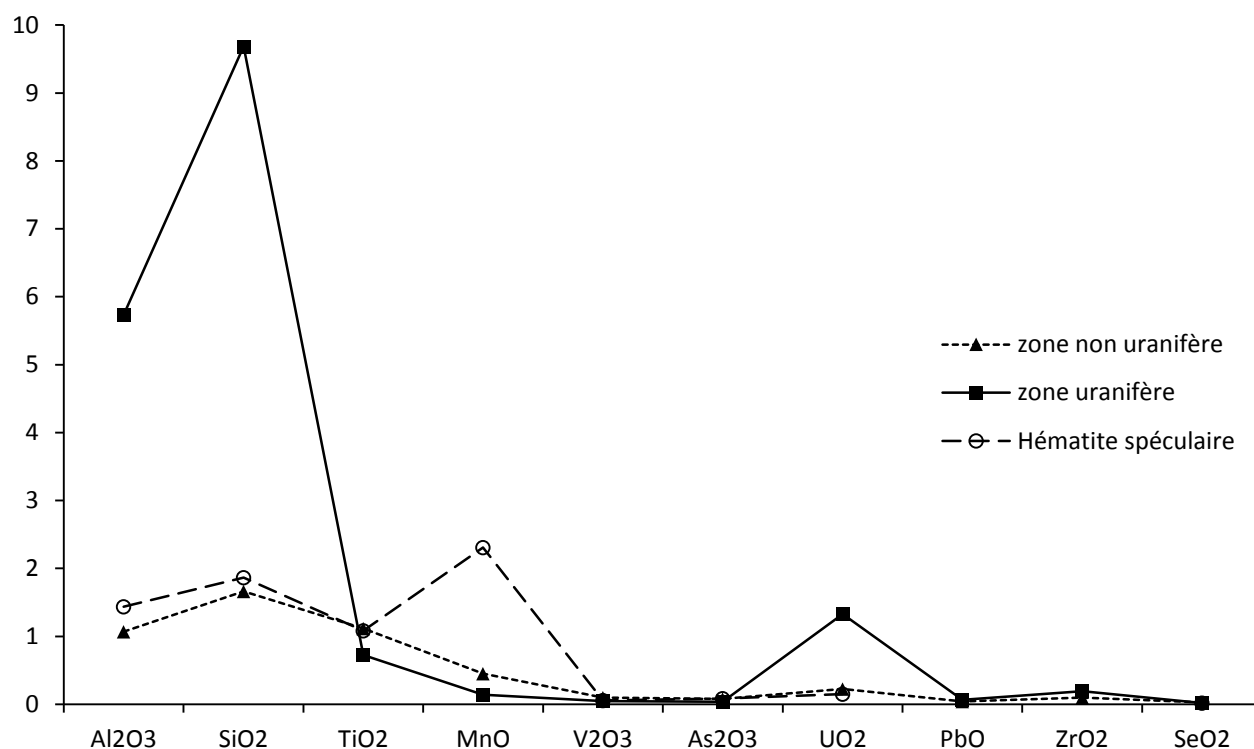


Figure 24 : Diagramme des moyennes des éléments en traces des oxy-hydroxydes de fer du gisement de Kiggavik.

5.4.3 Gisement de Zoovch Ovoo

10 points d'analyses ont été effectués dans 1 échantillon (9-13) sur les cristaux de goethite de la zone oxydée du gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie). Cet échantillon est situé dans la zone oxydée la plus éloignée de la minéralisation. Deux populations apparaissent dans le tableau 8 (annexe 6). 7 analyses correspondent bien à des analyses de goethite avec un total entre 89 et 91% tandis que 4 analyses ont un total plus élevé incompatible avec une analyse de goethite puisqu'elle contient de l'ordre de 10% de H₂O. Localement, l'hématite est présente.

L'hématite contient moins d'Al, de Si, de V, de As que la goethite mais plus de TiO₂. Les teneurs en U, Se et Mo sont, pour la plupart, inférieures à la limite de détection de la sonde électronique dans les conditions utilisées.

5.4.4 Comparaison des oxy-hydroxydes de fer

La comparaison des teneurs en éléments en traces des différents oxy-hydroxydes de fer dans les différents gisements d'uranium est présentée sur la figure 25. Tous ces oxy-hydroxydes de fer montrent un enrichissement en silice, avec des teneurs de l'ordre de 10% SiO_2 , sauf pour les cristaux de goethite provenant de Zoovch Ovoo, avec une teneur en SiO_2 en dessous de 5%. Les teneurs en Mn, As, Pb et Se sont identiques pour les gisements. Les analyses des cristaux d'hématite et de goethite provenant du Niger montrent un enrichissement en ZrO_2 , la teneur moyenne est 8 fois supérieure pour Zr par rapport aux analyses des oxy-hydroxydes de fer provenant des autres gisements. Le vanadium est aussi élevé dans les hématites provenant du Niger (1,30 % V_2O_3) par rapport aux goethites provenant de Zoovch Ovoo (0,23 % V_2O_3) et aux hématites provenant de Kiggavik (0,04 % V_2O_3).

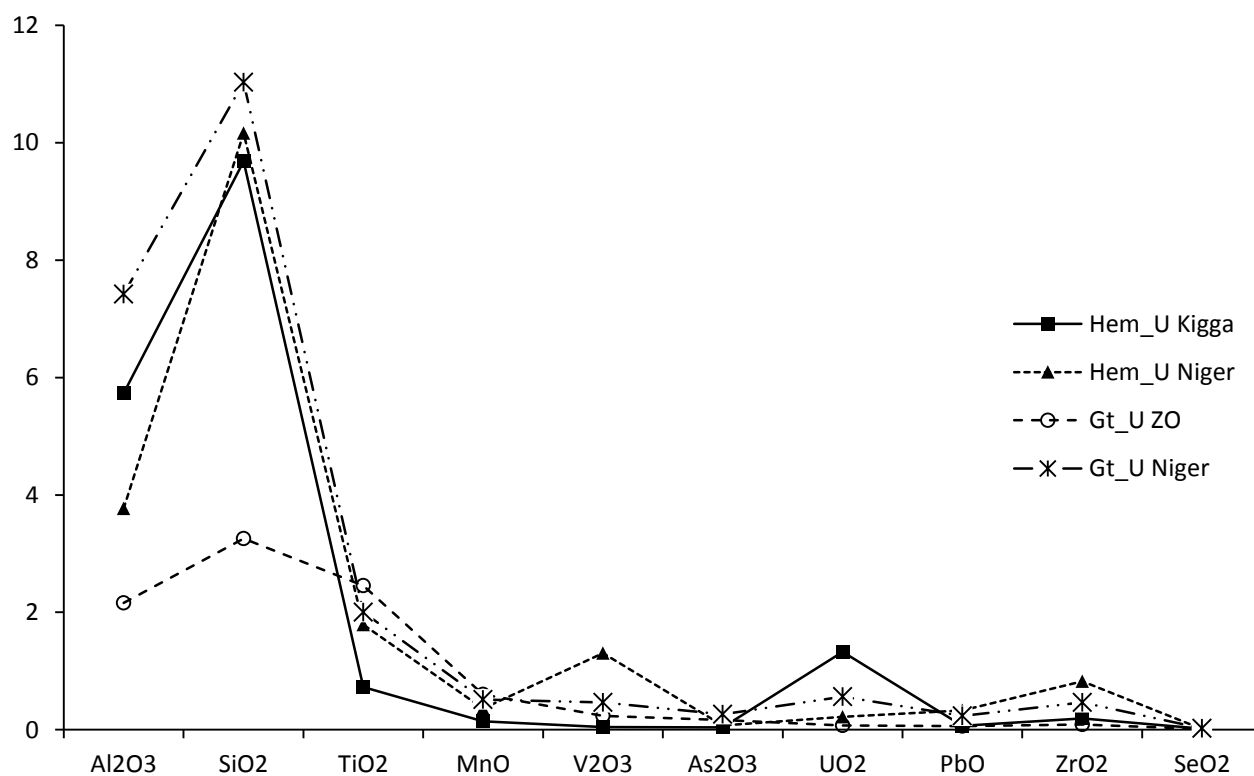


Figure 25 : Diagramme des moyennes des éléments en traces des oxy-hydroxydes de fer des différents gisements : hématite de Kiggavik, hématite du Niger, goethite du Niger et goethite de Zoovch Ovoo.

5.5 Autres résultats concernant les échantillons 105, 316 et 317 (Niger)

5.5.1 Balance de Curie

Des mesures de thermomagnétisme ont été effectuées sur les échantillons du Niger (105, 316 et 317). La figure 26 représente les courbes obtenues lors de la montée et de la descente en température. D'un point de vue général les courbes montrent une désaimantation lors de la chauffe et une ré-aimantation lors du refroidissement pour tous les échantillons. Pour l'échantillon 105 on observe une désaimantation progressive, sans pouvoir mesurer de température. Alors que pour les échantillons 316 et 317 on observe une chute brutale qui permet de mesurer la température de Curie, de 680°C pour l'échantillon 316 et de 685°C pour l'échantillon 317, ce qui correspond à la température de Curie de 683°C pour l'hématite standard (Cornell et Schwertmann, 2003).

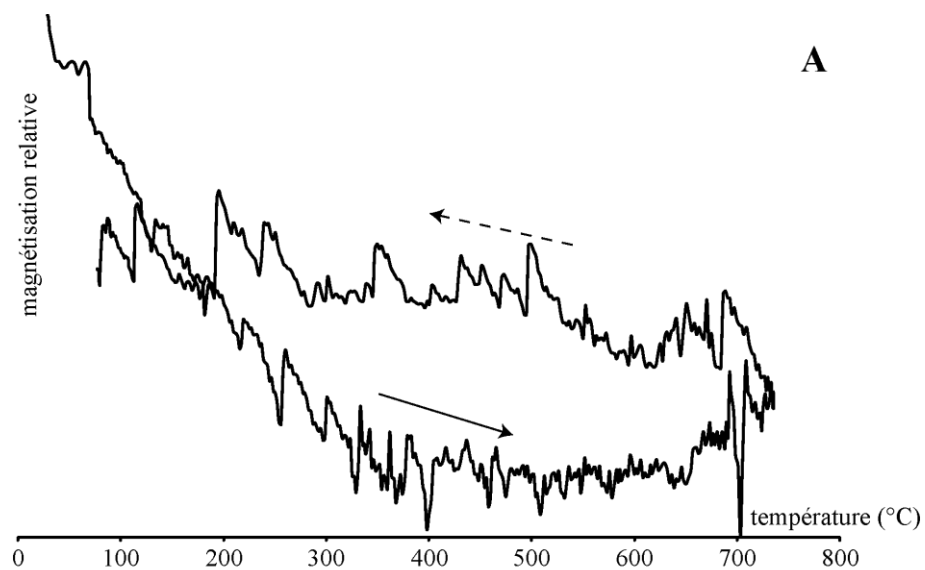
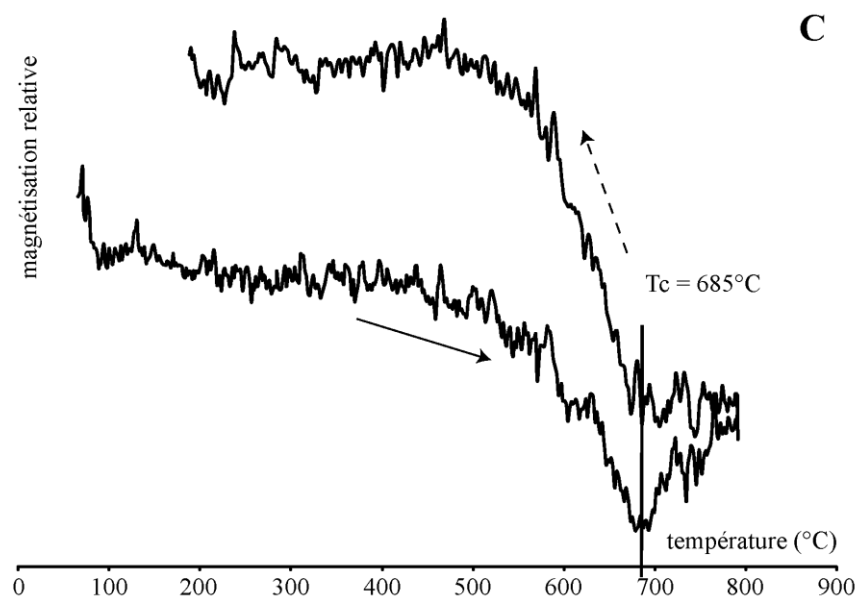
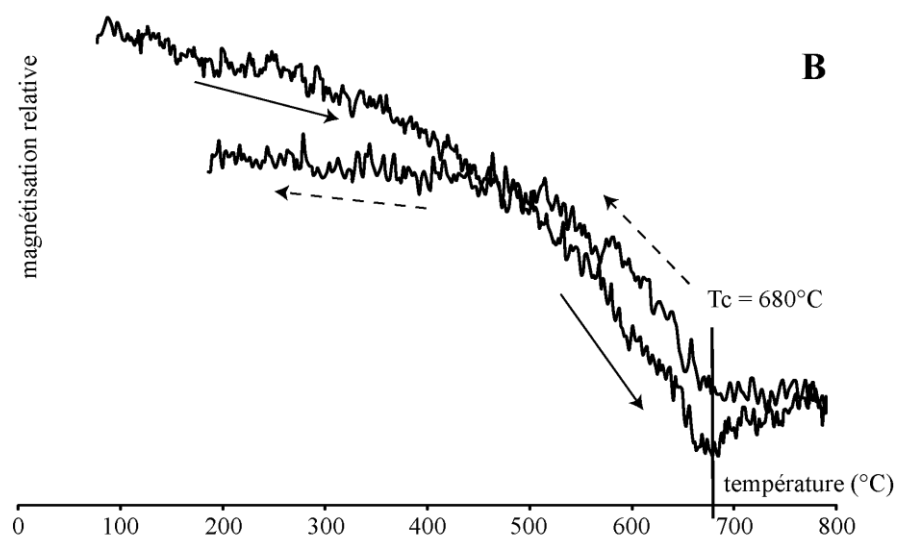


Figure 26 : courbes thermomagnétique pour les échantillons provenant du Niger : (A) 105, (B) 316 et (C) 317. Les flèches noirs représentent la montée et la descente en température.



5.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons 105, 316 et 317 provenant du Niger ont été analysés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (figure 27). Ces spectres ont été comparés à des spectres de référence de Van Der Marel et Beutelspacher (1976) pour les phyllosilicates et les oxy-hydroxyde de fer et de Parfitt et al. (1992) pour la ferrihydrite. Les échantillons 316 et 317 sont composés des mêmes minéraux : quartz, microcline, calcite et d'hématite ; alors que l'échantillon 105 est composé de quartz, calcite, d'hématite et de ferrihydrite. Seuls deux pics à 668 et 517 cm^{-1} dans les échantillons 316 et 317 n'ont pas pu être identifiés.

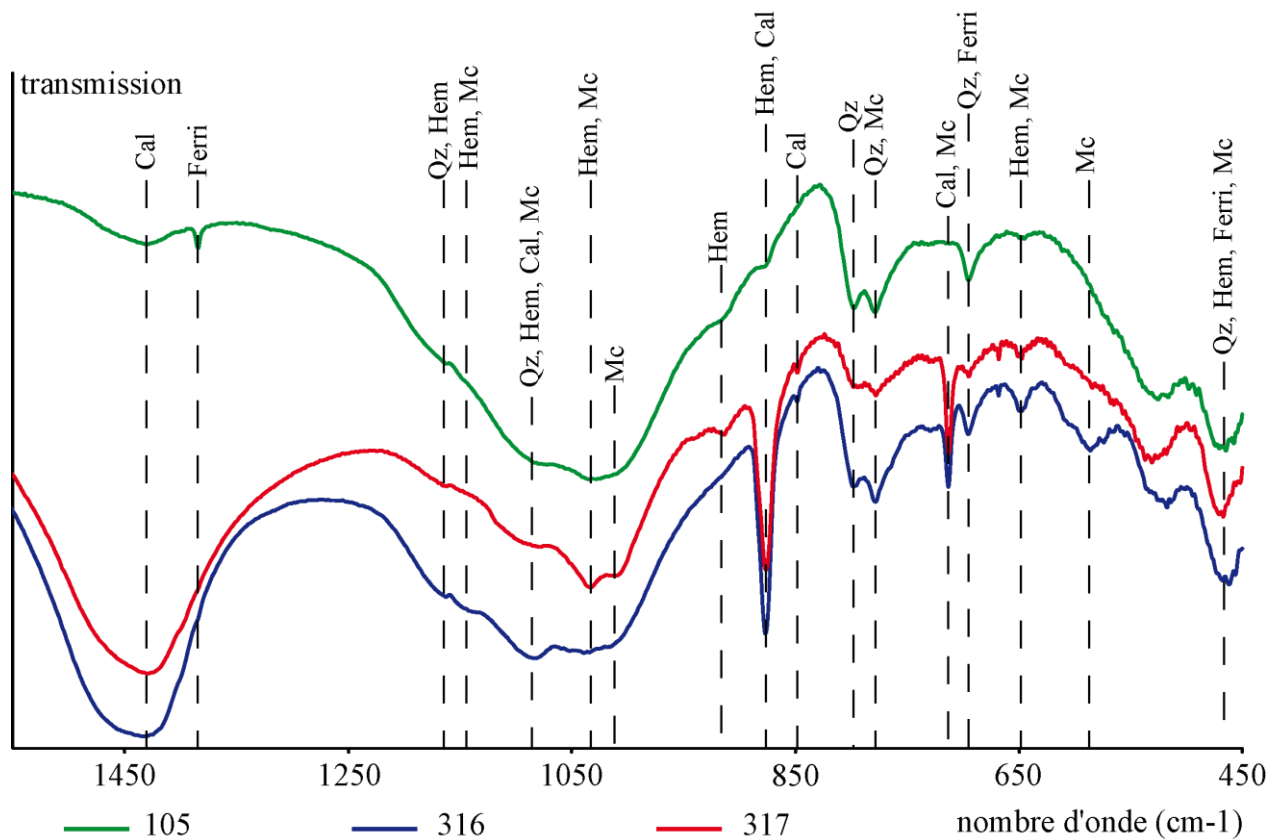


Figure 27 : Spectres infrarouges entre 450 et 1550 cm^{-1} , en vert l'échantillon 105 composé de quartz (Qz), calcite (Cal), hématite (Hem) et de Ferrihydrite (Ferri) ; en bleu l'échantillon 316 et en rouge 317 composé de quartz (Qz), microcline (Mc), calcite (Cal) et d'hématite (Hem).

5.5.3 Thermoanalyses (ATG/ATD)

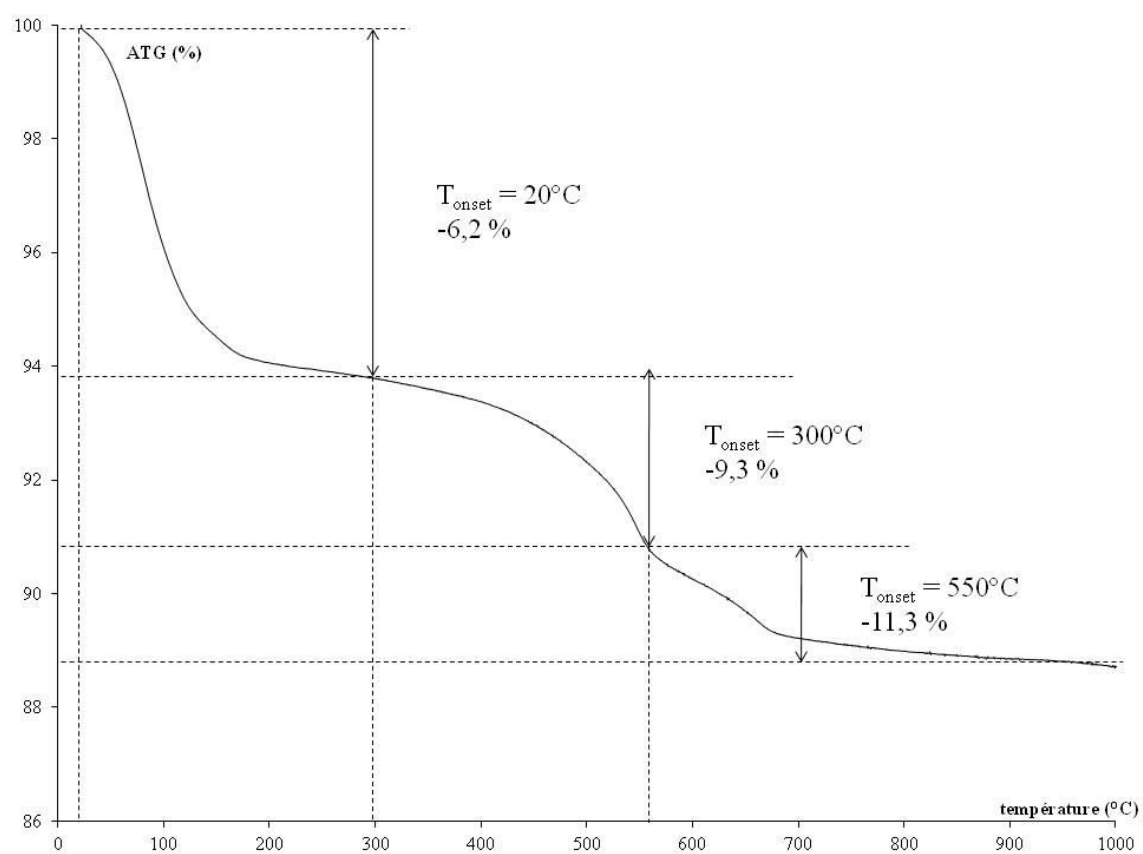
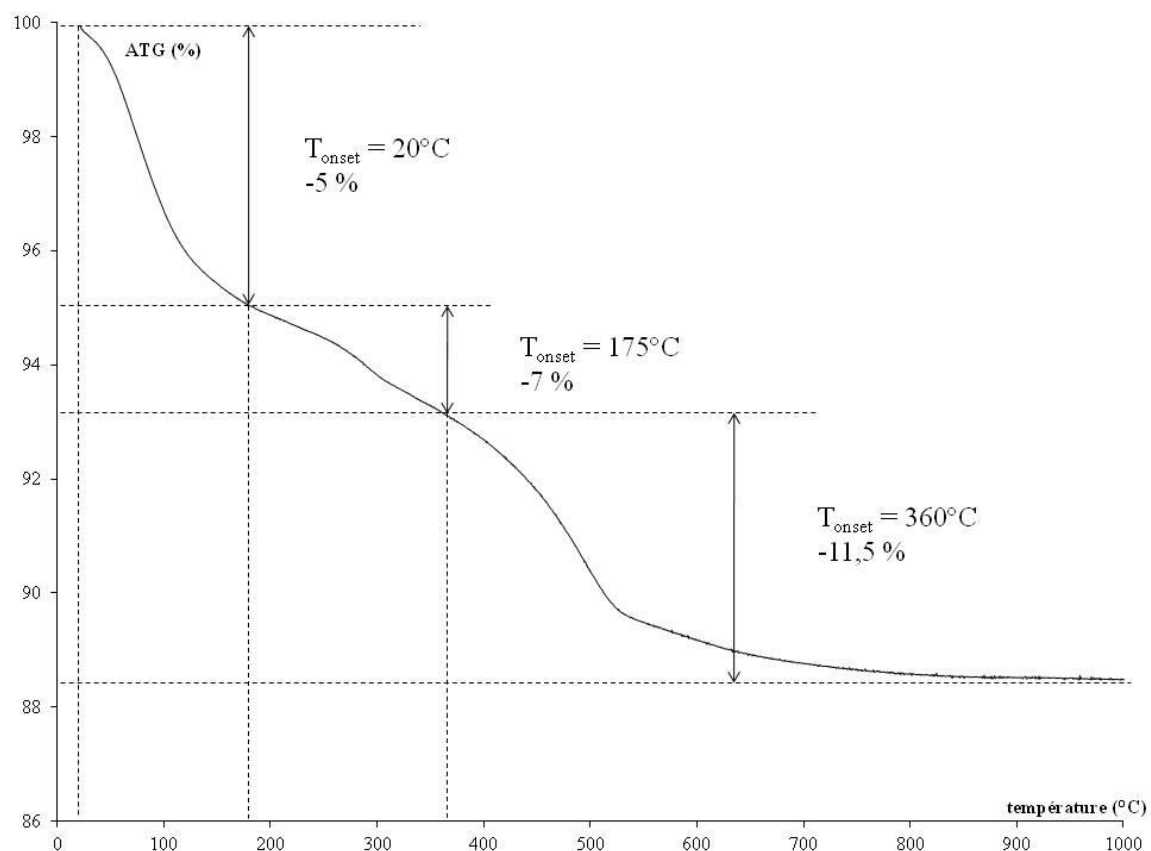
Les enregistrements d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) sont réalisés conjointement sur trois échantillons provenant du Niger (105, 316 et 317). Une pesée des échantillons est effectuée avant et après chaque passage au chauffage avec une balance de précision et comparés avec ceux mesurés pendant l'analyse. Le poids des échantillons analysés varie entre 40 et 60 mg et la perte de masse varie entre 11 et 15%. Une légère différence (de 0,1 à 0.3 mg) entre la perte de masse mesurée par la balance et par l'appareil est observée. Cela peut s'expliquer par la remise à l'air des échantillons qui subissent donc une réhydratation.

