

LA GEOCHIMIE DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES PHOSPHATES SEDIMENTAIRES. INDICATEURS DE L'ALTERATION DU GISEMENT DE TOBENE (SENEGAL)

GEOCHEMISTRY OF URANIUM AND THORIUM IN THE SEDIMENTARY PHOSPHORITE. INDICATORS OF THE WEATHERING OF TOBENE DEPOSIT (SENEGAL).

Samb⁴ M

Résumé :

Les analyses géochimiques par fluorescence RX des échantillons phosphatés du gisement de Tobène ont montré de faibles teneurs en uranium (U) et en thorium (Th) dans les grains de phosphates riches en matières organiques (la francolite). Par contre, les faciès phosphatés altérés (crandallite et millisite) ont de fortes teneurs en ces deux éléments traces. Les analyses statistiques révèlent une forte corrélation entre l'uranium et l'apatite et entre l'uranium et le thorium. De plus, le ratio Th/U est très faible par rapport à celui des phosphates marins et traduit une évolution post-sédimentaire par altération sous climat tropical des sédiments phosphatés.

Mots clés :

phosphate, matière organique, uranium, thorium, ratio, altération.

Abstract :

Geochemical analyses by X Ray Fluorescence of phosphatic samples of Tobene deposit have showed low uranium and thorium contents in the phosphatic grains rich organic matter (francolite). Contrary, the altered phosphatic facies (crandallite and millisite) have high contents of these two trace elements.

Statistical analyses reveal a strong correlation between uranium and apatite and between uranium and thorium. Moreover, Th/U ratio is very low in comparison with marine phosphorite and expresses a post sedimentary evolution by the weathering under tropical climate of phosphatic sediments.

Key-words :

phosphorite, organic matter, uranium, thorium, weathering.

1. Introduction

Les phosphates sédimentaires sont généralement enrichis en uranium (120 ppm) par rapport aux shales qui contiennent 3,70 ppm et en thorium (6,5 ppm) (Altschuler [1]). La distribution des sédiments phosphatés peut être même cartographiée par un scintillomètre (Jones [2]).

Plusieurs recherches sur l'uranium dans les phosphates ont été conduites dans le but de trouver des sources alternatives d'uranium

pour les programmes nucléaires militaires et civils (Mc Kelvey [3] ; Altschuler *et al.*, [4]). Cependant, plus récemment, l'uranium a été étudié pour les applications de datation (Kolodny et Kaplan [5] ; Baturin *et al.*, [6] ; Veeh *et al.*, [7] ; Burnett *et al.*, [8] et 1988 [9] ; Kim et Burnett [10] ; Barol *et al.*, [11] ; Mc Arthur [12]), comme un marqueur du potentiel paléo-rédox (Burnett et Gomberg [13]) et comme un indicateur de la diagenèse (Starinsky *et al.*, [14]).

⁴ Institut des Sciences de la Terre- Faculté des Sciences et Techniques- Université Cheikh Anta Diop B.P 5396 Dakar-Fan msamb @ucad.sn

Les études antérieures des phosphates de Taïba et de Lam Lam ont mis en évidence l'altération par lessivage des carbonates en utilisant les variations du ratio géochimique $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et des teneurs en strontium et en fluor.

Notre étude vise à déterminer les teneurs en uranium et en thorium dans les phosphates de Tobène et à étudier les indicateurs géochimiques (Th/U) de l'évolution des dépôts phosphatés.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Le cadre géologique du secteur d'étude

Le gisement de phosphate sédimentaire de Tobène représente le secteur sud du gisement de Taïba. Il est situé au Nord Ouest du haut-fond du horst de N'Diass et au Sud Ouest de l'anticlinal du lac de Guiers (Figure 1). Il est localisé dans le plateau de Thiès (15°-15°10' de latitude Nord, 16°-45'-17° de longitude). Il

argiles du mur vers le NE et l'existence d'un fossé d'effondrement SO (Figure 2) (Atger [15]). Le centre du synclinal est carbonaté et est entouré d'une bande phosphatée, elle-même entourée d'un domaine sablo-argileux.

