

## LA COMPOSITION CHIMIQUE DU XÉNOTIME EN LIMOUSIN, MASSIF CENTRAL, FRANCE\*

GEORGES SABOURDY<sup>1</sup>

*Laboratoire de Géologie, Université de Limoges, 123, avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France*

JEAN-PAUL SAGON

*Département de Pétrologie, Université Pierre et Marie Curie, Tour 26, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

PASCAL PASTIER

*Études en Géologie, Environnement et Hydrogéologie, 11, rue Henri Barbusse, 87000 Limoges, France*

### SOMMAIRE

Nous avons réalisé à la microsonde électronique cent-quarante-et-une analyses portant sur cinquante-et-un cristaux de xénotime provenant du Limousin, dans le Massif Central français; vingt-neuf cristaux sont issus d'alluvions alimentées exclusivement par des leptynites (roches métamorphiques orthodérivées pauvres en minéraux ferromagnésiens), sept proviennent de leptynites en place, et quinze sont issus de granites post-métamorphiques. Dans ces derniers, le xénotime n'a été observé que dans certains granites peralumineux dont la biotite a une composition chimique bien définie dans les diagrammes binaires  $Al_2O_3 - FeO$ ,  $Al_2O_3 - MgO$  et  $MgO - FeO$ . Tous les échantillons de xénotime analysés montrent d'importantes substitutions des terres rares lourdes, principalement Dy, Er et Yb, à l'yttrium. La somme des terres rares lourdes, remarquablement stable, est comprise entre 18 et 19% en poids d'oxydes. Celle des terres rares légères est inférieure à 1%. L'erbium montre les plus faibles fluctuations en valeurs relatives. De fortes variations en valeurs relatives affectent Nd, Sm, Gd et Ho. Les terres rares les plus lourdes (Yb, Lu) se concentrent au cœur des cristaux. Le taux de substitution de U + Th à Y et de Si à P est très limité. Les teneurs moyennes en U sont toujours supérieures à celles du Th. Les différences les plus accusées entre ces deux éléments s'observent dans les granites. Le xénotime des leptynites et celui des granites post-métamorphiques présentent une composition chimique voisine; le second est toutefois plus riche en Nd, Sm et U que le premier. La présence de xénotime dans les granites étudiés n'a qu'un faible impact sur la teneur en yttrium de la roche totale. Cet élément doit donc se localiser également dans d'autres minéraux, en particulier le zircon, le grenat, la monazite et la titanite. Le xénotime des leptynites et des granites post-métamorphiques du Limousin se différencie du xénotime ayant une autre provenance (pegmatites granitiques, granites alcalins à biotite, fentes alpines, altérations hydrothermales à chlorite) par des teneurs différentes, soit en certaines terres rares, soit en uranium et thorium.

*Mots-clés:* xénotime, terres rares, yttrium, uranium, granite, leptynite, analyses à la microsonde électronique, Limousin, France.

### ABSTRACT

Fifty-one specimens of xenotime from the Limousin region, in the Massif Central of France, have been analyzed with an electron microprobe; twenty-nine come from stream sediments derived from leptynites (metagranitic rocks poor in ferromagnesian phases), seven come from leptynites, and fifteen come from postmetamorphic granites. In these, xenotime has been found only in some peraluminous granites, the biotite of which has a restricted chemical composition in  $Al_2O_3 - FeO$ ,  $Al_2O_3 - MgO$  and  $MgO - FeO$  binary plots. All the specimens of xenotime analyzed show important replacement of Y by the heavy rare-earth elements (*HREE*), mainly Dy, Er, and Yb. The level of incorporation of the *HREE* remains constant (between 18 and 19% by weight of the oxides). In contrast, the light *REE* amount to less than 1%. Erbium shows the lowest variations in concentrations, whereas Nd, Sm, Gd and Ho vary widely. The heaviest *REE* (Yb, Lu) are concentrated in the core of crystals. Substitution of the actinides for Y and of Si for P is very limited. The U contents are invariably higher than the Th contents; the greatest differences between levels of U and Th are observed in xenotime from granites. Xenotime from leptynites and that from postmetamorphic granites are very similar in chemical composition; the latter is richer in Nd, Sm, and U. In the granites studied, xenotime hosts only a small proportion of the whole-rock yttrium content. This element thus must also be located in other minerals, especially zircon, garnet, monazite and titanite. Xenotime from leptynites and postmetamorphic granites of the Limousin differs from that of other origin (granitic pegmatites, alkali biotite-bearing granites, alpine clefts, chlorite-bearing alteration assemblages) in its concentrations of either specific *REE* or U and Th.

*Keywords:* xenotime, rare earths, yttrium, uranium, granite, leptynite, electron-microprobe analysis, Limousin, France.

\* The chemical composition of xenotime in the Limousin, Massif Central, France.