Les résultats en ATG sont montrés sur les figures 28 à 30. La perte de poids n'est pas linéaire, la courbe montre des paliers de température pour lesquels les échantillons ne perdent pas de poids. Les températures de début de perte de poids (T_{onset}) ainsi que le % de perte aux cours de la chauffe peuvent être identifiés. Pour l'échantillon 105, 3 pertes de poids successives à 20°C, entre 175 et 200°C et entre 325 et 360°C sont identifiées. Pour les échantillons 316 et 317, les pertes de poids se font aussi en 3 étapes mais pas aux mêmes températures : 20°C, entre 300 et 375 °C et entre 550 et 615°C. Toutefois, la perte total de masse des échantillons est assez équivalente (entre 11.3 et 13.5 %) et ne permet pas de différencier l'échantillon 105 des échantillons 316 et 317.

Le couplage des données ATG, ATD et la dérivée première de l'ATG sont montrés sur les figures 31 à 33. Chaque réaction de perte de masse est associée à un pic endothermique sur le signal ATD. Les températures de réaction sont relevées au minimum des pics identifiables sur les thermogrammes de chaque analyse. Pour l'échantillon 105 les 3 pics de réaction endothermique sont identifiés aux températures suivantes : 78°C, vers 300°C (pic pas assez prononcé) et 500°C (figure 31). Les échantillons 316 et 317 les mesures de températures des 3 pics endothermiques sont différentes : 85, 549 et 730°C (figures 32 et 33). De plus, les températures obtenues avec les dérivées premières du signal ATG sont en corrélation avec les températures obtenues sur le signal ATD.

Figure 28 : Thermogramme ATG de l'échantillon 105 sous une atmosphère d'Ar, avec les températures de début de perte de poids (T_{onset}) et les pertes de masse associées (en %).

Figure 29 : Thermogramme ATG de l'échantillon 316 sous une atmosphère d'Ar, avec les températures de début de perte de poids (T_{onset}) et les pertes de masse associées (en %).



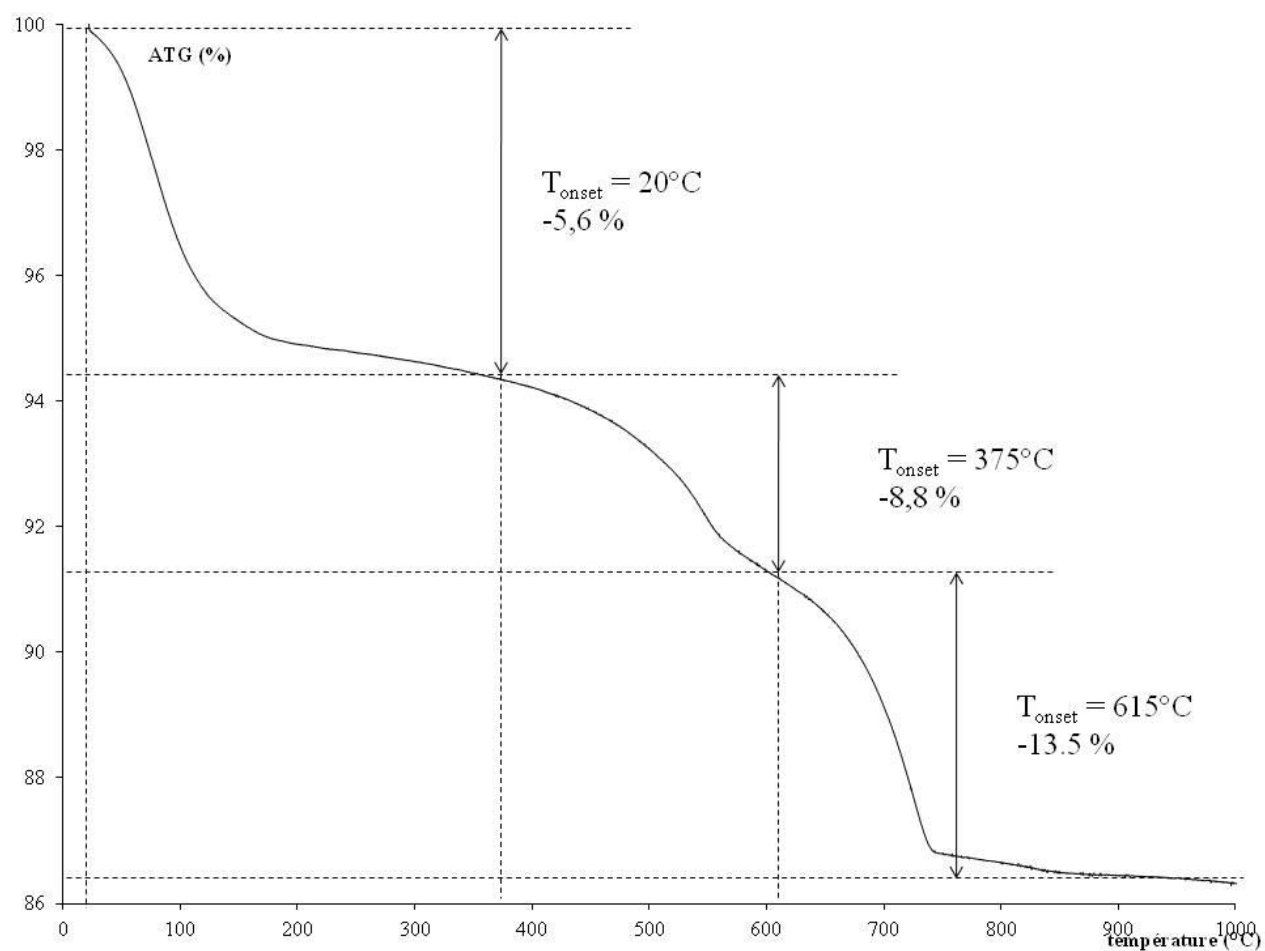
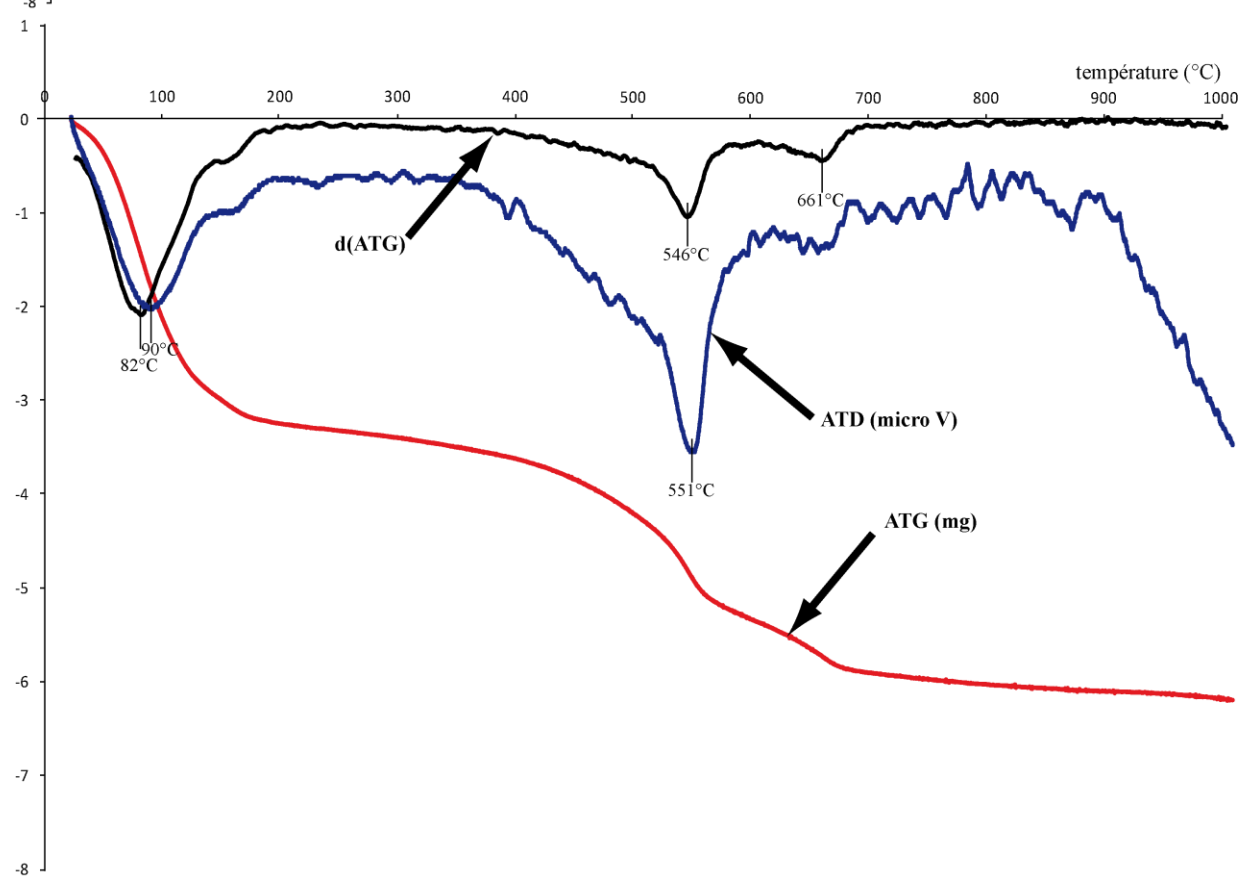
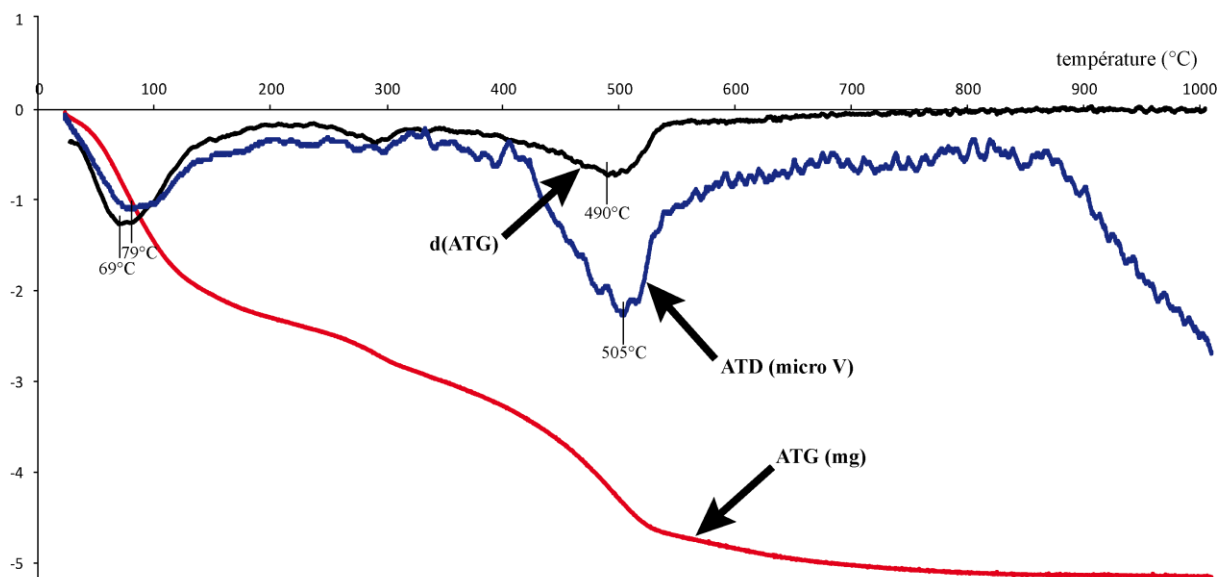


Figure 30 : Thermogramme ATG de l'échantillon 317 sous une atmosphère d'Ar, avec les températures de début de perte de poids (T_{onset}) et les pertes de masse associées (en %).

Figure 31 : Thermogramme ATD (bleue), ATG (rouge) et la dérivée première de l'ATG (noir) de l'échantillon 105 sous une atmosphère d'Ar.

Figure 32 : Thermogramme ATD (bleue), ATG (rouge) et la dérivée première de l'ATG (noir) de l'échantillon 316 sous une atmosphère d'Ar.



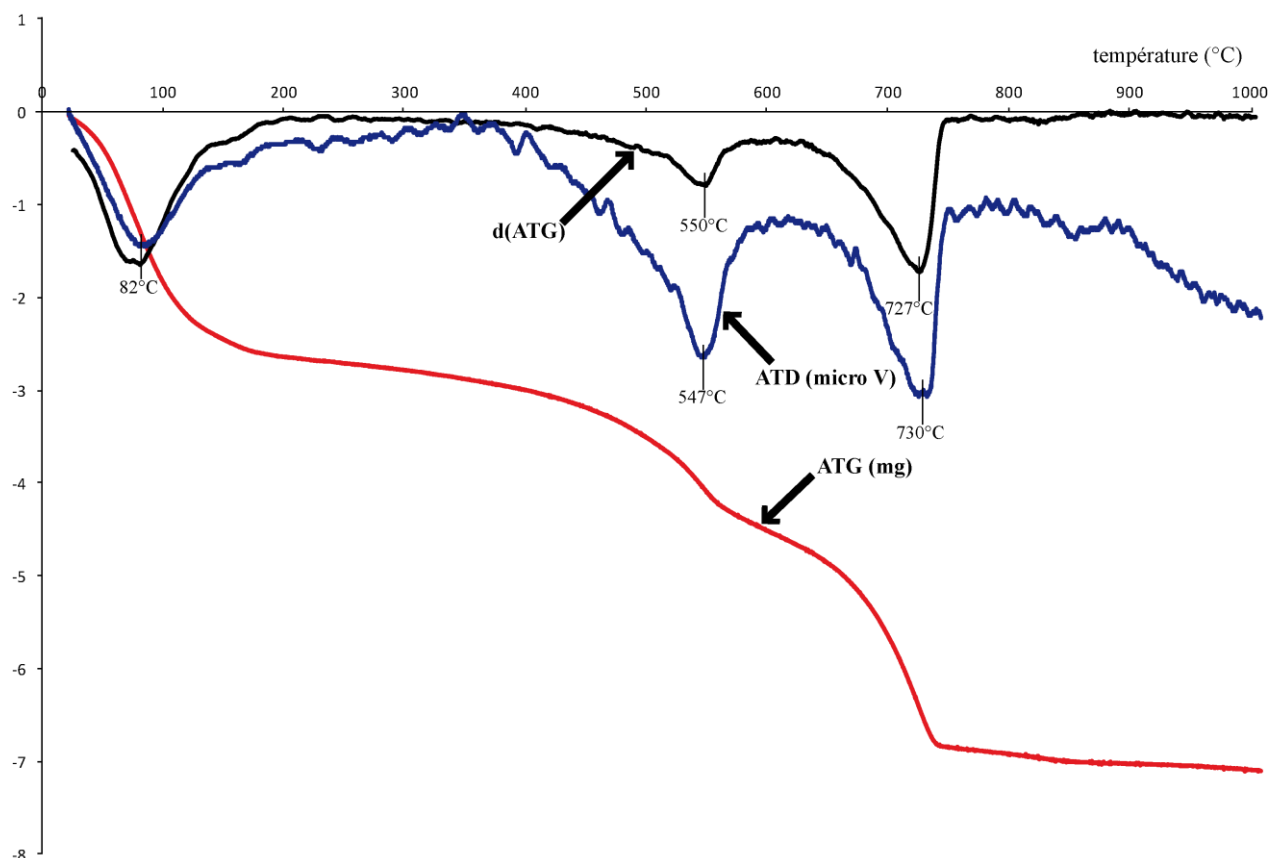


Figure 33 : Thermogramme ATD (bleue), ATG (rouge) et la dérivée première de l'ATG (noir) de l'échantillon 317 sous une atmosphère d'Ar.

5.5.4 Diffraction des rayons X

L'analyse en diffraction des rayons X a permis l'identification des oxy-hydroxydes de fer dans les échantillons du Niger (105, 316 et 317). Ces diffractogrammes X ont été acquis sur les parties rouges des échantillons et préalablement triés de manière granulométrique, magnétique et densimétrique afin de concentrer les oxy-hydroxydes de fer. La principale différence entre les échantillons est la différence dans la caractérisation des oxy-hydroxydes de fer, dans les échantillons 316 et 317 seule l'hématite a été identifiée (figure 35 et 36) alors que dans l'échantillon 105 la ferrihydrite a été identifiée (figure 34) en plus de l'hématite.

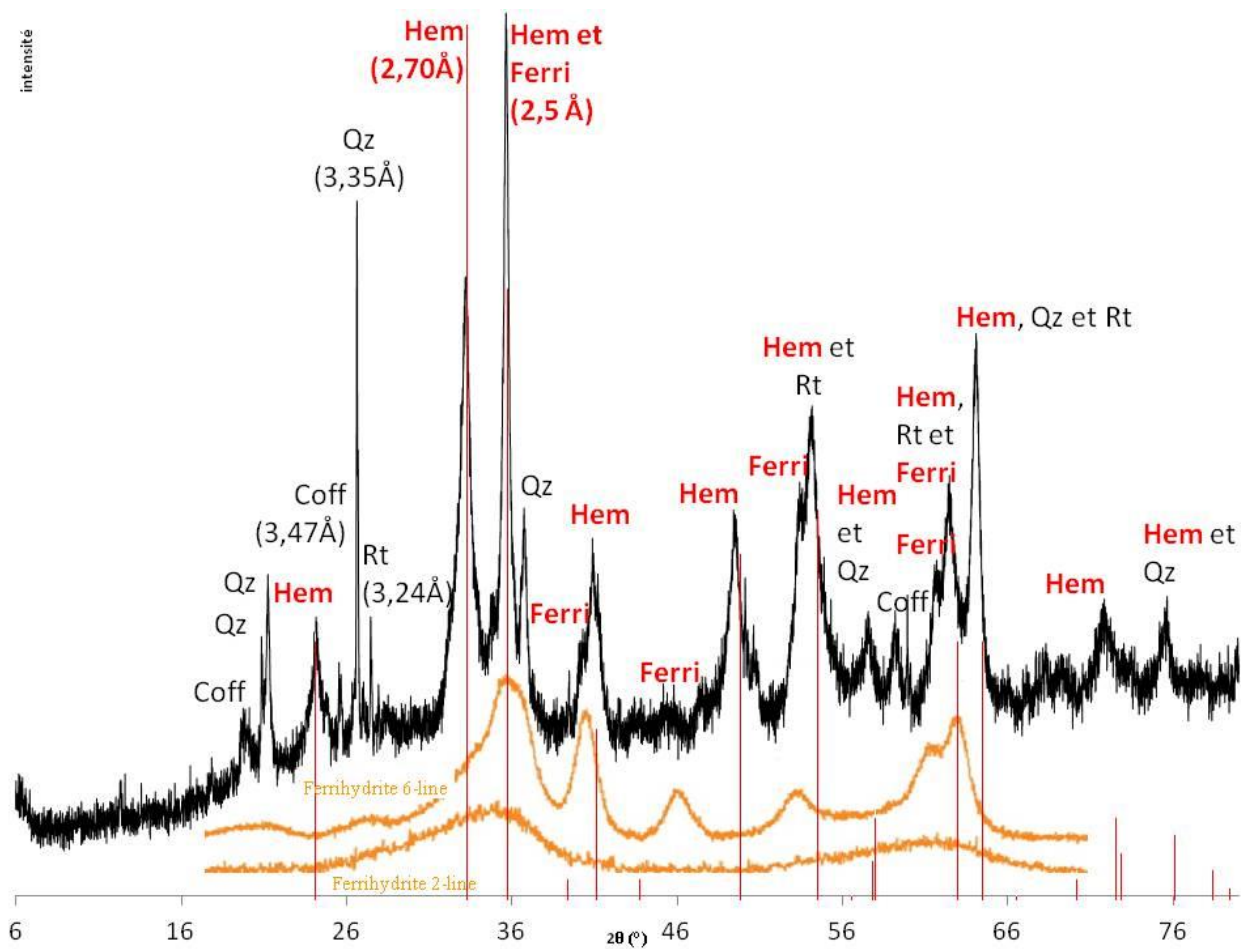


Figure 34 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 105. La courbe noire représente le résultat de la diffraction des rayons X sur la partie rouge de l'échantillon, préalablement trié de manière granulométrique (entre 50 et 100 μm), magnétique (partie magnétique) et densimétrique (partie lourde au bromoforme, densité 2,89). Cette courbe indique la présence de quartz (Qz), rutile (Rt), coffinite (Coff), d'hématite (Hem) et de ferrihydrite (Ferri). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite et les deux courbes orange représentent la ferrihydrite 2-line et 6-line (Manceau et Gates,1997).