La sédimentation phosphatée s'est déroulée du Lutétien à l'Oligocène sur le versant nord-ouest d'un haut fond. Elle appartient au groupe de gisements de phosphate de chaux sédimentaire observé sur toute la côte atlantique du Maroc jusqu'en Afrique du Sud.

2.2. Le matériel

Plus de cinquante échantillons phosphatés ont été prélevés sur les carottes des sondages recoupant l'intégralité de la formation phosphatée du gisement.

Les préparations et les analyses spécifiques des échantillons phosphatés ont été réalisées dans les laboratoires de

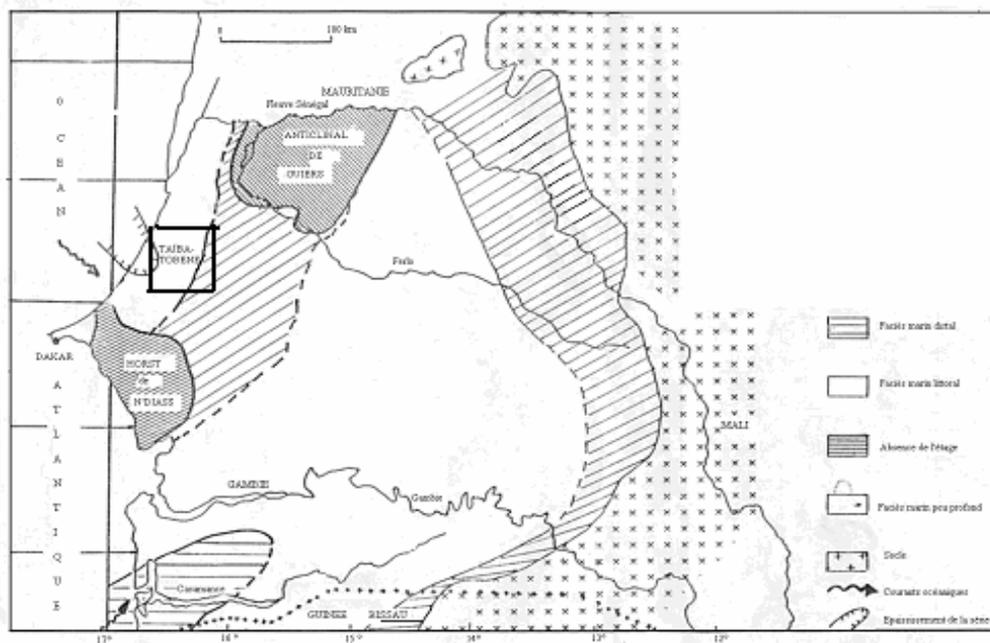


Figure 1 : Carte géologique du bassin du Sénégal

présente une structure synclinale dissymétrique avec un axe SO-NE, caractérisée par le prolongement des

Géochimie et de Minéralogie du Département Lagerstättenforschung de l'Université Technique de Berlin.