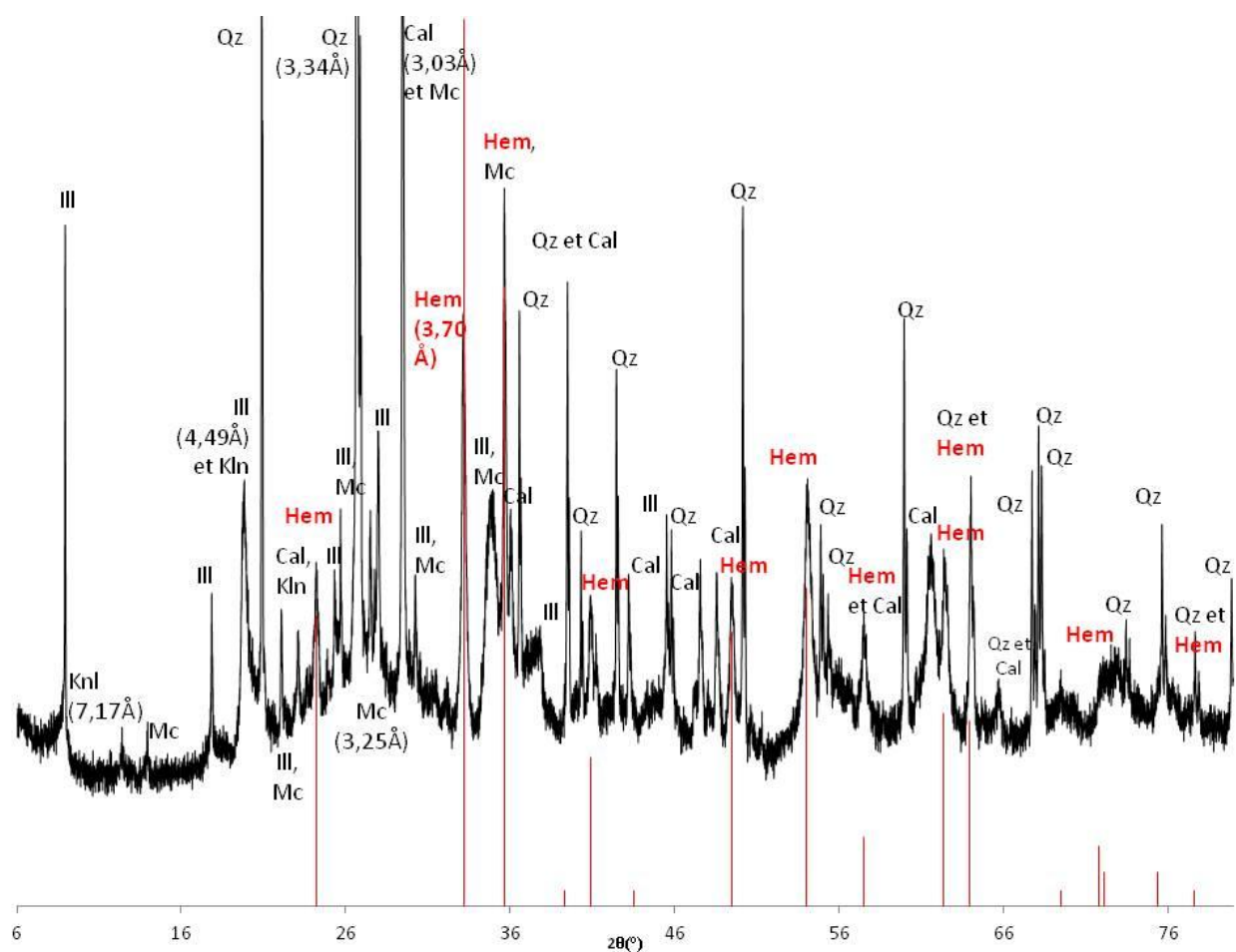


Figure 35 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 316. La courbe noire représente le résultat de la diffraction de rayons X sur la partie rouge de l'échantillon, préalablement trié de manière granulométrique (entre 100 et 200 μm) et magnétique (partie magnétique). Cette courbe indique la présence de quartz (Qz), calcite (Cal), rutile (Rt), microcline (Mc), illite (Ill) et d'hématite (Hem). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard.

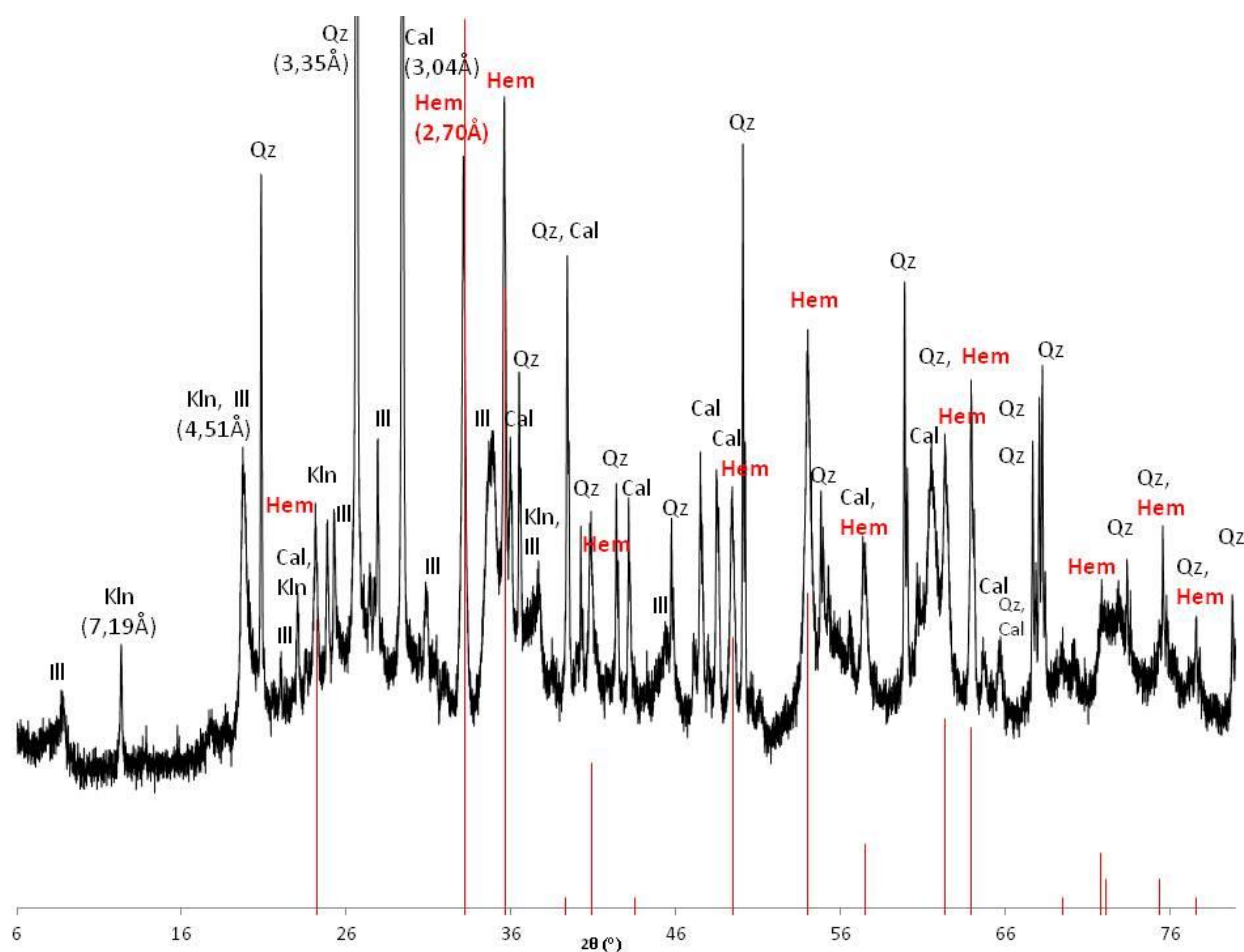


Figure 36 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 317. La courbe noire représente le résultat de la diffraction de rayons X sur la partie rouge de l'échantillon, préalablement trié de manière granulométrique (entre 100 et 200 μm) et magnétique (partie magnétique). Cette courbe indique la présence de quartz (Qz), calcite (Cal), kaolinite (Kln), illite (Ill) et d'hématite (Hem). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard.

Comme la ferrihydrite a été identifiée dans l'échantillon 105 et la ferrihydrite est un minéral précurseur pour d'autre d'oxy-hydroxydes de fer, un test de transformation a donc été effectué sur la poudre à 150°C pendant 10 jours. La vérification des possibles transformations minéralogiques a été effectuée en diffraction des rayons X. Le résultat est montré sur la figure 37, où les diffractogrammes avant et après la chauffe sont identiques et donc aucune transformation n'a été mise en évidence.

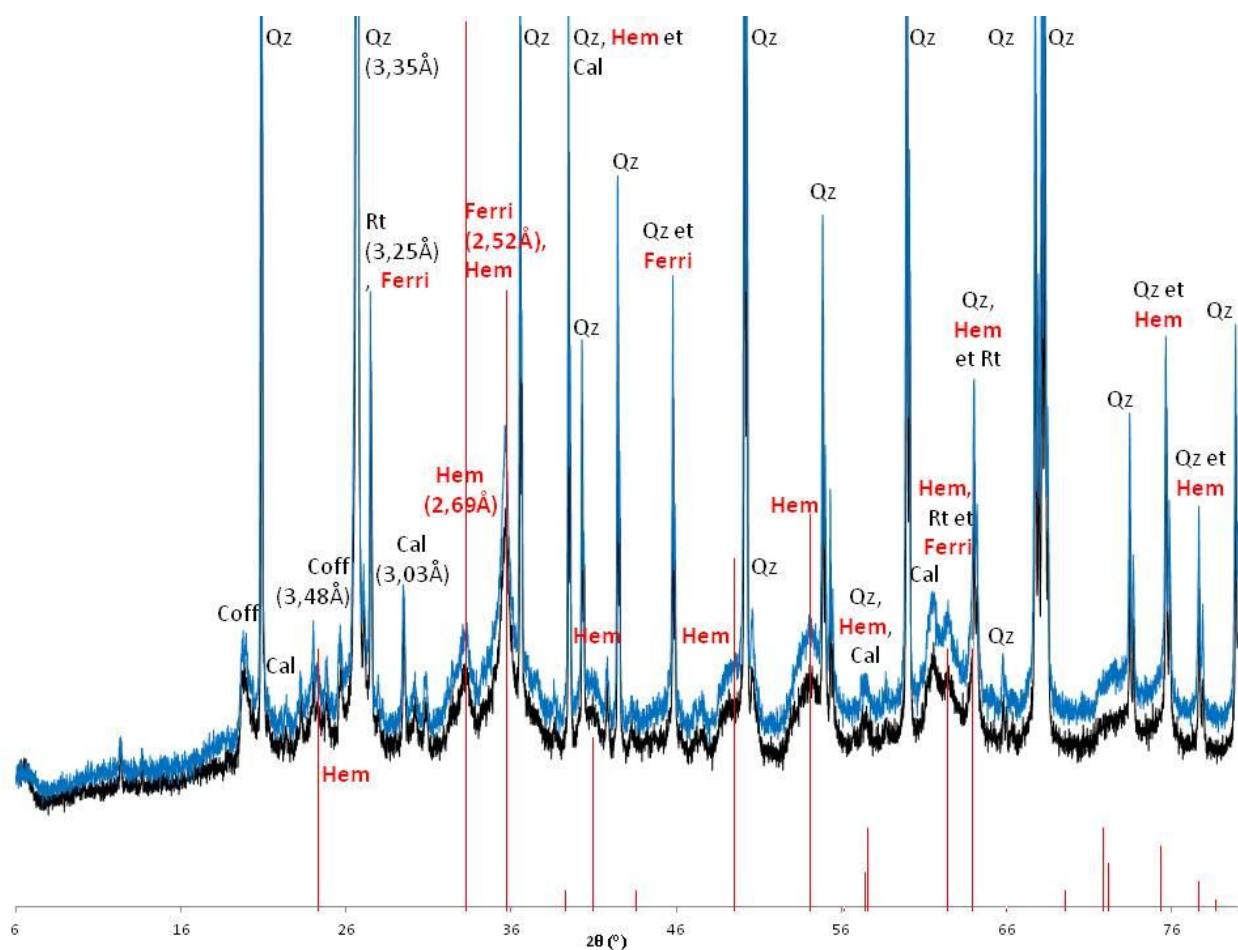


Figure 37 : Diffractogramme de rayons X de l'expérience de chauffage sur l'échantillon 105. La courbe noire représente la poudre utilisée pour l'expérience avant la chauffe de 150°C pendant 10 jours et la courbe bleue représente la poudre après l'expérience. Les mêmes phases minéralogiques sont identifiées avant et après la chauffe : quartz (Qz), calcite (Cal), coffinite (Coff), rutile (Rt), hématite (Hem) et ferrihydrite (Ferri). Les traits verticaux représentent l'hématite.

Les poudres utilisées pour les travaux de thermo-analyses ont été caractérisées par la diffraction des rayons X afin d'observer les transformations minéralogiques. Les figures 38 à 40 montrent les résultats pour les échantillons 105, 316 et 317. On remarque que les phases minérales sont présentes sur les diffractogrammes avant et après la chauffe pour les trois échantillons, sauf pour les pics de la calcite, de la kaolinite et de l'illite sur les échantillons 316 et 317.

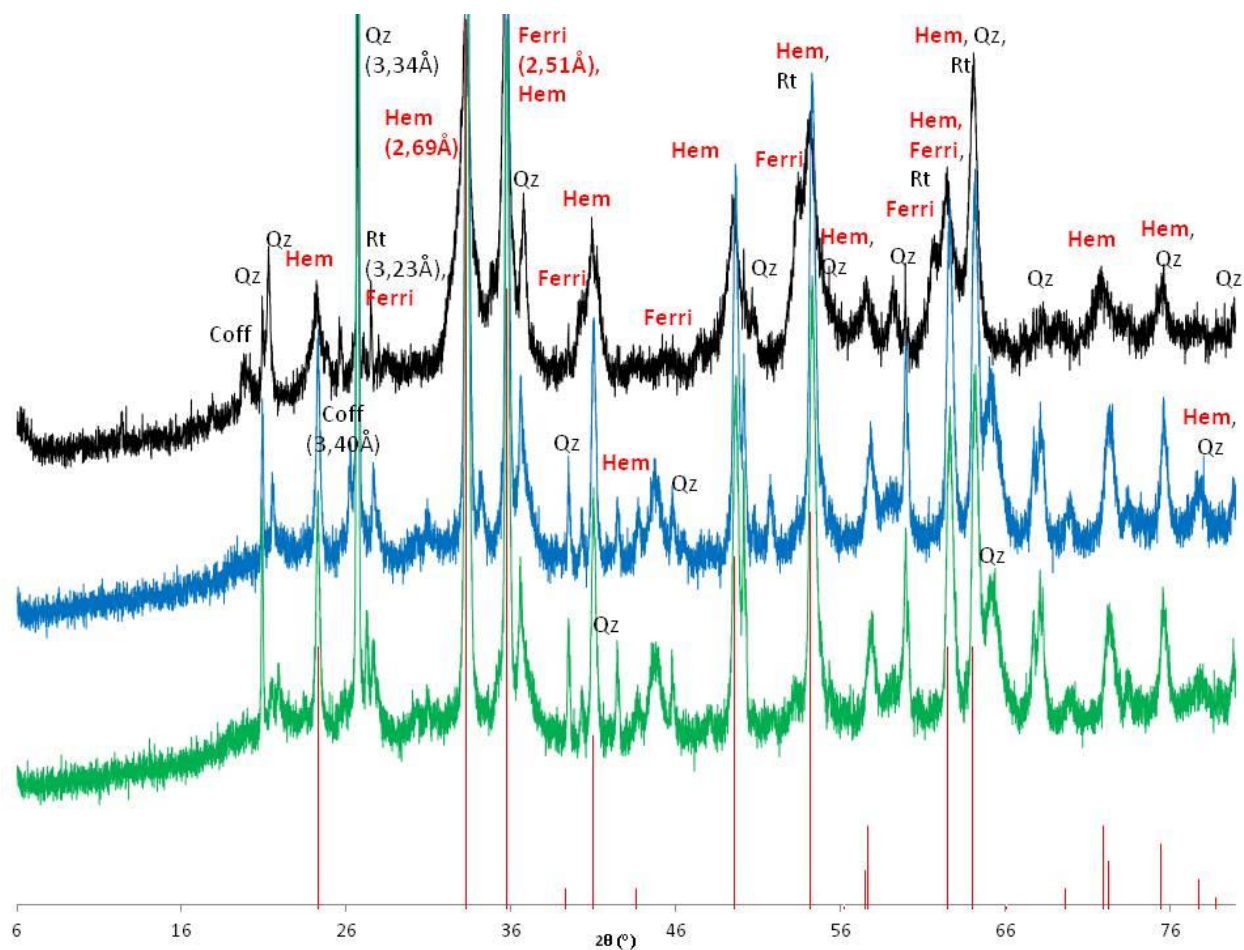


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X des résidus de thermo-analyses de l'échantillon 105. La courbe noire représente la poudre utilisée avant les travaux d'analyse, la courbe bleue représente le résidu de la chauffe effectuée sous une atmosphère d'argon et la courbe verte représente le résidu de la chauffe fait sous une atmosphère d'air. Les mêmes phases minéralogiques sont présentes sur les trois diffractogrammes : quartz (Qz), rutile (Rt), coffinite (Coff), hematite (Hem) et ferrihydrite (Ferri). Les traits verticaux représentent l'hématite standard.

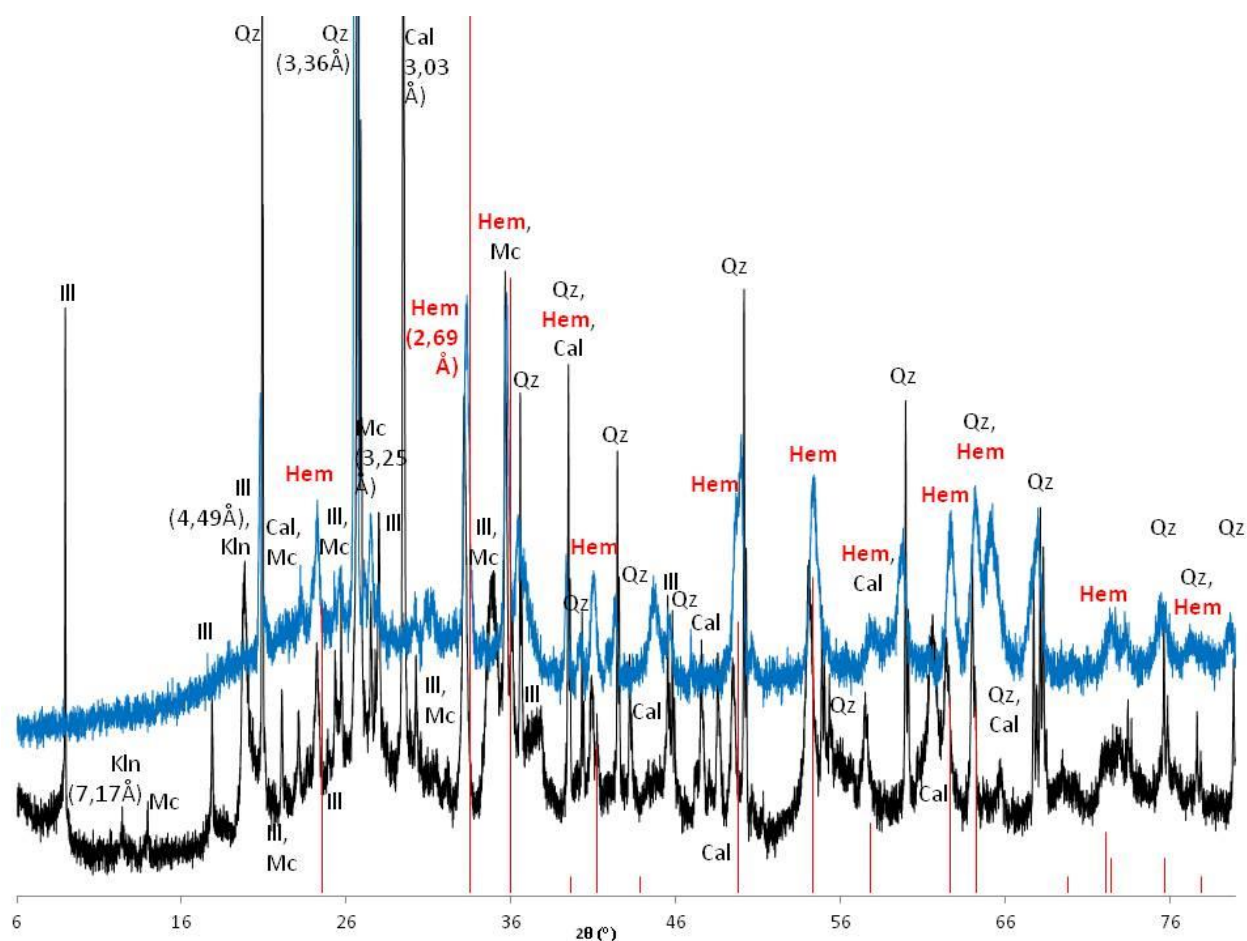


Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X du résidu de thermo-analyse de l'échantillon 316. La courbe noire représente la poudre utilisée avant les travaux d'analyse et la courbe bleue représente le résidu de la chauffe (1000°C) effectuée sous une atmosphère d'argon. Les mêmes phases minéralogiques sont présentes sur les deux diffractogrammes : Quartz (Qz), microcline (Mc) et hématite (Hem), sauf pour la kaolinite (Kln), calcite (Cal) et l'illite (Ill). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard.