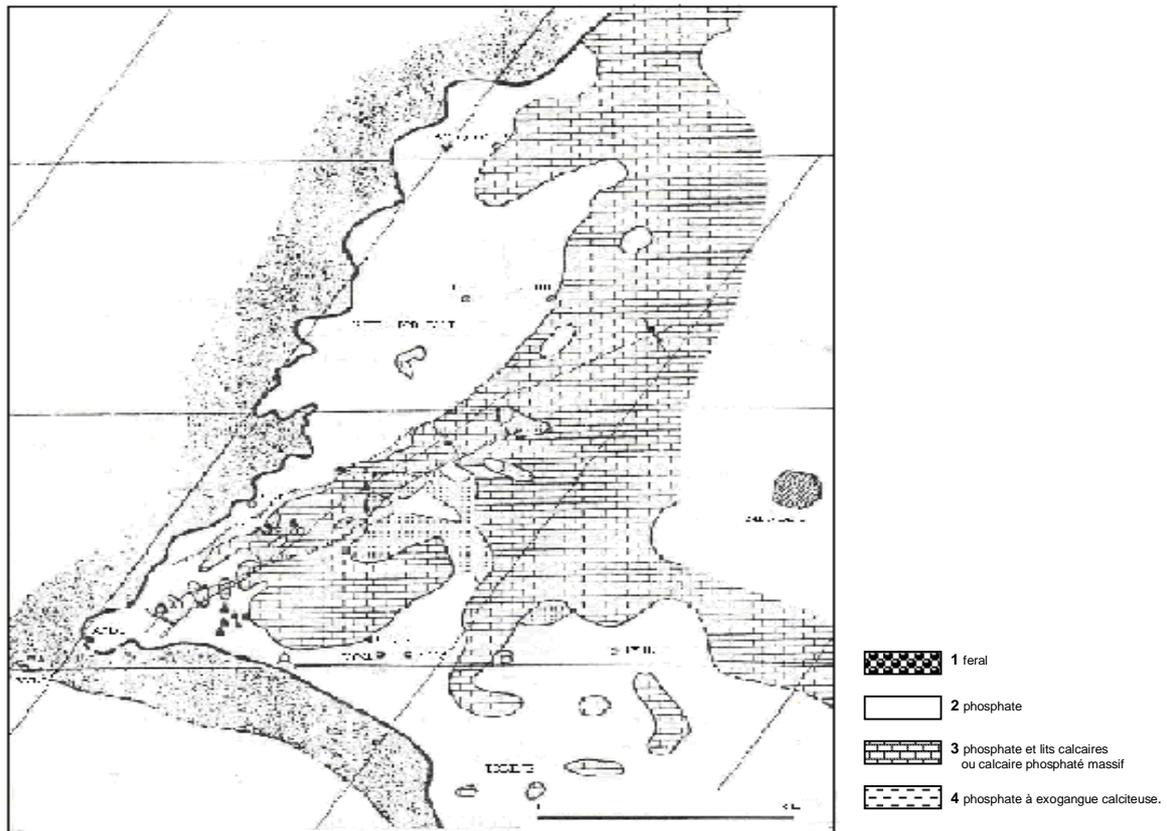


Figure 2 : Esquisse géologique des gisements de Taïba et de Tobène ([15])

Légende : 1. feral ; 2. phosphate ; 3. phosphate et lits calcaires ou calcaire phosphaté massif ; 4. phosphate à exogangue calciteuse.

- Forage dans les phosphates carbonatés ;
- ▲ Forage contenant du basalte ;
- Forage dans les phosphates sans carbonates.

2. 3 Méthodes

2.3.1. Préparations et analyses chimiques par fluorescence X des échantillons

- Broyage. Les échantillons phosphatés ont été broyés au mortier agate jusqu'à l'obtention de poudre de roche de dimension avoisinant le micromètre :
- Pour le dosage des teneurs des éléments majeurs et en traces, deux procédés de fabrication des tablettes avec les poudres de roche des échantillons ont été utilisés à savoir :
 - * la méthode de confection des tablettes par presse pour une meilleure détermination des teneurs en éléments en traces. Elle consiste à soumettre à une pression de 2 bars,

un mélange homogénéisé de 6g de poudre de roche avec 1,5g de C-Wacks ;

- * la méthode de confection des tablettes par fusion pour le dosage des éléments majeurs, basée sur la fusion à 1200°C pendant 6 minutes d'un mélange de 0,6g de poudre de roche avec 3,6g de lithium tétraborate.
- * la méthode de confection des tablettes par fusion pour le dosage des éléments majeurs, basée sur la fusion à 1200°C pendant 6 minutes d'un mélange de 0,6g de poudre de roche avec 3,6g de lithium tétraborate.

2.3.2. Les analyses statistiques

Les résultats des analyses chimiques ont été utilisés pour établir les relations entre U et P₂O₅ et calculer les moyennes des ratios géochimiques Th/U.

Les teneurs en uranium, en thorium et en P₂O₅ représentent les moyennes des teneurs des échantillons phosphatés analysés.