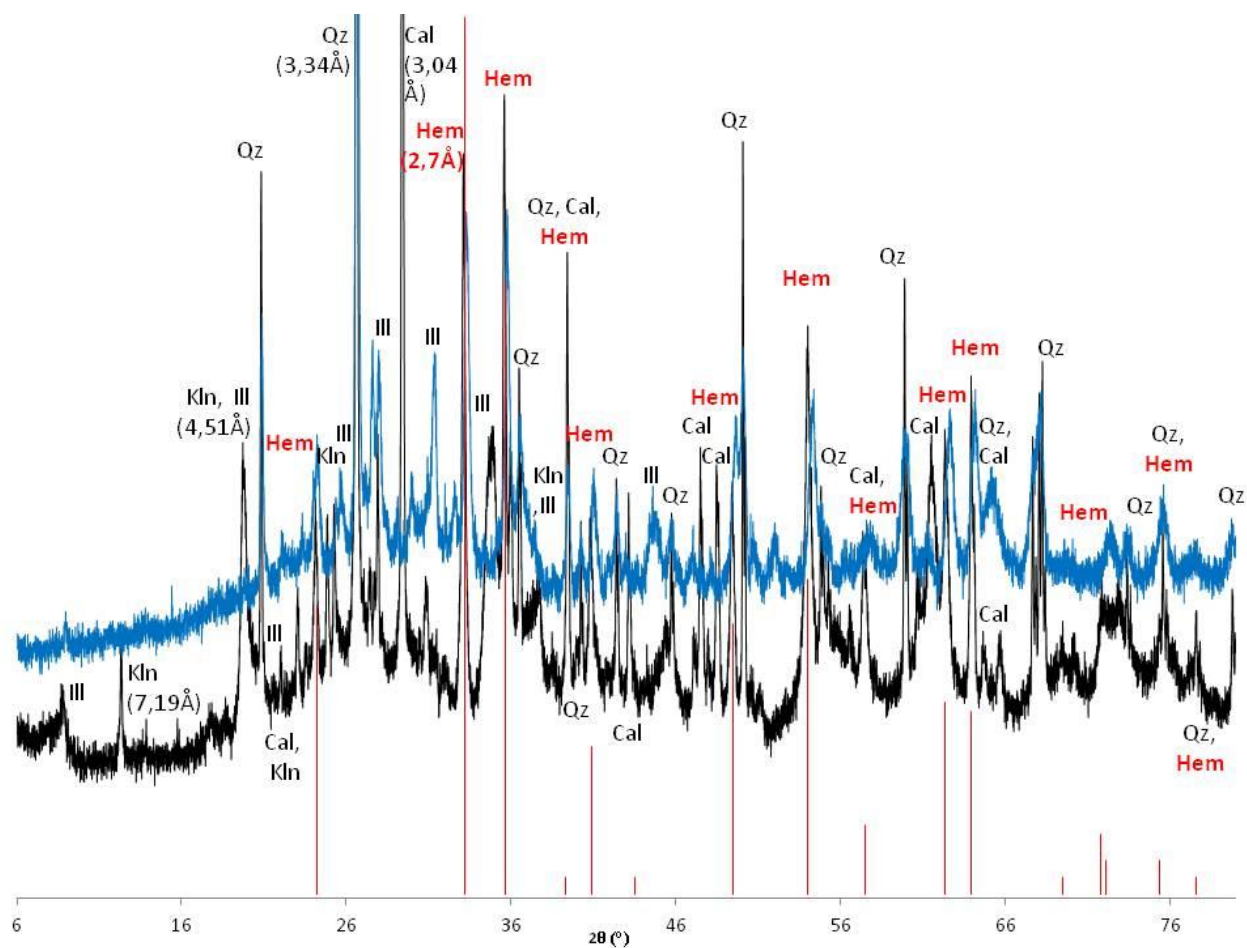


Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X du résidu de thermo-analyse de l'échantillon 317. La courbe noire représente la poudre utilisée avant les travaux d'analyse et la courbe bleue représente le résidu de la chauffe (1000°C) effectuée sous une atmosphère d'argon. Les mêmes phases minéralogiques sont présentes sur les deux diffractogrammes : Quartz (Qz) et hématite (Hem), sauf pour la kaolinite (Kln), calcite (Cal) et l'illite (Ill). Les traits verticaux rouges représentent l'hématite standard.

6 Interprétations / Discussions

Seules la goethite et l'hématite ont été identifiées dans les différents gisements d'uranium étudiés ; de plus, la ferrihydrite a été caractérisée dans l'échantillon 105 provenant du Niger.

6.1 Ferrihydrite ?

La ferrihydrite est difficilement caractérisable par des méthodes classiques, car elle n'est pas bien cristallisée et au moins en partie amorphe (Cornell et Schwertmann, 2003) et joue un rôle de précurseur pour d'autres oxy-hydroxydes de fer telle que l'hématite ou la goethite. Cependant, les données obtenues dans ce travail permettent d'être certain de la présence de ce minéral. En effet, grâce à la diffraction des rayons X et par comparaison avec la ferrihydrite 2-line et 6-line de Manceau et Gates (1997), la ferrihydrite de l'échantillon 105 serait une 6-line. De plus, la courbe obtenue à la balance Curie est identique à celle obtenue par Hanesch et al. (2006). Cependant, d'après plusieurs auteurs (Jackson et Keller, 1970 ; Chukhrov et al., 1973 ; Hui al., 2010) la ferrihydrite est identifiable par une transformation exothermique visible sur les courbes ATD entre 350 et 450°C. Ici cette transformation n'est pas visible sur les données d'ATD, obtenues pour des températures allant jusqu'à 1000°C. Les données chimiques obtenues au MEB EDS montrent que cette ferrihydrite est riche en silice (10%). D'après Zhao et al. (1994) et Zahurul, (1984) ont montré que la transformation de la ferrihydrite vers d'autres oxy-hydroxydes de fer est bloquée si la ferrihydrite contient de la silice. De plus, les expériences de cristallisation de ferrihydrite de plus en plus riche en silice (Carlson et Schwertmann, 1981) montrent que plus la ferrihydrite est riche en silice plus le pic exothermique sur les courbes ATG est décalé vers de fortes températures et est moins intense. Donc ici nous proposons que la transformation de ferrihydrite en hématite ne se soit pas complète du à la co-précipitation de silice et de fer en ferrihydrite avant l'hématite.

De plus, une forte teneur en silice (10% SiO₂) a été observée dans tous les cristaux d'oxy-hydroxydes de fer lié à des fronts uranifères dans trois gisements étudiés. Ainsi que d'autres éléments en traces qui marque le passage du fluide minéralisateur, comme l'uranium avec des valeurs jusqu'à 1,5%. Ces fortes teneurs en éléments en traces sont responsables d'une plus mauvaise cristallinité des hématites lié aux fluides minéralisateur par rapport aux hématites non lié

aux gisements. Cette dernière caractéristique pourrait être un bon guide de prospection en utilisant cette méthode sur roche total directement sur le terrain.

6.2 Différentes zonations : hématite vs goethite

La ferrihydrite a seulement été identifiée dans l'échantillon 105 provenant du Niger. Dans les autres gisements d'uranium étudiés, seule la goethite est présente à Zoovch Ovoo (Mongolie) et l'hématite principalement à Kiggavik. La distribution de ces oxy-hydroxydes de fer dans les zones oxydées des différents fronts étudiés est différentes : (1) à Zoovch Ovoo seule la goethite a été identifié ; (2) au Niger l'hématite est présente en contact avec la minéralisation et la goethite plus en amont ; (3) à Kiggavik l'hématite est principalement présente et la goethite a été identifié seulement dans les échantillons minéralisé. Les principales différences entre les gisements étudiés sont (1) l'âge de mise en place des minéralisations uranifères, (2) la température de cristallisation et (3) des conditions de fluide différent notamment le pH. La précipitation de cristaux d'hématites ou de cristaux de goethite est principalement contrôlée par la température et le pH (Cornell et Schwertmann, 2003).

A Zoovch Ovoo aucune donnée de température n'est connue, les températures actuelles mesurées dans les eaux sont comprises entre 10 et 15°C (Schmitt, 2012). De plus, sachant que la formation hôte n'a pas subi une diagenèse significative et que l'âge de mise en place de la minéralisation est très récent, la température ne doit être très différente de celle actuelle. Pour les gisements du Niger dans le Guezouman les températures de mise en place de la minéralisation peuvent atteindre 160°C, montrées par les température d'inclusions fluides aqueuses biphasées dans la sphalérite, contemporaine de la minéralisation uranifère (Forbes, 1989) et l'étude de la matière organique, d'origine continentale (Forbes et al., 1988). Pour le gisement de Kiggavik, gisement de type discordance, les températures de mise en place des minéralisations sont généralement élevées comprises entre 150 et 200°C (Pagel, 1975 ; Hoeve et Quirt, 1984 ; Derome et al., 2005). Schwertmann et Fisher (1966) ont montré que plus la température est importante plus cela favorise la précipitation d'hématite par rapport à la goethite (expérience faites à partir de précurseur de ferrihydrite), ce qui va dans le sens des résultats obtenus pour les gisements de

Kiggavik et du Niger où l'hématite est en contact avec la minéralisation uranifère. Au contraire à Zoovch Ovoo, la température de cristallisation étant moins importante cela favorise la précipitation de goethite.

D'après Cornell et Giovanoli (1985) la précipitation de cristaux d'hématite est favorisée à des pH de 7-8, alors que la précipitation de cristaux de goethite est favorisée à des pH plus faible. Ce qui est en contradiction avec les données de pH actuelle mesurées dans les eaux du gisement de Zoovch Ovoo, avec des pH compris entre 7-8 (Schmitt, 2012).

D'après Schwertmann et Murad (1983) deux processus compétitifs sont suggérés pour la précipitation d'hématite ou de goethite, à partir d'un précurseur de ferrihydrite : (1) la précipitation de goethite est favorisée par une forte concentration de Fe^{III} car la goethite cristallise à partir d'ions monovalents de Fe^{III} en solution. (2) l'hématite se forme par réarrangement interne de déshydratation au sein des agrégats de ferrihydrite. Donc les conditions favorables pour la formation de goethite sont défavorables à celles de l'hématite et vice et versa. A Zoovch Ovoo la goethite cristallise directement à partir des ions Fe^{III} , le fer a été libéré par la dissolution de la pyrite, présente dans les faciès réduit, par le fluide oxydant, ce qui tend à favoriser la précipitation de goethite. Dans notre cas, la seule présence de goethite pourrait s'expliquer par une forte concentration des ions Fe^{III} dans le fluide qui jouerait un rôle plus important que le pH.

De plus, d'après Parkhurst et al. (1998) la présence de carbonate favorise la précipitation d'hématite, ce qui est le cas des échantillons provenant du Niger, où un ciment de calcite se met en place entre la zone oxydée et la zone à hématite. A Zoovch Ovoo, il n'y a pas précipitation de carbonate à partir du fluide minéralisateur, ce qui tend vers la précipitation de goethite.

L'âge de mise en place de la minéralisation à Zoovch Ovoo est très récent, quelques millions d'années. Pour les gisements du Niger, la datation obtenue sur pechblende (échantillon TP013) donne un âge de 110 ± 16 Ma. Turpin et al. (1991) ont déterminé un âge plus vieux pour la pechblende d'Akouta de 197 ± 63 Ma. Pour les minéralisations de Kiggavik, qui est un gisement de type discordance, les âges de mise en place de la minéralisation uranifère sont beaucoup plus vieux. Riegler (2014) a obtenue un âge à 1293 ± 6 Ma (interception supérieur de la concordia avec la discordia) sur pechblende de Kiggavik.

Références

- Adams, S.S., Curtis, H.S., Hafen, P.L., Salek-Nejad, H. (1978) Interpretation of postdepositional processes related to the formation et destruction of the Jackpile-Paguate uranium deposit, Northwest New Mexico. *Economic Geology*, V73:1635-1654.
- Beaudemont, D., Fedorowich, J. (1996) Structural control of uranium mineralization at the Dominique-Peter deposit, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology* 91:855-874.
- Bersani, D., Lottici, P.P., Montenero, A. (1999) Micro-Raman investigation of iron films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman spectroscopy*, 30: 355-360.
- Carlson, L., Schwertmann, U. (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. Cormochim. Acta* 45 :421-429.
- Carron, P., artiste peintre et formateur conseil. L'enseignement de la couleur. Centre d'information de la couleur. <http://www.creatic.fr/cic/Psm6Theo.htm>, 4, 5 et 6^{ème} partie.
- Cavellec, S. (2006) Evolution diagénétique du bassin de Tim Mersoï et conséquences pour la genèse des minéralisations uranifères dans les formations carbonifères du Guezouman et du Tarat (district Arlit-Akokan, Niger). Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 449pp.
- Chernyshova, I.V., Hochella Jr, M.F., Madden, A.S. (2007) Size-dependent structural transformation of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 :1736-1750.
- Cornell, R.M., Giovanoli, R. (1985) Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 33 :424-432.
- Chukrov, F.V., Zvyagin, B.B., Ermilova, L.P., Gorshkov, A.I. (1973) New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972*, J.M. Seratosa, ed Div. Ciecias C.S.I.C., Madrid:333-341.
- Cornell, R.M. et Schwertmann, U. (2003) *The iron oxides*, 2nd édition, WILEY-VCH, 664pp. ISBN: 3-527-30274-3.
- Cuney, M., Brouand, M., Cathelineau, M., Derome, D., Freiburger, R., Hecht, R., Kister, P., Lobaev, V., Lorilleux, G., Peiffert, C., Bastoul, A.M. (2003) What parameters control the high grade-large tonnage of the Proterozoic unconformity related uranium deposits? Cuney M (eds) *International conference on uranium geochemistry*. Université Henri Poincaré, Nancy:123-126.

De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T. (1997) Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, Vol 28: 873-878.

Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme Banks, D.A. (2005) Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at the McArthur river, Saskatchewan, Canada. A Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopic study of fluid inclusions. *Economic Geology* 100 :1529-45.

Forbes, P. (1989) Rôles des structures sédimentaires et tectoniques, du volcanisme alcalin régional et des fluides diagénétiques-hydrothermaux pour la formation des minéralisations à U-Zr-Zn-V-Mo d'Akouta (Niger). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France, 375 pp.

Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.F.T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A. (2009) Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* 42:726-729.

Hanesch, M. (2009) Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177: 941-948.

Hanesch, M., Stanjek, H., Peterson, N. (2006) Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon. *Geophys. J. Int.* 165:131-144.

Harshman, E.N. (1974) Distribution of elements in some roll-type uranium deposits. In *formation of uranium ore deposits*: Athens, International Atomic Energy Agency:169-183

Hoeve, J., Quirt, D. (1984) Mineralization and host rock alteration in relation to clay mineral diagenesis and evolution of the Middle-Proterozoic Athabasca basin, Northern Saskatchewan, Canada. Saskatchewan Research Council Technical report, 197pp.

Hoffman, P.F. (1988) United Plates of America, The Birth of a Craton: Early Proterozoic Assembly and Growth of Laurentia. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 16:543-603.

Hoffman, P.F. (1990) Subdivision of the Churchill Province and extent of the Trans-Hudson orogen In: Lewry JF, Stauffer MR (eds) *the Early Proterozoic Trans-Hudson Orogen of North America*, Geological Survey of Canada Special Paper:15-39.

Hui, L., Yan, W., Yan, M., Yu, X., Guoqiang, P. (2010) The microstructure of ferrihydrite and its catalytic reactivity, *chemosphere* 79:802-806.

Jackson, T.A., Keller, W.D. (1970) A comparative study of the role of lichens and “inorganic” processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flow. *Amer. J. Sci.* 269:444-466.

Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., Olson, R.A. (2007) Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta; in EXTECH IV: Geology and Uranium Exploration TECHNOLOGY of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta, (ed.) C.W. Jefferson and G. Dalaney; Geological Survey of Canada, Bulletin 588: 23-67. (also Saskatchewan Geological Society, Special Publication 18; Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication 4).

Macdonald, R. (1980) Mineralogy and geochemistry of a Precambrian regolith in the Athabasca Basin. PhD, University of Saskatchewan, Saskatoon, 151pp.

Manceau, A., Gates, W.P. (1997) Surface structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 45:448-460.

McGill, B., Marlat, J., Matthews, R.B., Sopuck, V., Homenuik, L., Hubertse, J. (1993) The P2 North uranium deposit, Saskatchewan, Canada. *Exploration Mining Geology* 2:321-331.

McMillan, P.F., Hofmeister, A. (1988) Infrared and Raman spectroscopy. *Reviews in Mineralogy* 18:99-159.

Modesto Lopez, L.B., Pasteris, J.D., Biswas, P. (2009). Sensitivity of micro-Raman spectrum to crystallite size of electrospray-deposited and post-annealed films of iron-oxide nanoparticle suspensions. *Applied spectroscopy*, 63 (6): 627-635.

Nie, X., Li, X., Huang, Y., Du, H. (2008). Characterization of corrosion formed on the surface of carbon steel by Raman spectroscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 53: 76-79.

Pagel, M. (1975) Détermination des conditions physico-chimiques de la silicification diagenétique des grès Athabasca (Canada) au moyen des inclusions fluides. *Comptes Rendus Académie Sciences Paris* 280:2301-2304.

Pagel, M., Michard, A., Juteau, M., Turpin, L. (1993) Sm-Nd, Pb-Pb and Rb-Sr systematics of the basement in the Cigar Lake area, Saskatchewan – Canada. *Can. J. Earth Sci.*, 30:731-742.

Parkhurst, D.L., Christenson, S., Breit, G.N. (1998) Ground-Water-quality Assessment of the Central Oklahoma Aquifer, Oklahoma – Geochemical and Geohydrologic Investigations. Report 92-642, US Geological Survey:C1-C98.

Parfitt, R.L., Van Der Gaast, S.J., Childs, C.W. (1992) A structural model for natural siliceous ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, V40, n°6: 675-681.

Peterson, T.D., Van Breemen, O., Sandeman, H., Cousens, B. (2002) Proterozoic (1.85-1.75Ga) igneous suites of the Western Churchill Province: granitoid and ultrapotassic magmatism in a reworked Archean hinterland. *Precambrian research* 119:73-100.

Pouchou, J.L., Pichoir, F. (1985) "PAP" phi-rho-Z procedure for improved quantitative microanalysis. In *Microbeam Analysis* (ed. J.L. Armstrong). San Francisco Press Inc., San Francisco, pp:104-106.

Porto, S.P.S., Krishnan, R.S. (1967) Raman effect of corundum. *Journal of Chemical Physics* 47:1009-1012.

Rainbird, R.H., Hadlari, T., Aspler, L.B., Donaldson, J.A., Le Cheminant, A.N., Peterson, T.D. (2003) Sequence stratigraphy and evolution of the Paleoproterozoic intracontinental Baker Lake and Thelon basins, western Churchill Province, Nunavut, Canada. *Precambrian Research* 125:21-53.

Riegler, T. (2014) Système d'altération et mineralization en uranium le long du faisceau structural Kiggavik-Andrew Lake (Nunavut, Canada) : modèle génétique et guides d'exploration. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.

Samuelsen, E.J. (1969) Spin waves in antiferromagnets with corundum structure. *Physica* 43(3):353-374.

Schmitt, J.M. (2012) Compte-rendu de mission à COGEOBI (Mongolie. Fonctionnement hydrogéologique et hydrochimique du K2Ss2 à Zoovch Ovoo. Rapport interne AREVA Mines, BGM/DGS CR 12/015, 60pp.

Schwertmann, U., Fischer, W.R. (1966) Zur Bildung von α -FeOOH und α -Fe₂O₃ aus amorphen Wisen (III)-hydroxide. *Z. anorg. Allg. Chem.* 346:137-142.

Schwertmann, U., Murad, E. (1983) the effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 31: 277-284.

Shebanova, O.N. et Lazor, P. (2003) Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of solid state chemistry*, 174: 424-430.

The Munsell Book of Color, matte collection. Munsell color services, Munsell color, X-rite.

Thomas, D.J., Matthews, R.B., Sopuck, V; (2000) Athabasca Basin (Canada) unconformity-type uranium deposits: exploration model, current mine developments and exploration directions In: Cluer JK, Price JG, Struhsacker EM, Hardyman RF, Morris CL (eds) *Geology and Ore Deposit 2000: The Great Basin and Beyond*, Geological Society of Nevada symposium proceeding. Reno, NV:103-126.

Torrent, J., Barron, V. (2002) Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*:1438-1446.

Turpin, L., Clauer, N., Forbes, P., Pagel, M. (1991) U-Pb, Sm – Nd and K-Ar systematics of the Akouta uranium deposit, Niger. *Chemical Geology (Isotope Geoscience)*, 87:217-230.

Van Der Marel, H.R. Beutelspacher, H. (1976) *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, Nex York, 396 pp.

Van der Weerd, J., Rehren, T., Firth, S., Clark, R.J.H. (2004) Identification of iron impurities in eatliest industrial-scale processed platinum. *Materials Characterization*, 53:63-70.

Xu, Y.Y., Zhao, X.J., Zhang, W.T., Jin, W.T., Kashkarov, H., Zhang, H. (2009) Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves. *Physica E*, 41:806-811.

Zahurul, K. (1984) characteristics of ferrihydrite formed by oxidation of FeCl₂ solutions containing different amounts of silica. *Clays and Clay Minerals* 32(3):181-184.

Zaleski, E., Davis, W.J., Sandeman, H. (2001) Continental rifting, mantle magmas and basement/cover reliationships. 4th International Archean Symposium, Perth, Australia.

Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., Huffman, G.P. (1994) Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals* 42 :737-746.

Annexe 5

Tableaux de résultats de la quantification de la couleur, notation de Munsell et valeurs dans le système ITS

Tableau 3 : Tableau de résultats de la quantification de la couleur des échantillons de Kiggavik), notation de Munsell et valeurs dans le système ITS.