3. Résultats

La teneur moyenne en uranium dans les phosphates de Tobène est relativement faible (67,9 ppm) par rapport à celle des phosphates marins (120 ppm). Elle est forte (111,70 ppm) dans les phosphates néoformés (crandallite et milliste) et demeure élevée par rapport aux shales (3,70 ppm).

La francolite de Tobène présente aussi une teneur moyenne en Th plus faible (0, 10 ppm) que la crandallite (15 ppm).

3.1. Relation uranium –apatite

Les résultats des analyses chimiques des échantillons phosphatés du gisement de Tobène montrent une forte corrélation entre les teneurs en P₂O₅ (%) et en U (ppm) (Figure 3).

Jeanmaire [16] a aussi montré qu'il existe une corrélation positive entre les teneurs en U et en P₂O₅ pour des gisements de phosphates.

Les études de Gilinskaya [17] et [18] et Gilinskaya *et al.*, [19] confirment qu'à la fois U⁴⁺ et Th⁴⁺ substituent Ca²⁺ dans les structures de plusieurs apatites naturelles (l'uranium est incorporé dans le réseau de la francolite)

Burnett et Veeh [20], Kress et Veeh [21], Avital *et al.*, [22] ont démontré à l'échelle microscopique que l'uranium est adsorbé sur les surfaces des cristaux.

Cependant, dans quelques gisements, Samb [23], Lucas et Abbas [24] ont montré que l'uranium est principalement complexé et intimement associé par la matière organique contenue dans la francolite.

L'uranium se développe à la fois comme U⁴⁺ et U⁶⁺ à des proportions variables dans les différents phosphates (Altschuler *et al.*, [4] ; Kolodny et Kaplan [5] ; Veeh *et al.*, [7]). Dans les nodules phosphatés et ferrugineux de l'Est de la plateforme continentale australienne (O'Brien *et al.*, [25]), l'U⁴⁺ varie de 11 à 86% et il apparaît que les échantillons à fort ratio U/P₂O₅ tendent à contenir de fortes proportions de U⁴⁺.

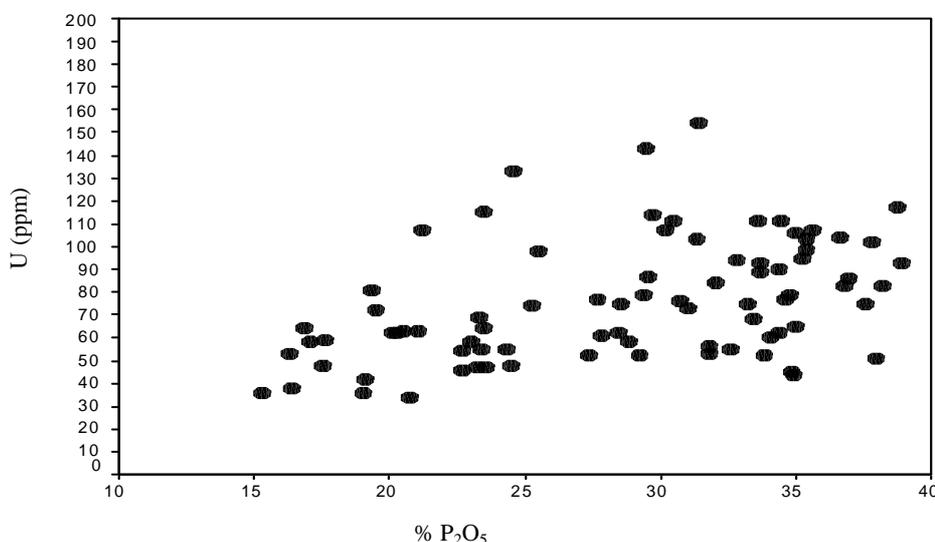


Figure 3 : Diagramme de corrélation entre U et P₂O₅ des échantillons phosphatés de Tobène.

Les arguments cristallographiques montrent que l' U^{4+} devrait s'accommoder plus facilement dans le réseau de l'apatite. Il est évident que l'U est presque entièrement incorporé dans cette forme (Altschuler *et al.*, [4] ; O'Brien *et al.*, [25]) et est ultérieurement transformé en U^{6+} par les processus d'oxydation.