échantillons	couleurs / minéralisation	Intensité	Teinte	Saturation	Munsell
AND10_01_01	rouge / non minéralisé	0.45	10.677	0.282	10R 4/2
AND10_01_05	rouge / non minéralisé	0.519	10.098	0.391	10R 4/4
AND10_01_08	rouge / non minéralisé	0.463	8.52	0.332	10R 4/2
AND10_01_10	rouge et hématite spéculaire / non minéralisé	0.362	200.26	0.0171	2.5PB 4/2
AND10_01_11	rouge / non minéralisé	0.524	10.854	0.373	7.5R 4/4
AND10_01_18	rouge / minéralisé	0.546	25.724	0.402	5YR 5/4
AND10_01_24	rouge / minéralisé	0.501	20.096	0.301	5YR 4/2
AND10_01_32	rouge et jaune / minéralisé	0.392	13.204	0.337	2.5YR 3/2
AND10_01_35	rouge / minéralisé	0.551	20.975	0.166	2.5YR 5/2
END09_04_13	rouge / non minéralisé	0.509	8.358	0.273	10R 4/2
END09_04_16	rouge / non minéralisé	0.604	12.88	0.223	2.5YR 5/2
END09_04_28	rouge et jaune / minéralisé	0.551	29.37	0.342	10YR 5/2
END09_05_10	rouge et hématite spéculaire / non minéralisé	0.42	336.95	0.0167	2.5PB 4/2
END09_07_10	rouge, jaune (pyrite), vert (chlorite) / non minéralisé	0.458	73.433	0.0856	10GY 5/2
END09_09_02	rouge et hématite spéculaire / non minéralisé	0.576	15.34	0.165	10R 5/2
END13_03_03	rouge / non minéralisé	0.413	8.981	0.249	7.5R 4/2
END13_03_04	rouge / non minéralisé	0.417	10.776	0.304	10R 4/2
END13_03_07	rouge / non minéralisé	0.547	13.1	0.3	2.5YR 5/2

Tableau 4 : Tableau de résultats de la quantification de la couleur de l'échantillon TP013 (Niger), notation de Munsell et valeurs dans le système ITS.

Échantillons_n°spectres	Intensité	Teinte	Saturation	Munsell
9624-13_01	0.391	12.585	0.272	2.5YR 3/2
9624-13_02	0.301	32.735	0.122	10YR 3/2
9624-13_03	0.449	44.353	0.133	7.5YR 5/2
9624-13_04	0.639	34.824	0.312	2.5Y 6/2
9624-13_05	0.517	21.084	0.388	2.5YR 4/4
9624-13_06	0.344	29.025	0.143	7.5YR 3/2
9624-13_07	0.403	47.884	0.12	7.5GY 4/2
9624-13_08	0.354	50.097	0.0722	10GY 4/2
9624-13_09	0.331	177.41	0.0463	7.5BG 3/2

Tableau 5 : Tableau de résultats de la quantification de la couleur des échantillons de sable (oxydé : Ox et réduit : Red) provenant de Zoovch Ovoo (Mongolie), notation de Munsell et valeurs dans le système ITS.

échantillons	faciès	Intensité	Teinte	Saturation	Munsell
9_33	sable Ox	0.632	39.403	0.376	2.5Y 6/4
9_34	sable Ox	0.658	43.506	0.221	5Y 6/2
9_36	sable Ox	0.579	31.534	0.485	10YR 5/4
9_37	sable Ox	0.708	41.999	0.272	5Y 7/2
9_38	sable Ox	0.71	38.962	0.39	2.5Y 6/4
9_39	sable Ox	0.699	40.132	0.269	2.5Y 7/2
9_40	sable Ox	0.602	39.225	0.375	10YR 6/4
9_41	sable Ox	0.647	37.795	0.323	10YR 6/4
9_42	sable Ox	0.661	30.296	0.303	10YR 6/2
9_43	sable Ox	0.729	40.902	0.254	5Y 7/2
9_44	sable Ox	0.54	42.797	0.286	5Y 5/2
9_45	sable Ox	0.656	37.606	0.484	2.5Y 6/4
9_46	sable Ox	0.702	37.978	0.498	10YR 6/6
9_47	sable Ox	0.689	40.161	0.311	10YR 6/4
9_48	sable Ox	0.745	38.379	0.397	2.5Y 7/4
9_49	sable Ox	0.725	38.849	0.213	2.5Y 7/2
9_50	sable Ox	0.759	41.875	0.186	2.5Y 7/2
9_51	sable Ox	0.481	30.806	0.369	10YR 4/2
9_52	sable Ox	0.586	39.513	0.252	2.5Y 6/2
9_53	sable Ox	0.619	41.671	0.222	2.5Y 6/2
10_37	sable Ox	0.457	19.645	0.454	2.5YR 4/4
10_38	sable Ox	0.4	39.462	0.199	10YR 4/2
10_39	sable Ox	0.587	34.811	0.265	2.5Y 5/2
10_40	sable Ox	0.6	34.853	0.264	10YR 6/2
10_41	sable Ox	0.602	31.002	0.314	10YR 5/2
10_42	sable Ox	0.598	37.709	0.364	10YR 5/4
10_43	sable Ox	0.634	38.138	0.35	10YR 6/4
10_44	sable Ox	0.662	38.591	0.322	10YR 6/4
10_45	sable Ox	0.681	38.661	0.205	2.5Y 6/2
10_46	sable Ox	0.629	38.207	0.335	10YR 6/4
10_47	sable Ox	0.718	39.786	0.328	10YR 7/4
10_48	sable Ox	0.619	39.991	0.355	2.5Y 6/4
10_49	sable Ox	0.689	39.501	0.292	5Y 6/2
10_50	sable Ox	0.656	39.971	0.326	2.5Y 6/4
10_51	sable Ox	0.585	37.365	0.25	2.5Y 6/2

10_52	sable Ox	0.643	41.143	0.203	2.5Y 6/2
10_54	sable Ox	0.518	39.401	0.373	10YR 5/4
10_55	sable Ox	0.643	38.53	0.392	2.5Y 6/4
10_56	sable Ox	0.638	38.966	0.362	10YR 6/4
10_57	sable Ox	0.696	38.562	0.358	2.5Y 6/4
1_2	sable Ox	0.743	36.728	0.473	10YR 6/6
1_5	sable Ox	0.655	37.652	0.469	2.5Y 6/4
1_6	sable Ox	0.64	35.741	0.372	10YR 6/4
1_7	sable Ox	0.725	41.83	0.265	5Y 7/2
1_10	sable Ox	0.729	43.215	0.309	2.5Y 7/4
1_12	sable Ox	0.713	42.011	0.237	5Y 7/2
2_1	sable Ox	0.423	41.091	0.269	2.5Y 4/2
3_1	sable Ox	0.622	35.95	0.264	2.5Y 6/2
3_7	sable Ox	0.549	41.242	0.262	2.5Y 5/2
3_8	sable Ox	0.508	40.404	0.278	2.5Y 5/2
4_62	sable Ox	0.655	24.788	0.388	5YR 6/4
4_63	sable Ox	0.643	28.608	0.333	5YR 6/4
4_44	sable Ox	0.476	47.757	0.15	2.5Y 5/2
5_2	sable Ox	0.617	41.441	0.207	2.5Y 6/2
8_10	sable Ox	0.62	39.202	0.205	2.5Y 6/2
8_12	sable Ox	0.607	37.199	0.249	2.5Y 6/2
12_4	sable Ox	0.543	41.763	0.219	2.5Y 5/2
12_6	sable Ox	0.616	40.814	0.184	10YR 6/2
12_7	sable Ox	0.639	41.515	0.182	2.5Y 6/2
12_8	sable Ox	0.542	42.923	0.191	2.5Y 5/2
12_10	sable Ox	0.558	42.611	0.192	2.5Y 5/2
12_11	sable Ox	0.551	40.112	0.175	2.5Y 5/2
12_12	sable Ox	0.553	41.381	0.192	2.5Y 5/2
12_14	sable Ox	0.635	43.453	0.169	2.5Y 6/2
12_15	sable Ox	0.644	41.319	0.196	2.5Y 6/2
12_17	sable Ox	0.539	40.727	0.199	2.5Y 5/2
12_20	sable Ox	0.579	45.068	0.191	2.5Y 6/2
12_21	sable Ox	0.579	44.103	0.182	2.5Y 6/2
12_22	sable Ox	0.611	42.705	0.181	2.5Y 6/2
12_23	sable Ox	0.51	44.344	0.18	2.5Y 5/2
12_26	sable Ox	0.618	48.541	0.138	2.5Y 6/2
12_27	sable Ox	0.622	43.218	0.179	2.5Y 6/2
12_29	sable Ox	0.549	47.031	0.182	5Y 5/2
12_30	sable Ox	0.648	43.995	0.173	2.5Y 6/2
12_31	sable Ox	0.524	44.609	0.186	5Y 5/2

12_32	sable Ox	0.59	42.011	0.189	2.5Y 6/2
11_4	sable Ox	0.593	42.871	0.211	2.5Y 6/2
11_7	sable Ox	0.461	50.588	0.123	2.5Y 5/2
11_8	sable Ox	0.637	39.48	0.222	2.5Y 6/2
11_9	sable Ox	0.659	32.533	0.305	10YR 6/2
11_10	sable Ox	0.649	37.639	0.273	2.5Y 6/2
11_11	sable Ox	0.604	36.192	0.268	2.5Y 6/2
11_12	sable Ox	0.541	32.166	0.474	10YR 5/4
11_13	sable Ox	0.58	40.739	0.27	5Y 6/2
11_14	sable Ox	0.597	42.959	0.241	2.5Y 6/2
11_15	sable Ox	0.454	44.772	0.196	5Y 5/2
11_16	sable Ox	0.469	39.723	0.206	2.5Y 5/2
11_17	sable Ox	0.549	41.797	0.253	5Y 5/2
11_18	sable Ox	0.554	45.052	0.169	2.5Y 5/2
11_19	sable Ox	0.647	44.591	0.174	2.5Y 6/2
11_20	sable Ox	0.519	44.569	0.17	2.5Y 5/2
11_21	sable Ox	0.485	42.301	0.208	2.5Y 5/2
11_22	sable Ox	0.625	44.537	0.18	5Y 6/2
11_30	sable Ox	0.445	40.439	0.25	2.5Y 4/2
11_31	sable Ox	0.544	46.099	0.209	5Y 5/2
11_32	sable Ox	0.544	40.235	0.205	2.5Y 5/2
11_34	sable Ox	0.55	41.638	0.196	2.5Y 5/2
13_11	sable Ox	0.604	38.672	0.225	2.5Y 6/2
13_12	sable Ox	0.637	41.235	0.24	2.5Y 6/2
13_13	sable Ox	0.643	36.872	0.231	2.5Y 6/2
2_3	sable Red	0.712	39.446	0.209	2.5Y 7/2
3_3	sable Red	0.655	41.939	0.181	2.5Y 6/2
3_4	sable Red	0.66	47.544	0.139	2.5Y 7/2
3_5	sable Red	0.458	42.749	0.173	2.5Y 5/2
4_68	sable Red	0.547	41.88	0.181	2.5Y 5/2
4_70	sable Red	0.64	39.967	0.191	2.5Y 6/2
4_71	sable Red	0.56	38.592	0.216	2.5Y 5/2
4_72	sable Red	0.595	41.521	0.194	2.5Y 6/2
4_76	sable Red	0.814	43.592	0.178	2.5Y 8/2
5_3	sable Red	0.545	40.031	0.155	10YR 5/2
5_4	sable Red	0.48	38.206	0.214	10YR 5/2
5_5	sable Red	0.626	45.472	0.175	2.5Y 6/2
5_6	sable Red	0.599	46.682	0.15	2.5Y 6/2
5_7	sable Red	0.479	43.813	0.178	2.5Y 5/2
6_2	sable Red	0.686	47.059	0.177	5Y 7/2

6_3	sable Red	0.543	39.973	0.173	2.5Y 5/2
6_6	sable Red	0.637	49.222	0.119	10YR 6/2
6_8	sable Red	0.706	38.059	0.244	2.5Y 7/2
7_3	sable Red	0.523	44.264	0.185	2.5Y 5/2
7_4	sable Red	0.563	45.393	0.188	5Y 6/2
7_5	sable Red	0.593	46.086	0.149	2.5Y 6/2
7_6	sable Red	0.509	46.801	0.148	2.5Y 5/2
7_7	sable Red	0.553	44.825	0.156	2.5Y 5/2
7_8	sable Red	0.582	46.132	0.146	2.5Y 6/2
7_10	sable Red	0.494	43.335	0.179	2.5Y 5/2
8_2	sable Red	0.577	46.565	0.167	2.5Y 6/2
8_3	sable Red	0.559	44.879	0.152	10YR 6/2
8_4	sable Red	0.6	41.11	0.178	2.5Y 6/2
8_5	sable Red	0.504	44.706	0.177	2.5Y 5/2
8_6	sable Red	0.575	40.751	0.204	2.5Y 6/2
12_18	sable Red	0.56	40.201	0.179	2.5Y 5/2
12_19	sable Red	0.545	44.764	0.178	2.5Y 5/2
11_2	sable Red	0.49	49.352	0.135	2.5Y 5/2
11_3	sable Red	0.527	50.416	0.158	5Y 5/2
11_24	sable Red	0.634	49.344	0.168	5Y 6/2
11_27	sable Red	0.522	45.108	0.17	2.5Y 5/2
11_28	sable Red	0.57	46.454	0.18	2.5Y 6/2
11_29	sable Red	0.483	44.027	0.174	2.5Y 5/2
13_1	sable Red	0.62	49.567	0.142	5Y 6/2
13_3	sable Red	0.451	45.507	0.193	5Y 4/2
13_4	sable Red	0.542	49.116	0.147	5Y 5/2
13_5	sable Red	0.524	46.86	0.184	5Y 5/2
13_6	sable Red	0.52	47.444	0.171	5Y 5/2
13_7	sable Red	0.565	48.166	0.159	2.5Y 6/2
13_8	sable Red	0.589	48.937	0.143	2.5Y 6/2
13_14	sable Red	0.59	40.796	0.203	2.5Y 6/2
14_5	sable Red	0.44	36.427	0.271	2.5Y 4/2
14_6	sable Red	0.442	36.878	0.228	10YR 4/2
14_12	sable Red	0.601	45.518	0.169	2.5Y 6/2
14_13	sable Red	0.596	44.135	0.153	2.5Y 6/2
14_14	sable Red	0.594	41.376	0.182	2.5Y 6/2
14_15	sable Red	0.54	38.534	0.202	2.5Y 5/2
14_16	sable Red	0.542	44.313	0.154	2.5Y 5/2
14_17	sable Red	0.514	44.974	0.159	2.5Y 5/2
14_18	sable Red	0.518	41.363	0.172	10YR 5/2

14_19	sable Red	0.596	44.989	0.14	10YR 6/2
14_20	sable Red	0.56	42.819	0.162	2.5Y 5/2
14_21	sable Red	0.513	41.673	0.149	10YR 5/2
14_22	sable Red	0.506	41.79	0.162	10YR 5/2
14_23	sable Red	0.5	44.204	0.139	10YR 5/2
14_24	sable Red	0.531	42.828	0.158	2.5Y 5/2

Annexe 6

Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des oxy-hydroxydes de fer.

Tableau 6 : Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des oxy-hydroxydes de fer de la Cominak (échantillon 9585 et 9624-13)

Point	échantillon	minéral	Al ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Mn	Fe ₂ O	V ₂ O ₃	As ₂ O	UO ₂	PbO	ZrO ₂	SeO ₂	MoO	total
6	9585-1	Hem	2.41	8.87	2.18	0.43	75.92	1.43		0.10	0.88	0.699			92.94
7	9585-1	Hem	1.76	6.63	2.56	0.41	75.39	1.25		0.07	0.69	0.744			89.52
8	9585-1	Hem	2.43	7.07	2.13	0.32	75.34	1.75		0.08	0.71	0.720			90.57
9	9585-1	Hem	1.74	5.54	3.45	0.56	70.28	1.14		0.08	1.04	1.001			84.84
10	9585-1	Hem	1.49	3.94	1.07	0.17	83.73	0.58		0.12	0.18	0.233	0.01		91.54
11	9585-1	Hem	2.30	9.95	2.29	0.40	69.75	1.38		0.07	0.73	0.851			87.73
12	9585-1	Hem	4.68	12.7	1.20	0.17	49.32	0.15		5.08	0.61	12.66			86.61
13	9585-1	Hem	4.17	11.2	1.62	0.22	57.48	0.33	0.046	0.49	0.34	10.48		0.062	86.49
15	9585-1	Hem	4.16	8.26	1.72	0.24	68.36	0.30	0.076	0.09	0.23	2.534	0.01		86.00
17	9585-1	Hem	2.94	9.42	5.95	0.49	62.10	0.93		0.18	0.76	1.265			84.05
18	9585-1	Hem	4.06	4.26	4.03	0.22	67.78	1.78	0.079		0.14	1.313			83.66
19	9585-1	Hem	4.30	3.93	3.61	0.25	69.74	1.85	0.085		0.04	1.315			85.13
20	9585-1	Hem	6.13	5.62	3.16	0.16	66.86	2.11	0.072		0.06	1.175			85.36
21	9585-1	Hem	3.21	6.74	4.01	0.46	64.53	0.65	0.074	0.07	0.75	1.489			81.98
24	9585-1	Hem	1.53	6.16	4.89	0.64	64.85	0.66	0.042	0.13	1.00	1.812			81.74
25	9585-1	Hem	9.09	8.86	2.47	0.20	64.62	1.52	0.025	0.03	0.06	0.627	0.01	0.046	87.58
26	9585-1	Hem/G	3.43	9.44		0.15	71.54	0.37		0.04	0.07	0.106			85.14
27	9585-1	Hem/G	2.45	11.7		0.21	65.00	0.30	0.039	0.07	0.05	0.176			80.08
28	9585-1	Hem/G	2.48	10.6		0.27	73.18	0.34	0.069	0.11	0.08	0.188			87.33
29	9585-1	Hem/G	2.59	9.30		0.29	79.81	0.40	0.059	0.09	0.11	0.191			92.85
31	9585-1	Hem/G	3.01	10.4		0.25	76.53	0.32		0.06	0.14	0.141			90.88
33	9585-1	Hem/G	3.19	12.8		0.36	82.25	0.27	0.065	0.20	0.15	0.858			100.2
36	9585-1	Hem/G	2.57	10.1	0.55	0.29	73.33	1.06	0.055		0.17	0.120		0.040	88.35
38	9585-4	Gt	7.54	9.10	4.30	0.27	65.24	0.62		0.54		0.133			87.75
40	9585-4	Gt	5.34	17.5	2.90	0.31	59.25	0.46	0.040	0.38		0.087			86.32
43	9585-6	Gt	2.97	9.01	1.55	0.80	64.51	0.07	0.650	1.08	0.29	0.860			81.80
46	9585-6	Gt	11.32	13.8	1.38	0.37	63.48	0.06	0.156	0.51	0.13	0.357	0.01		91.67

47	9585-9	Hem	3.10	9.00	0.33	0.20	74.48	0.18	0.105	0.10	0.13	0.065		87.72
48	9585-9	Hem	3.65	10.3		0.19	84.54	0.19	0.099	0.09	0.15	0.078		99.36
49	9585-9	Hem	2.10	7.95	0.72		81.14	0.51	0.132	0.08	0.17			92.81
50	9585-9	Hem	2.11	8.32	0.62		86.06	0.53	0.131	0.07	0.16			98.01
51	9585-9	Hem	5.06	8.64	0.51		72.50	0.16	0.123	0.09	0.12	0.059	0.01	87.29
52	9585-9	Hem	5.60	9.59	0.68	0.13	81.50	0.17	0.119	0.07	0.13	0.077	0.01	98.09
54	9585-9	Hem	1.59	16.0		0.21	79.10	0.15	0.094	0.11	0.13			97.45
55	9585-9	Hem	1.86	17.9		0.13	64.32	0.19	0.070	0.08	0.14	0.038		84.81
56	9585-9	Hem	2.10	19.8		0.13	76.57	0.19	0.070	0.09	0.14	0.052		99.19
57	9585-9	Hem	2.90	10.1	0.47	0.20	74.58	0.22	0.041	0.08	0.22	0.084		88.94
58	9585-9	Hem	3.07	11.0	0.66	0.23	81.29	0.23	0.036	0.08	0.23	0.088		97.02
59	9585-9	Hem	2.98	8.22		0.21	75.72	0.23	0.130	0.04	0.25	0.084	0.01	87.89
60	9585-9	Hem	3.35	9.18		0.16	82.12	0.23	0.144	0.08	0.24	0.105		95.63
61	9585-9	Hem	1.87	14.7	1.19	0.60	70.82	0.27	0.062	0.07	0.35	0.140		90.10
63	9585-9	Hem	2.48	11.8	0.67	0.73	76.94	0.25		0.08	0.33	0.121		93.48
64	9585-9	Hem	2.85	13.3	0.57	0.68	80.88	0.37		0.10	0.30	0.120		99.24
65	9585-9	Hem	2.20	9.85	1.47	0.29	74.93	0.15	0.081	0.09	0.30	0.138	0.01	89.54
66	9585-9	Hem	2.78	10.6	1.27	0.34	82.18	0.16	0.085	0.08	0.30	0.169	0.045	98.07
67	9585-5	Hem	2.20	7.35	2.54	0.25	70.35	1.10		0.18	0.49	0.553		85.02
68	9585-5	Hem	2.47	7.76	2.76	0.36	79.42	1.17		0.20	0.46	0.581		95.18
69	9585-5	Hem	2.00	9.80	1.61	0.22	69.73	0.25	0.045	0.22	0.44	0.844		85.17
70	9585-5	Hem	2.13	10.7	1.82	0.42	81.04	0.24	0.030	0.20	0.47	0.811		97.92
71	9585-5	Hem	6.27	14.7	1.49	0.18	57.63	0.95		0.26	0.36	0.632	0.01	82.55
72	9585-5	Hem	7.73	17.0	1.92	0.26	65.32	0.91		0.24	0.31	0.639		94.39
73	9585-5	Hem	6.53	20.4	1.27		53.96	0.69		0.13	0.17	0.376		83.64
74	9585-5	Hem	9.07	27.8	1.50		59.37	0.68		0.14	0.21	0.380		99.17
75	9585-5	Hem	1.95	7.89		0.44	80.86	0.35	0.077	0.07	0.47	0.284		92.40
76	9585-5	Hem	2.02	8.28		0.38	85.77	0.35	0.068	0.10	0.50	0.248		97.72
77	9585-5	Hem	2.03	8.61		0.45	85.75	0.35	0.071	0.10	0.51	0.242	0.01	98.12
78	9585-5	Hem	1.98	9.51		0.43	76.02	0.25	0.026	0.10	0.42	0.309		89.06
79	9585-5	Hem	2.18	10.2		0.43	82.22	0.25	0.021	0.09	0.47	0.310		96.22

80	9585-5	Hem	1.79	10.2		0.30	69.78	0.28	0.058	0.10	0.35	0.204		83.16
81	9585-5	Hem	2.30	11.9		0.43	82.64	0.29	0.063	0.07	0.35	0.212		98.31
82	9585-5	Hem	1.86	8.12		1.03	69.27	0.26	0.086	0.13	0.28	0.171		81.24
83	9585-5	Hem	2.27	9.58		1.14	78.76	0.27	0.072	0.12	0.30	0.174		92.71
84	9585-5	Hem	7.38	5.86	0.41	0.16	66.58	2.24		0.08		0.202		82.92
85	9585-5	Hem	8.39	6.36	0.48	0.23	77.96	2.31		0.06		0.222		96.03
86	9585-5	Hem	8.35	6.60	0.60	0.13	78.12	2.29		0.06		0.200		96.36
87	9585-5	Hem	3.86	13.4		0.30	68.89	0.48	0.053	0.12	0.31	0.144		87.58
88	9585-5	Hem	4.25	15.2		0.32	73.94	0.48	0.053	0.11	0.29	0.131		94.79
89	9585-2	Hem/G	1.92	8.21	0.64	0.23	78.51	0.43	0.092		0.27	0.191		90.49
90	9585-2	Hem/G	2.10	8.67	0.72	0.15	84.21	0.44	0.076		0.26	0.197		96.83
91	9585-2	Hem/G	2.41	8.59	0.85	0.21	84.01	0.44	0.091		0.27	0.180		97.06
92	9585-2	Hem/G	3.98	8.02	0.81	0.21	71.27	0.69	0.098	0.07	0.20	0.171		85.52
93	9585-2	Hem/G	4.46	8.95	0.84	0.21	80.60	0.72	0.072	0.06	0.21	0.169		96.30
94	9585-2	Hem/G	4.50	9.55	0.88	0.16	81.02	0.73	0.086	0.06	0.20	0.177	0.042	97.42
95	9585-2	Hem/G	2.08	11.1	0.40	0.17	71.55	0.16	0.067	0.12	0.17	0.180		86.01
98	9585-2	Hem/G	1.72	9.39	0.41		73.08	0.21	0.050	0.08	0.17	0.157		85.28
99	9585-2	Hem/G	2.16	10.2	0.52	0.14	79.40	0.21	0.055	0.07	0.16	0.210		93.20
100	9585-2	Hem/G	2.42	10.4	0.62		79.26	0.24		0.09	0.16	0.191		93.47
101	9585-2	Hem/G	1.66	10.2	0.52		71.18	0.54	0.071	0.19	0.44	0.304		85.18
104	9585-2	Hem/G	4.68	6.80	3.05	0.19	63.82	0.34	0.081	0.50	0.26	1.037	0.01	80.78
105	9585-2	Hem/G	5.49	7.94	3.60	0.33	77.18	0.35	0.078	0.51	0.24	1.052		96.79
106	9585-2	Hem/G	5.61	7.81	3.42	0.25	77.37	0.36	0.066	0.55	0.24	1.089		96.78
107	9585-2	Hem/G	3.68	6.49	0.37	0.47	72.26	0.19	0.094		0.16	0.153		83.89
108	9585-2	Hem/G	4.14	7.53	0.38	0.59	83.22	0.20	0.095		0.19	0.175	0.01	96.55
109	9585-2	Hem/G	4.48	7.94	0.50	0.52	82.73	0.20	0.099		0.19	0.135		96.81
110	9585-2	Hem/G	3.61	6.10	0.54	0.40	73.98	0.21	0.105		0.17	0.172		85.29
111	9585-2	Hem/G	4.02	6.90	0.61	0.53	85.64	0.23	0.108		0.16	0.160		98.36
112	9585-2	Hem/G	4.22	7.32	0.59	0.49	84.42	0.23	0.118		0.17	0.169		97.74
113	9585-2	Hem/G	2.69	16.7	0.64		64.44	0.29		0.05	0.12	0.151		85.09
114	9585-2	Hem/G	3.07	19.0	0.72	0.21	73.17	0.31	0.021	0.07	0.11	0.133		96.89

115	9585-2	Hem/G	2.08	16.9	0.39		62.30	0.24	0.049	0.05	0.12	0.127		82.32
116	9585-2	Hem/G	2.41	19.0	0.56		73.23	0.24	0.036	0.06	0.12	0.128		95.81
117	9585-2	Hem/G	2.38	17.3	0.49	0.14	62.29	0.19	0.075	0.08	0.11	0.133		83.22
118	9585-2	Hem/G	2.41	19.9	0.58		77.23	0.20	0.076	0.07	0.11	0.142		100.7
119	9585-2	Hem/G	2.27	20.3			56.89	0.22	0.037	0.07	0.05	0.114		80.03
120	9585-2	Hem/G	2.43	21.7			65.72	0.22	0.042	0.07	0.06	0.098		90.42
121	9585-2	Hem/G	1.87	8.23	0.40	0.27	76.95	0.15	0.100		0.19	0.111		88.28
122	9585-2	Hem/G	1.96	8.94	0.38	0.27	84.04	0.16	0.107	0.06	0.20	0.137		96.27
123	9585-2	Hem/G	1.94	8.85	0.45	0.29	84.74	0.16	0.097	0.04	0.19	0.118		96.90
124	9585-2	Hem/G	4.19	14.0	0.90	0.24	64.65	0.43	0.039	0.05	0.22	0.132	0.039	84.99
125	9585-2	Hem/G	5.46	14.9	0.75	0.37	71.48	0.44	0.033	0.08	0.22	0.124		93.94
126	9585-2	Hem/G	5.80	15.4	0.68	0.34	71.67	0.44	0.038	0.08	0.21	0.141		94.86
127	9585-2	Hem/G	1.95	12.5	0.75	0.29	68.07	0.27	0.099	0.04	0.19	0.172		84.41
128	9585-2	Hem/G	2.22	12.5	1.06	0.40	79.77	0.27	0.094	0.06	0.22	0.157		96.84
129	9585-2	Hem/G	4.24	7.07	0.64	0.22	72.60	0.30	0.158	0.06	0.14	0.239		85.68
130	9585-2	Hem/G	4.75	8.38	0.68	0.25	81.17	0.31	0.175		0.14	0.237		96.09
1	9585-10	Gt	9.00	8.45	1.50	0.50	67.70	0.88	0.067	0.16		0.375	0.01	88.66
5	9624-13B	Hem	4.52	13.0	2.26	0.46	61.47	0.34		0.27	0.42	0.703	0.01	83.48
6	9624-13B	Hem	6.47	17.2	2.52	0.54	62.54	0.37		0.23	0.43	0.728		91.11
9	9624-13B	Hem	5.76	13.0	0.81	0.22	72.43	0.64		0.07	0.27	0.215		93.48
10	9624-13B	Hem	5.69	12.8	0.66	0.19	74.88	0.61		0.04	0.28	0.272		95.50
11	9624-13B	Hem	5.87	8.15	3.96	0.19	65.14	3.15		0.25	0.19	0.447		87.36
12	9624-13B	Hem	6.41	8.90	4.26	0.15	70.61	3.30		0.24	0.20	0.452		94.53
13	9624-13B	Hem	6.12	14.0	0.44	0.18	64.19	4.54		0.33		0.184		90.02
14	9624-13B	Hem	7.17	15.4	0.50	0.22	66.74	4.85		0.29		0.160		95.35
15	9624-13B	Hem	3.37	3.95	3.93	0.16	65.41	6.01		0.78		0.942		84.55
16	9624-13B	Hem	3.55	3.93	4.20	0.19	72.85	6.95		0.81		0.838		93.33
17	9624-13B	Hem	1.46	4.46	1.82		69.72	8.74		0.43		0.384		87.01
18	9624-13B	Hem	2.31	6.05	1.88		71.17	9.71		0.56		0.411		92.09
19	9624-13C	Hem	4.89	13.5	0.48	1.63	70.93	0.45		0.05	0.13	0.149		92.31
20	9624-13C	Hem	8.62	21.5	0.36	1.32	61.69	0.47			0.16	0.153		94.29

21	9624-13C	Hem	1.39	8.47			77.46	2.15	0.061	0.05	0.05	0.150	89.80
22	9624-13C	Hem	1.65	9.40			79.17	2.36	0.051	0.10	0.08	0.166	92.98
23	9624-13C	Hem	4.02	6.85	0.52	0.16	73.15	1.52		0.10	0.07	2.153	88.57
24	9624-13C	Hem	4.45	7.02	0.69	0.19	77.76	1.64		0.12	0.06	2.195	94.13
25	9624-13C	Hem	2.67	6.57	0.51	0.23	80.00	2.29		0.03	0.23	0.459	93.00
26	9624-13C	Hem	3.74	6.77	0.77	0.26	77.76	2.05		0.07	0.23	0.507	92.16
27	9624-13C	Hem	4.20	5.72	1.67	0.37	70.01	0.82		0.08	0.13	1.375	84.39
28	9624-13C	Hem	4.42	6.17	1.83	0.46	76.99	0.82		0.07	0.12	1.396	92.29

Tableau 7 : Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des cristaux d'hématite (Hem) du gisement de Kiggavik. Certains points d'analyses sont peut être des goethites (Gt).

Point	échantillons	minéral	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₃	As ₂ O ₃	UO ₂	PbO	ZrO ₂	SeO ₂	total
29	AND10-01-01	Hem	0.20	0.28	0.97	0.80	94.88	0.037	0.082					97.24
30	AND10-01-01	Hem	0.91	0.51	0.85	0.63	95.45	0.036	0.067					98.46
31	AND10-01-01	Hem	0.94	1.58	0.45		90.37	0.048		0.219			0.011	93.62
35	AND10-01-01	Hem	0.66	1.22	0.93	0.99	95.67	0.033	0.089					99.59
36	AND10-01-01	Hem	0.70	1.45	0.79	0.33	95.00	0.030	0.085					98.38
37	AND10-01-01	Hem	1.70	3.13	0.83	0.43	90.88	0.030	0.077					97.08
38	AND10-01-01	Hem	1.83	3.05	0.79	0.34	91.27	0.023	0.081					97.38
39	AND10-01-05	Hem	0.38	0.40	0.42		98.15	0.113	0.090					99.55
40	AND10-01-05	Hem	0.42	0.36	0.43		97.43	0.111	0.087					98.85
41	AND10-01-05	Hem	0.32	0.45	0.92		87.99	0.065	0.082					89.83
42	AND10-01-05	Hem	0.41	0.63	0.73		92.74	0.069	0.089					94.66
43	AND10-01-05	Hem	0.32	0.55	1.55	2.31	94.28	0.035	0.093					99.13
44	AND10-01-05	Hem	0.40	0.79	0.43		81.29	0.067	0.071					83.05
45	AND10-01-08	Hem	1.83	3.42	0.46		77.51	0.021		0.407			0.033	83.68
48	AND10-01-08	Hem	0.11	0.39	2.79	0.13	85.54	0.044	0.071					89.07
49	AND10-01-08	Hem		0.23	1.77		91.24	0.112	0.114					93.47
50	AND10-01-08	Hem	0.11	0.36	0.89		94.38	0.091	0.083					95.91
51	AND10-01-08	Hem	0.22	0.45	0.34	0.16	92.76	0.064	0.214					94.21
52	AND10-01-08	Hem	0.19	0.41	0.52	0.15	88.82	0.058	0.306					90.45
59	AND10-01-08	Hem	0.41	0.66	0.53		87.85	0.106	0.092					89.64
60	AND10-01-08	Hem	0.49	1.01	0.51		86.77	0.107	0.080					88.97
65	AND10-01-10	Hem	4.16	0.29			93.31							97.76
66	AND10-01-10	Hem	8.63	0.41			83.97						0.020	93.04
67	AND10-01-10	Hem	2.46	1.75			93.74	0.040		0.152			0.014	98.15
68	AND10-01-10	Hem	5.34	4.76			88.27	0.044					0.016	98.43

73	AND10-01-10	Hem	0.25				99.07	0.083	0.085				99.48
74	AND10-01-10	Hem	0.22				98.89	0.079	0.087				99.27
75	AND10-01-10	Hem	9.19	1.26	0.36		78.13		0.085				89.01
79	AND10-01-11	Hem	0.26	0.64	1.24		96.31	0.118	0.088				98.67
80	AND10-01-11	Hem	0.22	0.66	1.19	0.14	96.70	0.109	0.091				99.10
81	AND10-01-11	Hem	1.63	0.55	0.99	0.13	83.25	0.088	0.074		0.055		86.76
82	AND10-01-11	Hem	1.70	0.64	1.16	0.18	87.39	0.091	0.073	0.044	0.084		91.35
84	AND10-01-11	Hem	1.81	1.62	0.90	0.18	94.63	0.136	0.083				99.36
86	AND10-01-11	Hem	4.72	1.34	0.41		76.77	0.038		0.089		0.014	83.37
87	AND10-01-11	Hem/Gt	4.30	5.16	0.56		81.79	0.030		0.223			92.06
88	AND10-01-11	Hem/Gt	3.88	3.90	0.66		85.81	0.038		0.157		0.019	94.46
93	AND10-01-11	Hem	1.04	1.45	0.90		92.22	0.113	0.088				95.81
94	AND10-01-11	Hem	0.86	1.74	0.77	0.16	92.81	0.110	0.090				96.53
98	AND10-01-24	Hem/Gt	9.76	16.33			64.92	0.040		0.060	0.060	0.012	91.18
99	AND10-01-24	Hem/Gt	4.38	13.99	0.30		71.60			0.154		0.040	90.47
100	AND10-01-24	Hem/Gt	6.77	15.80			71.72			0.054		0.044	94.39
102	AND10-01-24	Hem/Gt	6.98	11.68	0.45	0.15	67.44	0.079		0.067	0.050	0.049	86.97
103	AND10-01-24	Hem/Gt	6.84	9.55	0.53		67.47	0.031		1.384		0.245	86.07
104	AND10-01-24	Hem/Gt	8.59	11.77	0.61		68.69	0.038		1.634	0.046	0.246	91.63
105	AND10-01-24	Hem/Gt	8.65	11.39	0.60		72.61	0.043		1.410		0.243	94.96
106	AND10-01-24	Hem/Gt	7.48	8.71	0.67		69.08	0.049		4.270		0.354	90.63
107	AND10-01-24	Hem/Gt	9.15	11.13	0.92		71.31	0.052		4.528		0.367	97.46
108	AND10-01-24	Hem/Gt	8.96	10.68	0.91		72.38	0.057		4.345		0.390	97.75
109	AND10-01-32	Hem/Gt	3.15	6.23	1.21		74.47	0.021		0.108			85.18
110	AND10-01-32	Hem/Gt	5.06	7.85	1.42		78.88	0.020		0.126			93.36
111	AND10-01-32	Hem/Gt	2.03	4.33	0.51		88.80	0.048	0.050	1.629	0.102	0.055	97.56
112	AND10-01-32	Hem/Gt	1.71	4.25	0.52		88.37	0.041	0.045	1.593	0.065		96.59
115	AND10-01-32	Hem/Gt	1.58	6.23	1.06	0.13	84.01	0.052		0.243	0.062	0.057	93.42
116	AND10-01-32	Hem/Gt	1.40	4.64	0.89		88.16	0.053		0.274	0.069		95.49

117	AND10-01-32	Hem/Gt	4.96	10.11	0.32		74.54	0.046	0.021	0.697	0.076		90.77
121	AND10-01-35	Hem	0.12		2.57		96.67	0.037	0.092				99.49
122	AND10-01-35	Hem			2.84		96.01	0.041	0.084				98.98
125	AND10-01-35	Hem	0.20		2.40		96.67	0.055	0.089		0.037		99.45
126	AND10-01-35	Hem	0.24		2.62		95.08	0.062	0.078				98.08
127	AND10-01-35	Hem	0.21		2.46		97.49	0.042	0.079				100.28
128	AND10-01-35	Hem	0.20		2.79		95.68	0.042	0.090				98.80
129	END09-04-13	Hem	0.52	1.35	1.41		92.60	0.037	0.080	0.051			96.04
130	END09-04-13	Hem	0.49	1.22	1.13		92.44	0.046	0.076	0.089		0.040	95.53
131	END09-04-13	Hem	1.20	1.56	1.17		90.45	0.095	0.086				94.56
132	END09-04-13	Hem	1.30	1.76	1.22		90.54	0.099	0.081				95.00
133	END09-04-13	Hem	2.38	5.07	1.21		88.18	0.022	0.032	0.190			97.09
134	END09-04-13	Hem	1.81	4.13	1.34		89.56	0.026	0.026	0.166			97.06
135	END09-04-13	Hem	0.96	2.65	1.22	0.21	83.26	0.057	0.073			0.192	88.62
136	END09-04-13	Hem	1.98	3.41	1.25	0.17	86.64	0.056	0.072			0.237	93.81
137	END09-04-13	Hem	0.28	0.86	0.35	0.14	96.81	0.076	0.093				98.62
138	END09-04-13	Hem	0.32	0.80	0.31		96.15	0.073	0.090				97.73
139	END09-04-16	Hem	0.64	1.01	1.23		94.74	0.229	0.080	0.041	0.040		98.01
140	END09-04-16	Hem	0.68	1.00	1.25		94.58	0.202	0.092		0.043		97.85
141	END09-04-16	Hem	0.59	1.06	1.06		95.51	0.255	0.084				98.56
142	END09-04-16	Hem	0.55	1.06	1.18		95.08	0.275	0.083				98.24
143	END09-04-16	Hem	1.20	1.50	0.71		91.37	0.060		0.512		0.017	95.37
144	END09-04-16	Hem	1.47	1.61	0.73		92.98	0.070		0.244		0.028	97.13
145	END09-04-16	Hem	1.27	1.15	1.30		94.60	0.087	0.083				98.48
146	END09-04-16	Hem	1.89	1.21	1.22		93.59	0.094	0.094		0.038		98.14
147	END09-05-10	Hem	0.22				97.81	0.028	0.086				98.15
148	END09-05-10	Hem	0.19				97.05	0.022	0.086				97.34
149	END09-05-10	Hem	0.72	0.72			93.80	0.067	0.078				95.39
150	END09-05-10	Hem	0.66	0.74			95.13	0.060	0.079				96.67

151	END09-05-10	Hem	0.64	0.78	3.52	0.13	93.69	0.467	0.062			99.29
152	END09-05-10	Hem	0.62	0.77	3.72		93.34	0.462	0.068			98.98
155	END09-07-10	Hem	0.36				94.42					94.78
156	END09-07-10	Hem	0.52				93.89					94.41
163	END09-09-2	Hem	0.17		0.60		98.27	0.072	0.085			99.21
164	END09-09-2	Hem	0.12		0.72		97.74	0.070	0.085			98.74
165	END09-09-2	Hem			0.95		97.22	0.061	0.076			98.31
166	END09-09-2	Hem	0.18		0.75		96.80	0.066	0.088			97.89
169	END09-09-2	Hem	0.18				98.29	0.082	0.080			98.63
170	END09-09-2	Hem	0.16				98.55	0.081	0.086			98.87
171	END09-09-2	Hem	0.21				98.84	0.038	0.076			99.16
172	END09-09-2	Hem	0.10				97.93	0.031	0.075			98.14
173	END09-09-2	Hem	1.04	1.62	0.77		93.05	0.037		0.161		96.68
174	END09-09-2	Hem	1.88	3.10	0.82		91.22	0.042		0.108		97.17
175	END09-09-2	Hem		0.72	1.16		94.13	0.102	0.069			96.19
176	END09-09-2	Hem	2.88	4.56	1.20		89.87	0.102	0.079			98.68
177	END09-09-2	Hem			1.83		97.50		0.076			99.41
178	END09-09-2	Hem			1.68		96.08		0.097			97.86
179	END09-09-2	Hem			0.91		99.24	0.031	0.073			100.25
180	END09-09-2	Hem	0.11		1.07		97.75	0.034	0.088			99.04
181	END09-09-2	Hem	0.43	0.84	0.63		84.73	0.055	0.079	0.100		86.87
182	END09-09-2	Hem	0.42	0.95	0.50	0.14	84.14	0.054	0.085	0.113		86.41
183	END09-09-2	Hem	0.33	0.75	0.57		80.88	0.042	0.075	0.116		82.77
184	END09-09-2	Hem	0.32	0.81	0.69		83.43	0.048	0.067	0.113		85.49
185	END09-09-2	Hem			0.78		98.78		0.084			99.65
186	END09-09-2	Hem			0.87		97.75	0.020	0.090			98.73
187	END09-09-2	Hem	2.70	5.30	0.53		86.10	0.023		0.699	0.046	95.39
188	END09-09-2	Hem	1.40	2.32	0.52		90.38	0.021		0.287	0.049	94.98
189	END13-03-03	Hem	0.26	0.50	0.91	1.22	87.14	0.021	0.074		0.042	90.16

190	END13-03-03	Hem	0.32	0.51	0.92	1.13	85.73	0.020	0.068		0.037	88.74
191	END13-03-03	Hem	0.35	1.22	1.44	0.29	88.70	0.064	0.060	0.038	0.057	92.22
192	END13-03-03	Hem	0.33	1.32	1.37	0.31	89.68	0.061	0.068		0.052	93.19
193	END13-03-03	Hem	0.28	0.66	0.85	0.77	82.11	0.025	0.067		0.050	84.82
194	END13-03-03	Hem	0.29	0.60	1.01	0.67	83.52	0.034	0.068		0.051	86.25
195	END13-03-03	Hem	0.37	1.01	1.12	1.50	87.21	0.052	0.080		0.062	91.41
196	END13-03-03	Hem	0.38	1.05	1.15	1.48	89.00	0.046	0.082		0.058	93.25
197	END13-03-03	Hem					95.68	0.159	0.062			95.90
198	END13-03-03	Hem		0.24			94.51	0.151	0.062			94.96
199	END13-03-03	Hem	0.44	1.10	1.42	0.33	91.12	0.019	0.041			94.46
200	END13-03-03	Hem	0.48	1.15	1.43	0.44	91.30	0.023	0.047			94.87
201	END13-03-03	Hem	0.38	1.11	3.64	0.45	87.29	0.058	0.078		0.074	93.07
202	END13-03-03	Hem	0.37	1.05	3.74	0.40	84.88	0.058	0.088		0.057	90.63
203	END13-03-03	Hem	0.32	0.60	1.09	1.43	87.45	0.019	0.086			91.00
204	END13-03-03	Hem	0.30	0.67	1.01	1.41	87.80	0.018	0.084			91.29
205	END13-03-04	Hem		0.38		0.14	96.18	0.261	0.080			97.04
206	END13-03-04	Hem		0.23			97.30	0.251	0.086			97.87
209	END13-03-04	Hem	1.80	6.15	0.76		84.32	0.040	0.042	0.097	0.112	93.33
210	END13-03-04	Hem	1.46	3.55	0.75	0.14	88.14	0.051	0.055	0.114	0.122	94.39
211	END13-03-04	Hem	4.45	7.03	0.72	0.51	74.65	0.054	0.059	0.105	0.110	87.69
212	END13-03-04	Hem	2.52	4.09	0.78	0.54	80.11	0.050	0.050	0.102	0.136	88.38
213	END13-03-04	Hem	0.29	1.29	1.72	0.23	89.98	0.088	0.081		0.186	93.86
214	END13-03-04	Hem	0.27	1.23	1.58		91.45	0.099	0.096		0.186	94.90
215	END13-03-04	Hem					96.78	0.265	0.087			97.14
216	END13-03-04	Hem					97.27	0.268	0.072			97.61
217	END13-03-04	Hem					97.39	0.190	0.083			97.66
218	END13-03-04	Hem					97.59	0.182	0.100			97.87
219	END13-03-04	Hem	0.17	0.52	0.44	0.51	94.83	0.189	0.081			96.73
220	END13-03-04	Hem				0.16	98.09	0.185	0.082			98.52