3.2. Relation uranium–thorium

Les teneurs moyennes en Th dans la francolite et des minéraux altérés (crandallite et millisite) du gisement de Tobène se situent respectivement à 0,10 ppm et 15 ppm.

a - Diagramme Th/U

La figure 4 illustre une corrélation positive entre U et Th dans les faciès phosphatés altérés (crandallite et millisite).

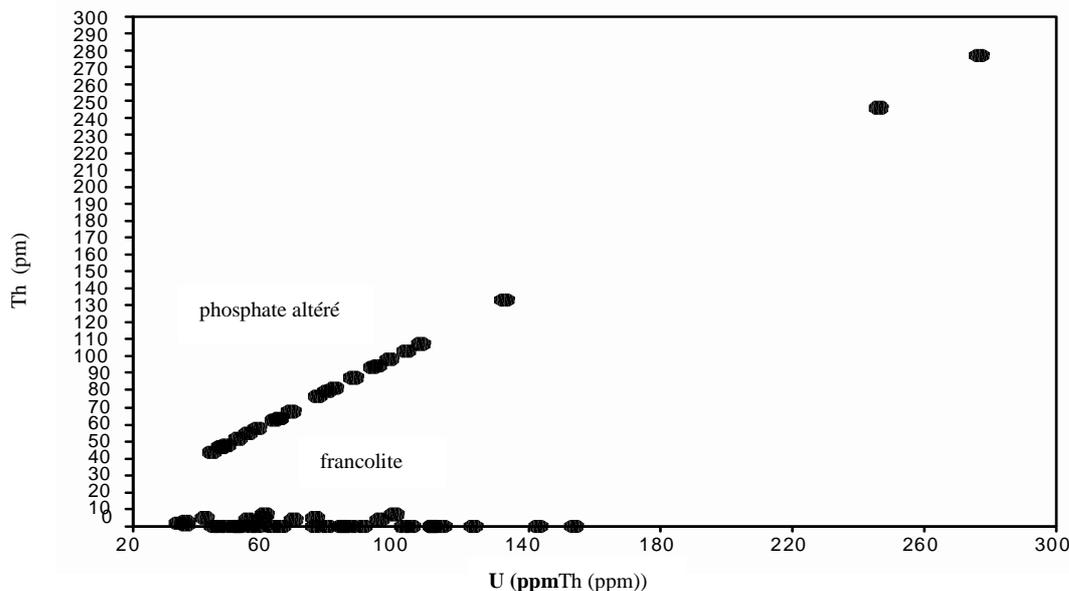


Figure 4 : Diagramme de corrélation entre U et Th des échantillons phosphatés de Tobène.

b - Les ratios Th/U

Les ratios illustrent les relations entre les éléments chimiques et ont été utilisés par Altschuler [1] pour étudier l'altération des phosphates par des phénomènes pénécotemporains et comparer les gisements de phosphates sédimentaires.

Le ratio Th/U est particulièrement intéressant. Il varie selon la nature des sédiments et montre l'évolution post-sédimentaire des dépôts.

Les cations Th^{4+} et $(UO_2)^{+2}$ ont des comportements géochimiques très différents. Durant l'altération des sédiments phosphatés par les eaux acides, le thorium, plus mobile, est quantitativement plus lessivé que l'uranium. La majeure partie de l'uranium et du thorium lessivé, se retrouvent dans les espaces interstitielles ou sont adsorbés sur la surface des grains (Brown et Silver [26]).

Les phosphates altérés de Tobène ont un ratio de 0,001, valeur très faible par rapport aux phosphates marins (0,07).

4. Discussion

Cet enrichissement des phosphates marins en uranium et thorium semble être due à l'adaptabilité de la structure cristalline de l'apatite de coupler les substitutions et de compenser les remplacements (possibilité de substitutions de SiO_4 pour $(PO_4)^{3-}$; Na^{+1} pour Ca^{2+} ; Ce^{3+} pour Ca^{+2}).