221	END13-03-04	Hem					97.68	0.179	0.088				97.95
222	END13-03-04	Hem	0.13	0.30			96.61	0.192	0.095				97.32
223	END13-03-04	Hem	1.71	2.85	1.14	0.49	83.48	0.066	0.073		0.101		89.91
224	END13-03-04	Hem	5.46	8.37	0.99	0.41	73.22	0.065	0.062	0.060	0.120		88.75
225	END13-03-04	Hem	2.59	4.48	1.41	0.24	83.83	0.030		0.611	0.054	0.035	93.27
226	END13-03-04	Hem	3.35	5.51	1.47	0.20	84.05	0.034		0.167	0.062	0.039	94.87
227	END13-03-04	Hem				0.16	98.48	0.233	0.089				98.96
228	END13-03-04	Hem				0.15	97.37	0.225	0.085				97.83
229	END13-03-04	Hem					96.42	0.264	0.079				96.76
230	END13-03-04	Hem					96.09	0.263	0.086				96.44
231	END13-03-04	Hem					97.44	0.252	0.089				97.78
232	END13-03-04	Hem			0.25		94.54	0.249	0.089				95.12
233	END13-03-04	Hem					97.01	0.246	0.080				97.33
234	END13-03-04	Hem					96.19	0.254	0.084				96.53
235	END13-03-04	Hem	0.57	5.28	1.08	0.47	77.05	0.048	0.057	0.047	0.146		84.74
236	END13-03-04	Hem	1.76	2.96	0.94	0.52	81.57	0.044	0.059		0.150		88.01
237	END13-03-04	Hem	0.11	0.31			97.89	0.041	0.092				98.45
238	END13-03-04	Hem	0.10	0.40			97.08	0.046	0.091				97.72
239	END13-03-07	Hem	2.61	3.56	0.77		77.28	0.049	0.088		0.102		84.46
240	END13-03-07	Hem	1.10	1.78	0.91		82.21	0.041	0.087		0.102		86.23
241	END13-03-07	Hem	0.64	1.35	0.91		88.17	0.015		0.811		0.031	91.93
242	END13-03-07	Hem	0.62	1.40	0.84		87.34			0.225		0.023	90.45
243	END13-03-07	Hem	0.67	1.01	0.47		90.27	0.271	0.073				92.76
244	END13-03-07	Hem	0.78	1.11	0.54		90.83	0.276	0.067				93.61
251	END13-03-07	Hem	0.46	0.92	0.46	0.19	79.46	0.023	0.067		0.066		81.64
252	END13-03-07	Hem	0.49	1.10	0.82		85.58	0.019	0.074		0.091		88.17
253	END13-03-07	Hem	0.49	1.01	0.59		81.63	0.021	0.073		0.094		83.90
254	END13-03-07	Hem	0.49	0.93	0.68	0.14	82.18	0.024	0.081		0.089		84.62

Tableau 8 : Tableau de résultats des analyses de sonde électronique des cristaux de goethite (HGt) du gisement de Zoovch Ovoo (Mongolie).

Points	échantillon	minéral	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₃	As ₂ O ₃	UO ₂	PbO	ZrO ₂	SeO ₂	MoO ₃	total
1	9_13	Gt	3.82	4.79	1.22	0.42	79.87	0.239	0.131		0.051	0.083			90.61
2	9_13	Gt	2.77	4.07	0.84	0.55	79.81	0.299	0.185		0.084	0.054			88.67
4	9_13	Gt	3.81	5.23	1.95	0.58	77.73	0.296	0.151		0.048	0.091	0.012		89.88
7	9_13	Gt	2.38	4.05	1.07	0.58	79.14	0.328	0.176		0.062	0.064			87.85
8	9_13	Gt	2.52	4.46	1.15	0.64	81.92	0.207	0.115		0.047	0.054			91.11
9	9_13	Gt	2.47	4.24	1.10	0.69	80.14	0.340	0.206			0.107		0.041	89.33
10	9_13	Gt	2.75	4.58	1.13	0.64	79.43	0.339	0.173		0.072	0.083		0.046	89.24

Synthèse et conclusion

Le but de ce travail était de caractériser les oxy-hydroxydes de fer dans différents contextes géologiques minéralisés en uranium. Trois types de gisements ont été considérés :

- le type roll front avec le gisement de Zoovch Ovoo en Mongolie ;
- le type tectono-lithologique avec le gisement d'Akola/Akouta au Niger ;
- le type discordance protérozoïque avec les minéralisations à Kiggavik au Canada.

Pour ce faire, le but de cette étude était de tester de nouvelles méthodes pouvant être utilisées en prospection.

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail sont synthétisés ci-dessous.

Les méthodes de caractérisation des oxy-hydroxydes de fer

Une nouvelle approche a été utilisée pour caractériser les oxy-hydroxydes de fer dans les environnements géologiques favorables aux gisements d'uranium : la spectroscopie infrarouge. Déjà très utilisée en laboratoire, elle a été mise en œuvre sur le terrain à l'aide du spectromètre infrarouge de terrain ASD TerraSpec®. Cette méthode permet une acquisition des spectres en quelques secondes, pour un résultat très comparable à celui qui est obtenu en laboratoire. L'étude des spectres a permis la caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des phyllosilicates présents dans les échantillons. Ces données ont été confrontées et confirmées par d'autres méthodes d'analyses telles que la diffraction des rayons X. Au-delà de l'aspect caractérisation minéralogique, le traitement des spectres à l'aide d'indices originaux à partir du logiciel TSG Core a permis de localiser les différents minéraux authigènes résultant de la circulation du fluide minéralisateur. Cependant, ces indices ayant été créés pour les échantillons provenant du gisement de Zoovch Ovoo, l'application à d'autres échantillons provenant d'autres contextes minéralogiques impliquerait une adaptation de ces différents indices spectraux, car l'assemblage minéralogique serait différent.

La goethite et l'hématite ont été identifiées dans les échantillons oxydés des trois types de gisement étudiés. L'extension et la répartition de la goethite et de l'hématite sont différentes en fonction du type de gisements :

- Seule la goethite a été détectée par spectroscopie infrarouge dans la zone oxydée en amont du front minéralisé de Zoovch Ovoo.
- La répartition de l'hématite et de la goethite est zonée dans le gisement tectono-lithologique d'Akola-Ebba (Niger), avec l'hématite toujours proche de la minéralisation uranifère et la goethite plus en amont.
- L'hématite et la goethite ont aussi été observées dans les minéralisations de type discordance de Kiggavik (Canada), mais leur répartition n'a pas été clairement définie. En effet, plusieurs générations d'hématite sont présentes dans les échantillons mais la présence de goethite est liée aux échantillons minéralisés.

La quantification des couleurs des échantillons macroscopiques a pu être établie à partir de la partie visible des spectres obtenue par le TerraSpec. A Kiggavik, la teinte de la couleur rouge des échantillons minéralisés (teinte de 20°) est toujours plus importante que pour les échantillons non minéralisés (teinte de 10°), sauf pour les échantillons contenant de l'hématite spéculaire qui ont des teintes de plus de 100°, ce qui correspond en notation de Munsell à des valeurs de 2.5 à 10YR (mélange de jaune et rouge) pour les échantillons minéralisés alors que les échantillons non minéralisés ont des teintes seulement de rouge. Ce résultat dépend de l'échantillonnage qui a été possible. En effet, les zones à oxy-hydroxydes de fer "deeply red" n'ont pas pu être échantillonnées.

De plus, à Zoovch Ovoo, les deux paramètres de couleur, l'intensité et la teinte, montrent des variations dans la partie oxydée du front uranifère. Les valeurs d'intensité diminuent et les valeurs de la teinte augmentent en s'approchant de la minéralisation. Une tendance à la diminution des valeurs d'intensité associée à une augmentation des valeurs teintes dans les échantillons de sable goethitique en s'approchant de la zone uranifère provenant des échantillons de Zoovch Ovoo a été mise en évidence.

Outre la caractérisation in-situ des cristaux d'oxy-hydroxydes de fer à partir de la micro spectroscopie Raman, des différences de cristallinité des cristaux d'hématite ont été déterminées. En effet, tous les pics présents de l'hématite d'un spectre Raman sont décalés vers de plus petits nombres d'onde dans les échantillons minéralisés. Et seules deux bandes ((A_{1g})₁ et (E_g)₁) ont une largeur à mi-hauteur plus grande que pour les cristaux d'hématite non liés à la minéralisation en uranium. Ces variations de cristallinité sont reliées à la présence d'éléments en traces dans les cristaux d'hématite tels que la silice ou l'uranium.

Les caractéristiques morphologiques spécifiques des oxy-hydroxydes de fer

La caractéristique morphologique principale des cristaux de goethite dans le gisement de Zoovch Ovoo est la présence de macles en étoile en forme d'étoile à six branches. Ces macles sont le plus souvent décrites dans les cristaux de goethite dans des formations superficielles. Ce type de macles est généralement obtenu en synthèse à partir de ferrihydrite ou de précurseurs de type Fe^{II} ou Fe^{III} . Ces macles ont été décrites par Casteleyn (2011) dans un front redox non minéralisé dans la formation du Globigerina Limestone des îles maltaises.

De plus, une morphologie aciculaire des cristaux de sélénium natif, à partir d'un centre commun, a été caractérisée dans les échantillons oxydés proches de la minéralisation en uranium, du gisement de Zoovch Ovoo.

Les échantillons minéralisés provenant de la mine de Cominak au Niger, montrent que l'hématite précipite sous forme de petites sphères qui remplissent la porosité après la précipitation de l'uranium sous forme de pechblende. Différentes méthodes de caractérisation minéralogique plus pointues ont été employées et ont permis de mettre en évidence la présence de ferrihydrite. La ferrihydrite étant un minéral très peu cristallin, elle peut être la phase précurseur pour d'autres oxy-hydroxyde de fer tels que la goethite ou l'hématite. Cette étude a permis de montrer que sa concentration en silicium élevée (10%) conduisait à bloquer, au moins partiellement, la transformation de la ferrihydrite en hématite.

Les caractéristiques chimiques spécifiques des oxy-hydroxydes de fer

A l'échelle des cristaux, les éléments en traces détectés dans les oxy-hydroxydes de fer sont des marqueurs du fluide minéralisateur. En effet, les cristaux d'hématite et de goethite sont riches en silice (10%) et en uranium (jusqu'à 1,5%) dans les trois gisements étudiés, comparés aux oxy-hydroxydes de fer non liés aux minéralisations d'uranium. Pour le gisement de Kiggavik l'hématite spéculaire, qui n'est pas liée aux fronts redox, présente des teneurs plus importantes en manganèse (2,5 % MnO_2 en moyenne) que les hématites liées à la minéralisation uranifère.

De plus, ces oxy-hydroxydes de fer montrent une typicité en fonction du type de gisements. Notamment pour les cristaux d'hématite et de goethite du Niger où les teneurs en zirconium sont plus importantes qu'à Kiggavik et Zoovch Ovoo et des teneurs en vanadium plus importantes dans les cristaux d'hématite du Niger. Cela peut s'expliquer par la source de l'uranium provenant de la dissolution de verre volcanique dans le bassin, qui contient du zirconium et du vanadium.

La typicité de l'enrichissement en zirconium dans les gisements d'uranium lié à une source volcanique a déjà été documentée par la présence de fortes teneurs dans les pechblendes, au Niger jusqu'à 3% de ZrO_2 dans les cristaux de pechblende (Forbes et al., 1985). Dans le cas du Niger cet enrichissement est tel que des cristaux authigènes de zircon ont pu précipiter de façon co-génétique avec la pechblende. Ces cristaux de zircon ont été mis en évidence par diffraction électronique. Un essai de datation par la méthode U-Pb a été expérimentée à la sonde ionique sur ces cristaux, les résultats montrent des âges variables pouvant aller jusqu'à des âges très récents (jusqu'à 1.7 Ma +/- 0.1 Ma) comparés aux pechblendes co-génétiques qui ont un âge à 110 Ma +/- 16 Ma. Cette différence d'âge s'explique par un gain d'uranium dans les cristaux de zircon, démontré par la cartographie élémentaire obtenue au microscope électronique à transmission. Une solution solide est proposée entre un pôle zircon ($ZrSiO_4$) et un pôle coffinite ($USiO_4$), caractérisé par des teneurs en uranium (jusqu'à 40% d' UO_2) dans les cristaux de zircon, d'autre part par l'alignement des analyses chimiques dans un diagramme ternaire Si-Zr-U entre ces deux pôles et par des spectres infrarouges de coffinite pour les échantillons les plus riches en uranium.

A l'échelle des gisements, le roll front de Zoovch Ovoo ne montre pas de succession géochimique typique de ce type de gisement soit d'amont en aval Se, V, U, Mo (Harshman, 1974). En effet, seul l'uranium et le sélénium sont enrichis sur le front tandis que les teneurs en molybdène et en vanadium restent très faibles. Cela peut s'expliquer par des teneurs en vanadium et en molybdène faibles dans les roches sources ayant libéré l'uranium, le vanadium se déposant à des potentiel redox inférieurs à ceux qui sont nécessaires pour le dépôt de l'uranium.

Influence de la température, du pH et/ou de l'âge sur la formation des oxyhydroxydes de fer

Différentes zonalités ont été caractérisées dans les gisements d'uranium étudiés, notamment au Niger où l'hématite est en contact avec la minéralisation et la goethite plus en amont alors qu'à Zoovch Ovoo, seule la goethite est présente. Pour le gisement de Kiggavik c'est l'hématite qui est principalement présente et la goethite n'est observée que dans les échantillons minéralisés. Les principales différences entre ces gisements sont la température de précipitation des minéralisations, les âges de mise en place des fronts uranifères et la quantité de carbonates dans la gangue. En effet, pour le gisement de Zoovch Ovo les âges U-Pb obtenus sur la minéralisation sont très récents, de l'ordre de quelques millions d'années (Marc Brouand). Pour le gisement d'Akola au Niger l'âge obtenu sur la pechblende dans cette étude est de $110 \text{ Ma} \pm 16 \text{ Ma}$. Turpin et al. (1991) ont déterminé un âge plus vieux pour la pechblende d'Akouta de $197 \pm 63 \text{ Ma}$. Pour les minéralisations de Kiggavik, l'âge obtenu sur la pechblende par la méthode U-Pb est de $1293 \pm 6 \text{ Ma}$, âge de l'intersection supérieure de la discordia avec la concordia (Riegler, 2014).

Les températures de mise en place de la minéralisation uranifère sont également très différentes entre les gisements. Pour le gisement de Zoovch Ovoo aucune donnée de température n'est connue, cependant son âge est très récent et sachant que la formation hôte n'a pas subi une diagenèse significative, on peut faire l'hypothèse que la température de mise en place de la minéralisation est faible. Les températures actuelles mesurées dans les eaux sont comprises entre 10 et 15°C (Schmitt, 2012). Pour le gisement d'Akouta, les températures de mise en place de la minéralisation peuvent atteindre 160°C comme le montrent les températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses biphasées dans la sphalérite (contemporaine de la minéralisation uranifère) (Forbes, 1989) et l'étude de la matière organique d'origine continentale (Forbes et al., 1988). Pour le gisement de Kiggavik, gisement de type discordance, les températures de mise en place de la minéralisation varient entre 150 et 200°C.

La précipitation d'hématite ou de goethite est principalement contrôlée par la température et le pH (Cornell et Schwertmann, 2003). Schwertmann et Fisher (1966) ont montré que plus la température est importante plus cela favorise la précipitation d'hématite par rapport à la goethite (expérience faite à partir de précurseur de ferrihydrite). Ce qui peut expliquer la présence d'hématite en contact avec la minéralisation dans les fronts redox des gisements de Kiggavik et du

Niger, au contraire à Zoovch Ovoo la température de cristallisation étant moins importante cela favorise la précipitation de goethite. De plus, plus la température de cristallisation est élevée plus un fort pH favorise la précipitation de goethite (Cornell et Giovanoli, 1985).

D'après Schwertmann et Murad (1983) deux processus compétitifs sont suggérés pour la précipitation d'hématite ou de goethite à partir d'un précurseur de ferrihydrite :

- la goethite se forme de préférence à partir d'ions monovalents Fe^{III} en solution ;
- l'hématite se forme par réarrangement interne et déshydratation au sein des agrégats de ferrihydrite.

Par conséquent, la précipitation de goethite est favorisée lorsque la concentration en ions Fe^{III} augmente alors que la précipitation d'hématite est favorisée quand cette concentration diminue, donc les conditions favorables pour la formation de goethite sont défavorables à celles de l'hématite et inversement.

De plus, d'après Parkhurst et al. (1998) la présence de carbonate favorise la précipitation d'hématite, ce qui est le cas dans les échantillons provenant du Niger, la calcite précipite entre la zone uranifère et la zone à hématite.

Cependant, à Zoovch Ovoo le pH actuel de l'eau de la nappe est compris entre 7 et 8 et varie très peu entre la zone oxydée et la zone réduite (Schmitt, 2012). D'après Cornell et Giovanoli (1985) la précipitation de cristaux d'hématite est favorisée à des pH de 7-8, alors que la précipitation de cristaux de goethite est favorisée à des pH inférieurs. Cependant, la goethite est stable seulement dans des conditions inférieures à 50°C, calculées à partir de données thermodynamiques (Trolard et Tardy, 1987 ; Dubessy et al., 1999).

De plus, aucune réaction de transformation de pseudomorphose de l'hématite en goethite n'a été décrite dans la littérature. Donc, la cristallisation de goethite en amont des fronts uranifères, après la zone à hématites, dans le gisement du Niger, n'est pas une pseudomorphose de l'hématite. Sachant que le pH devient plus acide par la libération d'ions H^+ due à la dissolution de la pyrite, le fluide devient de plus en plus acide, ce qui favorise la précipitation de la goethite (Schwertmann et Murad, 1983) en amont du front, d'où la zonation minéralogique observée dans la partie oxydée des fronts uranifère au Niger.

Les cristaux de goethite, en forme d'étoiles à 6 branches, dans les échantillons oxydés provenant du gisement de Zoovch Ovoo proviennent de la circulation d'eau météorique oxydante dans des sables réduits. Ici la minéralisation en uranium a une morphologie caractéristique de roll front et présente une interface entre un faciès réduit et un faciès oxydé avec précipitation de l'uranium à l'interface. Cependant, la formation de ce gisement est particulière : l'uranium n'a pas précipité massivement en amont du front puisqu'il n'y a pas d'auréoles d'irradiation observables en cathodoluminescence sur les minéraux détritiques dans la zone oxydée. L'uranium a précipité lorsque l'eau oxydante a rencontré un faciès sédimentaire ayant un pouvoir réducteur assez fort pour permettre la réduction de l'uranium. La précipitation a lieu dans un endroit particulier de la formation : un paléo-lac où la matière organique et la pyrite sont abondantes.

Références

Adams, S.S., Curtis, H.S., Hafen, P.L., Salek-Nejad, H. (1978) Interpretation of postdepositional processes related to the formation and destruction of the Jackpile-Paguate Uranium deposit, Northwest New Mexico. *Economic Geology* 73:1635-1654.

Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P. (1968) Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxides gels. *J. inorg.nucl. Chem.* 30:2371-2381.

AUSSPEC International (2008) GEMEX Spectral Guides for Mineral Exploration, Edition 3. AusSpec International Ltd., 2008.

Bajpai, U., Kumar, M., Shukla, M., Prakash, A., Srivastava, G.P. (2001) Nature and composition of pyrite framboids and organic substrate from degraded leaf cuticles of Late Tertiary sediments, Mahuadanr Valley, Palamu, Bihar. *Current science* 81(1):102-106.

Beaudemont, D., Fedorowich, J. (1996) Structural control of uranium mineralization at the Dominique-Peter deposit, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology* 91:855-874.

Bersani, D., Lottici, P.P., Montenero, A. (1999) Micro-Raman investigation of iron films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman spectroscopy*, 30: 355-360.

Bethke, C.M. (2008) *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge University Press, New York, second edition, 543p.

Bojanowski, M.J., Baginski, B., Clarkson, E., Macdonald, R., Marynowski, L (2012) Low-temperature zircon growth related to hydrothermal alteration of siderite concretions in Mississippian shales, Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 164:245-259.

Breiter, K., Förster, H.J., Skoda, R. (2006) Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The peraluminous Podlesi granite system, Czech Republic. *Lithos* 88:15-34.

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D. (2001) Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand Geoanal Res* 25:187-198.

Carlson, L., Schwertmann, U. (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 :421-429.

Carron, P., artiste peintre et formateur conseil. L'enseignement de la couleur. Centre d'information de la couleur. <http://www.creatic.fr/cic/Psm6Theo.htm>, 4, 5 et 6^{ème} partie.

Casteleyn, L. (2011) Transfert de fluides dans les milieux poreux, le cas des carbonates et des interfaces argiles/calcaire. Études intégrées de pétrophysique, de sédimentologie et de microstructures. Le cas de deux carbonates : l'Oolithe Blanche du Bassin de Paris et la formation du Globigerina Limestone des îles maltaises. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 267pp.

Cavellec, S. (2006) Evolution diagénétique du bassin de Tim Mersoï et conséquences pour la genèse des minéralisations uranifères dans les formations carbonifères du Guezouman et du Tarat (district Arlit-Akokan, Niger). Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 449pp.