Dans les roches ignées, le ratio Th/U est généralement de 3 à 4. Les ratios Th/U des shales détritiques et des sables se situent entre 2,5 et 4,0 (Vinogradov et Ronov [27]; Turekian et Wedepohl [28]). Dans l'eau de mer, il varie de 0,002 à 0,0001 (Baranov et Khristianova [29]).

Les calcaires ont des teneurs plus faibles en uranium (2,2 ppm) et en thorium (1,7 ppm) que les shales et donnent des ratios de l'ordre de 0,5 à 1,0 (Baranov *et al.*, (1956) [30]; Adams et Weaver [31] ; Turekian et Wedepohl [28]).

Dans les calcaires des atolls des milieux océaniques, les ratios Th/U sont très bas (0,06-0,002) (Sakett et Potratz [32]).

Dans les phosphates marins, malgré leurs fortes teneurs en uranium (120 ppm) et en thorium (6,5 ppm), les ratios Th/U sont de 0,07. Ces faibles ratios peuvent être attribués à la pauvreté en thorium de l'eau de mer.

5. Conclusion

Les ratios Th/U de la francolite de Tobène (0,0022) sont presque similaires à ceux des phosphates des Oulad Abdoum du Maroc (0,0025). Ils sont faibles par rapport aux phosphates marins (0,07), aux shales (3,2), aux phosphates de Bone Valley aux USA (0,05) et de la Phosphoria Formation aux USA (0,12). Les faibles valeurs des ratios Th/U et des teneurs en uranium de la francolite de Tobène par rapport aux phosphates marins traduisent l'altération du minerai phosphaté. L'augmentation des teneurs en uranium est observée dans les produits de l'altération des faciès phosphatés.

6. Références

1. Altschuler Z. S. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites, Part I: Characteristic abundances and enrichment. In "Marine Phosphorite". *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec.*

Publ. **29**. Tulsa. Bentor Y. K. (edit.). (1980). 19-20.

2. Jones E. J. W. Radioactivity of the ocean floor and marine phosphorites deposits : observations with a new deep-towed scintillometer. *Geophys. Res. Lett.* (1989), **16** : 123-126.
3. Mc Kelvey V. E. Uranium in phosphate rock. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* (1956), **300** : 477- 481.
4. Altschuler Z. S., Clarke, R. S. et Young, E. J. Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. *U. S. Surv. Prof. Paper* (1958), **575-B** : 45-90.
5. Kolodny Y. et Kaplan I. R. Uranium isotopes in sea floor phosphorites. *Geochem. Cosmochim. Acta* (1970), **34** : 3-24.
6. Baturin G. N. Merkulova K. I. et Chalov P. I. Radiometric evidence for recent formation of phosphatic nodules in marine shelf sediments. *Mar. Geol.* (1972), **13** : M37-M41.
7. Veeh H. H., Burnett W. C. et Soutar A. Contemporary phosphorites on the continental margin of Peru. *Science* (1973), **181** : 844-845.
8. Burnett W. C., Beers M. J. et Roe K. K. Growth rates of phosphate nodules from the continental margin off Peru. *Science* (1982), **215** : 1616-1618.
9. Burnett W. C., Baker K. B., Chin P. A., McCabe W. et Ditchburn. Uranium-series and AMS¹⁴C studies of modern phosphatic pellets from Peru Shelf muds. In "Origin of Marine Phosphorite". *The Results of the R. V. Robert Conrad Cruise 23-06 to the Peru Shelf*. Burnett W. C et Froelich P. N (edits)(1988) : 215-230.

10. Kim K. H. et Burnett W. C. Uranium-series growth history of a Quaternary phosphatic crust from the Peruvian continental margin. *Chem. Geol.* (1986), **58** : 227-244.
11. Barole D. V., Rajagopalan G. et Somayajulu B. L. K. Radiometric ages of phosphorites from the west coast of India. *Mar. Geol.* (1987), **78** : 161-165.
12. Mc Arthur J. M. Post depositional alteration of the carbonate-fluorapatite phase of Moroccan phosphates. In "Marine phosphorite". *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ.* **29**. Tulsa. Bentor Y. K (edit.) (1988) : 53-60.
13. Burnett W. C. et Gomberg G. N. Uranium oxidation and probable subaerial weathering of phosphatized limestone from the Pourtales Terrace. *Sedimentology* (1977), **24** : 291-302.
14. Starinsky A., Katz A. et Kolodny Y. The incorporation of uranium into diagenetic phosphorite. *Geochem. Cosmochim. Acta* (1982), **46** : 1365-1374.
15. Atger M. Données sur la géologie du gisement de Taïba (Sénégal) et les gisements sédimentaires d'origine marine. Serv. Géol. Prosp. Cie Sén. Phosph. Taïba, Rapp. (1970), **AT/06**, 14 p.
16. Jeanmaire J. P. Répartition de l'uranium dans les niveaux phosphatés Maestrichien supérieur-Eocène inférieur du secteur de Benguerir (Bassin des Ganntour, Maroc occidental). *Sci. Geol. Mém.* (1985), **77** : 53-68.
17. Gilinskaya L. G. A new type of PO_4^{3-} centre in apatite. *J. Struct. Chem.* (1991), **31** : 892-898.
18. Gilinskaya L. G. Stable paramagnetic Pb^{3+} ($^2\text{S}_{1/2}$) centers in natural $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ apatites. *Phys. Solid State* (1993), **35** : 35-37.
19. Gilinskaya L. G., Zanin Yu. N., Knubovets R. G., Korneva T. A. et Fadeeva V. P. Organophosphorus radicals in natural apatites ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,OH})$). *J. Struct. Chem.* (1993), **33** : 859-870.
20. Burnett W. C et Veeh H. H. Uranium-series disequilibrium studies in phosphorites nodules from the West Coast of South America. *Geochem. Cosmochim. Acta* (1977), **41** : 755-764.
21. Kress A. G. et Veeh H. H. Geochemistry and radiometric ages of phosphatic nodules from the continental margin of northern New South Wales, Australia. *Mar. Geol.* (1980), **36** : 143-157.
22. Avital Y., Starinsky A. et Kolodny Y. Uranium geochemistry, and fission trap track mapping of phosphorites. Zefa field, Israel. *Econ. Geol.* (1983), **78** : 121-131.
23. Samb M. Typologie et caractérisation physico-chimique de particules phosphatées.—Application à la série phosphatée éocène de Casamance (Sénégal). *Thèse de Docteur-Ingénieur* (1983), Univ. Orléans (France), 227 p.
24. Lucas J. et Abbas M. Uranium in natural phosphorites : the Syrian example. *Sci. Géol. Bull.* (1989), **42** : 223-236.
25. O'Brien G. W., Veeh H. H., Milnes A. R. et Cullen D.J. Sea-floor weathering of phosphorites nodules of East Australia : Its effect on uranium oxidation state and isotopic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (1987), **51** : 2051-2064.

26. Brown H. et Silver L. T. The possibilities of obtaining log range supplies of uranium, thorium and the other substances from igneous rocks. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* (1956), **300** : 91-95.
27. Vinogradov A. P. et Ronov A. B. Evolution of the chemical composition of clays on the Russian Platform. *Geochemistry* (English trans.) (1956), **2** : 123-139.
28. Turekian, K. K. et Wedelpohl, K. H. Distribution of some major elements of the Earth's crust. *Geol. Soci. American Bull.* (1961), **72** : 175-192.
29. Baranov V. I. et Khristianova L. A. Radioactivity of the waters of the Indian Ocean. *Geochemistry* (English translation) (1959), **7** : 765-769.
30. Baranov V. I., Ronov A. B. et Kunoshova K. On the geochemistry of dispersed thorium and uranium in clays and carbonate rocks of the Russian Platform. *Geochemistry* (English translation) (1956), **2** : 123-139.
31. Adams J. et Weaver C. E. Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes : Example of geochemical facies. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* (1958), **42** (2) : 387-430.
32. Sakett W. M. et Potratz H. A. Dating of carbonate rock by ionium-uranium ratios In "Subsurface geology of Eniwetok Atoll". *U. S. Survey Prof. Paper* (1963), **206-Bb** : 1053-1066.