Chapelle, F.H., Lovley, D.R. (1992) Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: A mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water. *Ground Water* 30(1):29-36.

Chernyshova, I.V., Hochella Jr, M.F., Madden, A.S. (2007) Size-dependent structural transformation of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 :1736-1750.

Chukrov, F.V., Zvyagin, B.B., Ermilova, L.P., Gorshkov, A.I. (1973) New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972*, J.M. Seratosa, ed Div. Ciecias C.S.I.C., Madrid:333-341.

Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., Sutley, S.J. (2007) *SGS digital spectral library splib06a*: U.S. Geological Survey, Digital data series 231.

Cornell, R.M., Giovanoli, R. (1985) Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays Clay Min.* 33:424-432

Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxide. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition, Wiley-VCH

Cudahy, T., Ramanaidou, E.R. (1992) Relationships between spectral properties and ferric oxides, CSIRO/AMIRA Project P243: Wembley, Australia, CSIRO Division of Exploration Geoscience Report 244R, 68 p.

Cuney, M., Brouand, M., Cathelineau, M., Derome, D., Freiburger, R., Hecht, R., Kister, P., Lobaev, V., Lorilleux, G., Peiffert, C., Bastoul, A.M. (2003) What parameters control the high grade-large tonnage of the Proterozoic unconformity related uranium deposits? Cuney M (eds) *International conference on uranium geochemistry*. Université Henri Poincaré, Nancy:123-126.

Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C. (2008) The chemical stability of coffinite, $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $0 < n < 2$, associated with organic matter: A case study from Grants uranium region, New Mexico, USA. *Chemical Geology* 251:33-49.

De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T. (1997) Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, Vol 28: 873-878.

Deloule, E., Alexandrov, P., Cheilletz, A., Laumonier, B., Barbey, P. (2002) In situ U-Pb zircon ages for early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: The Canigou orthogneisses. *Int. J. Earth Sci.* 91:398-405.

Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme Banks, D.A. (2005) Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at the McArthur river, Saskatchewan, Canada. A Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopic study of fluid inclusions. *Economic Geology* 100 :1529-45.

Dubessy, J., Charpentier, D., Cathelineau, M., Ruck-Mosser, R., Roubeuf, V. (1999) Évaluation potentielle de l'évolution des argiles de Bo. Rapport CREGU no. BRP OCRE 99-005, p106.

Finch, R.J. Hanchar, J.M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon group mineral. Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Ed.), *Zircon, Reviews in Mineralogy and geochemistry*, vol. 53. Mineralogical Society of America, Geochemical Society. Washington DC, pp:1-26.

Folk, R.F. (2005) Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: textural evidence. *J. Earth Syst. Sci.* 1140(3):369-374.

Forbes, P. (1989) Rôle des structures sédimentaires et tectoniques, du volcanisme alcalin régional et des fluides diagénétiques hydrothermaux pour la formation des minéralisations à U-Zr-Zn-V-Mo d'Akouta (Niger). *Géol. Géochim. Uranium, Mém. Nancy*, 17, 376pp.

Forbes, P., Pacquet, A., Chantret, F., Oumarou, J., Pagel, M. (1984) Marqueurs du volcanisme dans le gisement d'uranium d'Akouta (République du Niger). *C.R. Acad. Sc. Paris, série II*, 298:647-650.

Forbes, P., Landais, P., Bertrand, P., Brosse, E., Espitalié, J., Yahaya, M. (1988) Chemical transformation of type-III organic matter associated with the Akouta uranium deposit (Niger): Geological implications. *Chem. Geol.* 71 :267-282.

Forbes, P., Landais, P., Pagel, M., Meyer, A. (1987) Thermal evolution of the Guézouman formation in the Akouta uranium deposit (Niger). *Terra Cognita* 7:343.

Förster, H.J. (2006) Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos* 88:35-55.

Geisler, T., Burakov, B.E., Zirlin, V., Nikolaeva, L., Pöml, P. (2005) A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava”. *Eur. J. Mineral.* 17:883-894.

Geisler, T., Schaltegger, U., Tomaschek, F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements* 3:43-50.

Goldhaber, H.B., Reynolds, R.L. (1977) Geochemical and mineralogical studies of a South Texas roll-front uranium deposit, U.S.. Geological Survey, open-file report 77-821, 37p.

Granger, H.C., Warren, C.G. (1969) Unstable sulfur compounds and the origin of roll-type uranium deposits. *Economic Geology* 64:160-171.

Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.F.T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A. (2009) Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* 42:726-729.

Haest, M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S. (2012a) Quantitative Mineralogy from infrared spectroscopic data. I. Validation of mineral abundance and composition scripts at the Rocklea Channel iron deposit in Western Australia. *Economic Geology* 107:209-228.

Haest, M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S. (2012b) Quantitative Mineralogy from infrared spectroscopic data. II. Three-dimensional mineralogical characterization of the Rocklea Channel iron deposit, Western Australia. *Economic Geology* 107:229-249.

Hanesch, M. (2009) Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177: 941-948.

Hanesch, M., Stanjek, H., Peterson, N. (2006) Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon. *Geophys. J. Int.* 165:131-144.

Harshman, E.N. (1974) Distribution of elements in some roll-type uranium deposits, in *Formation of uranium ore deposit*. Athens International Atomic Agency:169-183.

Harshman, E.N., Adams, S.S. (1981). *Geology and recognition criteria for roll-type uranium deposits in continental sandstones: Grand Junction, Colorado*. Bendix Field Engineering Corporation, GJBX-1 (81), 185p.

Hoeve, J., Quirt, D. (1984) Mineralization and host rock alteration in relation to clay mineral diagenesis and evolution of the Middle-Proterozoic Athabasca basin, Northern Saskatchewan, Canada. Saskatchewan Research Council Technical report, 197pp.

Hoffman, P.F. (1988) United Plates of America, The Birth of a Craton: Early Proterozoic Assembly and Growth of Laurentia. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 16:543-603.

Hoffman, P.F. (1990) Subdivision of the Churchill Province and extent of the Trans-Hudson orogen In: Lewry JF, Stauffer MR (eds) the Early Proterozoic Trans-Hudson Orogen of North America, Geological Survey of Canada Special Paper:15-39.

Holliger, P. (1988) Ages U-Pb définis in situ sur oxydes d'uranium à l'analyseur ionique: méthodologie et conséquences géochimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 307:367-373.

Holliger, P., Pagel, M., Pironon, J. (1989) A model for ^{238}U radioactive daughter loss from sediment-hosted pitchblende deposits and the Late Permian-Early Triassic depositional U-Pb age of the Müllenbach uranium ore. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 80(1):45-53.1556.

Hoskin, P.W.O. (2000) Patterns of chaos: Fractal statistics and oscillatory chemistry of zircon. *Geochim cosmochim Acta* 64:1905-1923.

Hui, L., Yan, W., Yan, M., Yu, X., Guoqiang, P. (2010) The microstructure of ferrihydrite and its catalytic reactivity, *chemosphere* 79:802-806.

Hunt, G.R., Ashley, R.P. (1979) Spectra of altered rocks in the visible and near-infrared. *Econ Geol* 74:1613-1629.

Hunt, G.R., Salisbury, J.W. (1970) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Modern Geology* 1:283-300.

Hunt, G.R., Salisbury, J.W., Lenhoff, C.J. (1971) Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. *Modern Geology* 2:195-205.

Hunt G.R., Salisbury J.W., Lenhoff, C. J. (1973) Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: VI. Additional silicates. *Modern Geology* 4:85-106

IAEA, International Atomic Energy Agency (2014) Uranium 2014: Resources, Production and Demand, Paris, 508pp.

Jackson, T.A., Keller, W.D. (1970) A comparative study of the role of lichens and “inorganic” processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flow. *Amer. J. Sci.* 269:444-466.

Janeczek, J. (1991) Composition and origin of coffinite from Jachymov, Czechoslovakia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte* 9:385-395

Janeczek, J., Ewing, R.C. (1996) Phosphatian coffinite with rare earth elements and Ce-rich françoisite-(Nd) from sandstone beneath a natural fission reactor at Bangombé, Gabon. *Mineralogical Magazine* 60:665-669.

Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., Olson, R.A. (2007) Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta; in *EXTECH IV: Geology and Uranium Exploration TECHNOLOGY of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta*, (ed.) C.W. Jefferson and G. Dalaney; Geological Survey of Canada, Bulletin 588: 23-67. (also Saskatchewan Geological Society, Special Publication 18; Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication 4).

Johnson, C.L. (2004). Polyphase evolution of the East Gobi basin: sedimentary and structural records of Mesozoic-Cenozoic intraplate deformation in Mongolia. *Basin Research* 16:79-99.

Kusiak, M.A., Whitehouse, M.J., Wilde, S.A., Nemchin, A.A., Clark, C. (2013) Mobilization of radiogenic Pb in zircon revealed by ion imaging: Implication for early Earth geochronology. *Geology* 41(3):291-294.

Lippmann, F. (1980) Phase diagrams depicting the aqueous solubility of binary mineral systems. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 139:1-25.

Macdonald, R. (1980) Mineralogy and geochemistry of a Precambrian regolith in the Athabasca Basin. PhD, University of Saskatchewan, Saskatoon, 151pp.

Machel, H.G. (1989) Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. *Carbonates and Evaporites* 4(2):137-161.

Manceau, A., Gates, W.P. (1997) Surface structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 45:448-460.

McGill, B., Marlat, J., Matthews, R.B., Sopuck, V., Homenuik, L., Hubertse, J. (1993) The P2 North uranium deposit, Saskatchewan, Canada. *Exploration Mining Geology* 2:321-331.

- McMillan, P.F., Hofmeister, A. (1988) Infrared and Raman spectroscopy. *Reviews in Mineralogy* 18:99-159.
- Meunier, J.D., Trouiller, A., Brulhet, J., Pagel, M. (1989) Uranium and organic matter in a Paleodeltaic environment: the Coutras deposit (Gironde, France). *Economic geology* 84:1541-1556.
- Min, M., Xu, H., Chen, J., Fayek, M. (2005) Evidence of uranium biomineraliation in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, Northwestern China. *Ore Geol. Rev.* 26:198-206.
- Mercadier, J., Cuney, M., Cathelineau, M., Lacorde, M. (2011) U redox front and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilization by meteoric fluids. *Miner. Deposita* 46:105-135).
- Modesto Lopez, L.B., Pasteris, J.D., Biswas, P. (2009). Sensitivity of micro-Raman spectrum to crystallite size of electrospray-deposited and post-annealed films of iron-oxide nanoparticle suspensions. *Applied spectroscopy*, 63 (6): 627-635.
- Mohogheghi, A., Goldhaber, M.B. (1982) Kinetics of uranyl ion reduction by aqueous sulfide at 35°C. *Geol. Soc. Am. Abstract with Programs*, pp.568.
- Morris, R.V., Lauer, H.V., Lawson, C.A., Gibson, E.K., Nace, G.A., Stewart, C. (1985) Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH) and lepidocrocite (γ -FeOOH). *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 90:3126-3144.
- Mumpton, F.A., Roy, R. (1961) Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochimica et cosmochimica Acta* 21:217-238.
- Murakami, T., Chakoumakos, B.C., Ewing, R.C., Lumpkin, G.R., Weber, W.J. (1991) Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist* 76:1510-1532.
- Nasdala, L., Lengauer, C.L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A.K., Seydoux-Guillaume, A.M. (2002) Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. *Chemical Geology* 191:121-140.
- Nasdala, L., Kronz, A., Wirth, R., Váczi, T., Pérez-Soba, C., Willner, A., Kennedy, A.K. (2009) The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:1637-1650.
- Nie, X., Li, X., Huang, Y., Du, H. (2008). Characterization of corrosion formed on the surface of carbon steel by Raman spectroscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 53: 76-79.

Overwijk, M.H.F., van den Heuvel, F.C., Bulle-Lieuwma, C.W.T. (1993) Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam. *Journal of Vacuum Science and Technology* 11:202.

Pagel, M. (1975) Détermination des conditions physico-chimiques de la silicification diagenétique des grès Athabasca (Canada) au moyen des inclusions fluides. *Comptes Rendus Académie Sciences Paris* 280:2301-2304.

Pagel, M. (2009) A review of the sources of uranium and associated elements in sediment-hosted U-Zr-Mo-V-Zn-(Hg) deposits. *Proceedings of the 10th SGA Meeting, Townsville, Australia*, Ed. P.J. Williams, *Smart Science for exploration and Mining*:601-603.

Pagel, M., Michard, A., Juteau, M., Turpin, L. (1993) Sm-Nd, Pb-Pb and Rb-Sr systematics of the basement in the Cigar Lake area, Saskatchewan – Canada. *Can. J. Earth Sci.*, 30:731-742.

Parize, O. (2014) Le remplissage de la dépression Tsagaan Els et les dépôts fluviatiles associés (Crétacé moyen, Bassin de Zuunbayan) Implications stratigraphiques et sédimentologiques sur le gisement de Zoovch Ovoo – Synthèse des résultats 2012-2013. *Rapport interne Areva Mines*.

Parfitt, R.L., Van Der Gaast, S.J., Childs, C.W. (1992) A structural model for natural siliceous ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, V40, n°6: 675-681.

Parkhurst, D.L., Christenson, S., Breit, G.N. (1998) Ground-Water-quality Assessment of the Central Oklahoma Aquifer, Oklahoma – Geochemical and Geohydrologic Investigations. Report 92-642, US Geological Survey:C1-C98.

Peterson, T.D., Van Breemen, O., Sandeman, H., Cousens, B. (2002) Proterozoic (1.85-1.75Ga) igneous suites of the Western Churchill Province: granitoid and ultrapotassic magmatism in a reworked Archean hinterland. *Precambrian research* 119:73-100.

Porto, S.P.S., Krishnan, R.S. (1967) Raman effect of corundum. *Journal of Chemical Physics* 47:1009-1012.

Pouchou, J.L., Pichoir, F. (1985) “PAP” phi-rho-Z procedure for improved quantitative microanalysis. In *Microbeam Analysis* (ed. J.L. Armstrong). San Francisco Press Inc., San Francisco:104-106.

Probst, G.L. (2004) Tectonics and hydrocarbon systems of the East Gobi basin, Mongolia. *AAPG Bulletin* 88(4):483-513

- Rainbird, R.H., Hadlari, T., Aspler, L.B., Donaldson, J.A., Le Cheminant, A.N., Peterson, T.D. (2003) Sequence stratigraphy and evolution of the Paleoproterozoic intracontinental Baker Lake and Thelon basins, western Churchill Province, Nunavut, Canada. *Precambrian Research* 125:21-53.
- Rasmussen, B. (2005a) Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at $\sim 250^{\circ}\text{C}$. *Contrib. Mineral. Petrol.* 150:146-155.
- Rasmussen, B. (2005b) Evidence for pervasive petroleum generation and migration in 3.2 and 2.63 Ga shales. *Geology* 33:497-500.
- Reynolds, R.L., Goldhaber, M.B. (1978) Origin of a South Texas Roll-type Uranium Deposit: I. Alteration of Iron-Titanium Oxide Minerals. *Economic Geology* 73:1677-1689.
- Riegler, T. (2014) Système d'altération et minéralisation en uranium le long du faisceau structural Kiggavik-Andrew Lake (Nunavut, Canada) : modèle génétique et guides d'exploration. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 245pp.
- Roberts, S., McCaffrey, J., Giannuzzi, L., Stevie, F., Zaluzec, N. (2001) Advanced techniques in TEM specimen preparation. In: Zhang, Xiao-Feng, Zhang, Ze (Eds), *Progress in Transmission Electron Microscopy: Springer Series in Surface Sciences*, 38:336-342.
- Samuelsen, E.J. (1969) Spin waves in antiferromagnets with corundum structure. *Physica* 43(3):353-374.
- Sanguinetti, H., Oumarou, J., Chantetret, F. (1982) Localisation de l'uranium dans les figures de sédimentation du grès hôte du gisement d'Akouta (Niger). *C.R. AC. SC.* 294:591-594.
- Scheinost, A.C., Chavernas, A., Barron, V., Torrent, J. (1998) Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe Oxide minerals in soils. *Clays and Clay Minerals* 5:528-536.
- Schmitt, J.M. (2012) Compte-rendu de mission à COGEOBI (Mongolie. Fonctionnement hydrogéologique et hydrochimique du K2S2 à Zoovch Ovoo. Rapport interne AREVA Mines, BGM/DGS CR 12/015, 60pp.
- Schuhmacher, M., Fernandes, F., de Chambost, E. (2004) Achieving high reproducibility isotope ratios with the Cameca IMS 1270 in the multicollection mode. *Appl. Surf. Sci.* 231:878-882
- Schwertmann, U., Cambier, P., Murad, E. (1985) Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays clay Min.* 33:369-378.

Schwertmann, U., Fischer, W.R. (1966) Zur bildung von α -FeOOH and α -Fe₂O₃ aus amorphen Eisen(III)-hydroxid. III. Z. anorg. Allg. Chem. 346:137-142.

Schwertmann, U., Fischer, W.R., Papendorf, H. (1968) The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., Adelaide, Australia 1:645-655.

Schwertmann, U., Murad, E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. Clays and clay Minerals 31(4):277-284.

Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., Deutsch, A. (2003) TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. Geology 31:973-976.

Seydoux-Guillaume, A.M., Bingen, B., Paquette, J.L., Bosse, V. (2015) Nanoscale evidence for uranium mobility in zircon and the discordance of U-Pb chronometers. Earth and Planetary Science Letters 409:43-48.

Sharp, W.N., Gibbons, A.B. (1964) Geology and uranium deposits of the southern part of Powder River Basin, Wyoming. U.S. Geological Survey Bulletin 1147-D:D1-D60

Shebanova, O.N. et Lazor, P. (2003) Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. Journal of solid state chemistry, 174: 424-430.

Sherborne, J.E.Jr, Pavlaks, S.J., Peterson, C.H., Buckovic, W.A. (1980) Uranium deposits of the Sweetwater Mine area, Great Divide Basin, Wyoming, in third annual uranium seminar: New York, American Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum Engineers:27-37.

Sherman, D.M. (1984) Reassignment of the iron (III) absorption bands in the spectra of Mars (abstract), in Lunar and Planetary Science XV, pp. 764-765, Lunar and Planetary Institute, Houston, 1984.

Sherman, D.M., Burns, R.G., Burns, V.M. (1982) Spectral characteristics of the iron oxides with applications to the Martian bright region mineralogy. J. Geophys. Res. 87:10169-10180

Sherman, D.M., Waite, T.D. (1985) Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. Am Mineral, 70:1262-1269.

Singer, R.B. (1982) Spectral evidence for the mineralogy of high albedo soils and dust on Mars. J. Geophys. Res. 87:10159-10168.

Soister, P.E. (1968) stratigraphy of the Wind river Formation in south-central wind River Basin, Wyoming. U.S. Geological Professional Paper 594-A:50pp.

Taylor, D., Dalstra, H.J., Harding, A.E., Broadbent, G.C., Barley, M.E. (2001) Genesis of High-Grade Hematite Orebodies of the Hamersley Province, Western Australia. *Economic Geology* 96:837-873.

The Munsell Book of Color, matte collection. Munsell color services, Munsell color, X-rite.

Thomas, D.J., Matthews, R.B., Sopuck, V; (2000) Athabasca Basin (Canada) unconformity-type uranium deposits: exploration model, current mine developments and exploration directions In: Cluer JK, Price JG, Struhsacker EM, Hardyman RF, Morris CL (eds) *Geology and Ore Deposit 2000: The Great Basin and Beyond*, Geological Society of Nevada symposium proceeding. Reno, NV:103-126.

Torrent, J., Barron, V. (2002) Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*:1438-1446.

Trolard, F., Tardy, Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size. *Geochim. Cosmochim Acta* 51:948-957.

Turpin, L., Clauer, N., Forbes, P., Pagel, M. (1991) U-Pb, Sm – Nd and K-Ar systematics of the Akouta uranium deposit, Niger. *Chemical Geology (Isotope Geoscience)*, 87:217-230.

Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Vallet, J.W., Cavosie, A.J., Wilde, S.A., Ewing, R.C. (2004) Nanoscale occurrence of Pb in an Archean zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(22):4679-4686.

Valley, J.W., Cavosie, A.J., Ushikubo, T., Reinhard, D.A., Lawrence, D.F., Larson, D.J., Clifton, P.H., Kelly, T.F., Wilde, S.A., Moser, D.E., Spicuzza, M.J. (2014) Hadean age for post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nature Geoscience* 7:219-223.

Valsardieu, C. (1971) étude géologique et paléogéographique du bassin de Tim Mersoï, région d'Agadès (République du Niger). Thèse de doctorat, Université de Nice, 518pp.

Van Der Marel, H.R. Beutelspacher, H. (1976) *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, Nex York, 396 pp.

Van der Weerd, J., Rehren, T., Firth, S., Clark, R.J.H. (2004) Identification of iron impurities in eatliest industrial-scale processed platinum. *Materials Characterization*, 53:63-70.

Vickers, R.C. (1957) Alteration of sandstone as a guide to uranium deposits and their origin, northern Black Hills, South Dakota. *Economic Geology* 52: 599-611.

White, W.B., Keester, K.L. (1966) Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates. *The American mineralogist* 51:774-791.

Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffi, W.L., Meier, M., Oberli, F., Quadt, A., Roddick, J.C., Spiegel, W. (1995) Three natural standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses, *Geostandard Newslett.* 19(1):1-23.

Wirth, R. (2004) Focused Ion Beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 16:863-877.

Wirth, R. (2009) Focused ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on nanometer scale. *Chemical Geology* 261:217-229.

Xu, Y.Y., Zhao, X.J., Zhang, W.T., Jin, W.T., Kashkarov, H., Zhang, H. (2009) Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves. *Physica E*, 41:806-811.

Young, R.J. (1997) Application of the focused ion beam in materials characterization and failure analysis. *Microstructural Science* 25:491-496.

Zahurul, K. (1984) characteristics of ferrihydrite formed by oxidation of FeCl₂ solutions containing different amounts of silica. *Clays and Clay Minerals* 32(3):181-184.

Zaleski, E., Davis, W.J., Sandeman, H. (2001) Continental rifting, mantle magmas and basement/cover relationships. 4th International Archean Symposium, Perth, Australia.

Zhang, M., Salje, E.K.H., Farnan, I., Graeme-Barber, A., Daniel, P., Ewing, R.C., Clark, A.M., Leroux, H. (2000) Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter* 12:1915-1925.

Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., Huffman, G.P. (1994) Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals* 42 :737-746.