<sup>1</sup> Adresse électronique: sabourdy@unilim.fr

## INTRODUCTION

Le xénotime ( $\text{YPO}_4$ ), minéral rare, peut se rencontrer dans des granites, des pegmatites granitiques, des gneiss ou des veinules, notamment dans les "fentes alpines" (Berthois 1935, Vainshtein *et al.* 1956, Young & Sims 1958, Lyakhovich & Barinskii 1961, Lyakhovich 1962, Jefford 1962, Åmli 1975, Clark 1984, Mariano 1989, Seeger *et al.* 1989, Demartin *et al.* 1991). Très peu altérable, il se concentre aussi dans les sédiments détritiques. Il se présente généralement en cristaux de faible dimension excepté dans les pegmatites, où il peut atteindre plusieurs centimètres. Comme tous les minéraux d'yttrium, le xénotime fait preuve d'un important taux de remplacement de l'yttrium par les terres rares lourdes. Les données publiées concernent toutefois essentiellement des cristaux issus de pegmatites et de fentes alpines.

Dans le Limousin, le xénotime a été décrit pour la première fois par Derby (1897) dans le kaolin formé aux dépens de granites de la région de Limoges, sans que la localisation exacte du gisement n'ait été précisée. Ce minéral, associé à la tourmaline, la magnétite, l'ilménite, l'anatase et la pseudobrookite, avait été obtenu par concentration à la batée. Récemment Sagon et Sabourdy (1993) ont découvert le xénotime dans la série métamorphique limousine, et ont montré que ce minéral caractérise l'unité inférieure des gneiss, constituée de paragneiss et de leptynite (roche métamorphique orthodérivée, pauvre en minéraux ferromagnésiens). Le xénotime a d'abord été identifié dans les alluvions des cours d'eau qui drainent uniquement cette unité. Il a été mis en évidence ultérieurement dans des leptynites en place (métagranites) de l'unité inférieure des Gneiss. L'analyse du xénotime trouvé dans les alluvions a révélé d'importants remplacements de l'yttrium par les terres rares lourdes, principalement Dy, Er et Yb.

Dans le présent travail, nous nous proposons tout d'abord d'apporter des compléments concernant la distribution du xénotime dans les leptynites. Nous avons réalisé des analyses de ce minéral à la microsonde électronique; ces résultats nous permettent des comparaisons avec les compositions du xénotime issu d'alluvions (Sagon & Sabourdy 1993). Par ailleurs, la découverte du xénotime *in situ* nous a incité à rechercher aussi ce minéral dans les granites post-métamorphiques du Limousin.

## CADRE GÉOLOGIQUE

La série métamorphique limousine est constituée par l'empilement de six unités lithotectoniques séparées par des contacts chevauchants (Floc'h *et al.* 1989). L'unité de Génis est constituée de métapélites épizonales renfermant des acritarches ordoviciens et siluriens. Elle contient des lentilles carbonatées à conodontes du siluro-dévonien (Guillot & Lefèvre 1975, Guillot 1981). Cette unité comporte un ensemble de roches basiques tholéitiques à affinité océanique (Guillot 1981, Cabanis *et al.* 1983), représentatives d'un complexe ophiolitique démembré et correspondant par conséquent à un milieu géotectonique de type ride océanique.

L'unité de Thiviers-Payzac comporte des métatufs rhyodacitiques calco-alcalins, des métagrauwackes et des métapélites. Recoupée par des granites anté-métamorphiques d'âge ordovicien (Bernard-Griffiths *et al.* 1977), cette unité est rapportée au Précambrien supérieur (Floc'h 1983) et correspond à un environnement de type arc insulaire. L'unité supérieure des Gneiss est constituée de gneiss riches en plagioclase issus du métamorphisme de grauwackes. Elle comporte des intercalations ortho-dérivées basiques tholéitiques à transitionnelles (Guillot *et al.* 1979, Cabanis *et al.* 1983), dont certaines contiennent des reliques de haute pression (Santallier 1981). Cette unité, attribuée au Paléozoïque inférieur, correspond à un environnement de type rift intra-continental (Floc'h 1983).

L'unité ophiolitique, formée de métapériodites et de métagabbros, correspond à un fragment de lithosphère océanique (Mercier *et al.* 1982, Girardeau *et al.* 1986). L'unité inférieure des Gneiss est composée de paragneiss et de micaschistes, avec de rares intercalations d'amphibolites (métadolérites). Elle comporte des leptynites correspondant à des granites calco-alcalins mis en place entre 530 et 435 Ma (Bernard-Griffiths *et al.* 1977, Floc'h 1983). Enfin, l'unité de Millevaches, interprétée comme l'autochtone relatif (Lameyre 1982, 1984), est constituée de métasédiments de plateforme continentale (métapélites, quartzites) dont l'âge est inconnu. Toutes ces unités ont subi deux phases de déformation synmétamorphique durant le Dévonien au cours d'une collision continentale. Elles sont recoupées par des massifs de roches granitiques post-métamorphiques (Fig. 1): diorites quartzifères au cours du Dévonien supérieur, granites calco-alcalins, granites peralumineux à biotite avec ou sans cordiérite, granites peralumineux à deux micas, et pegmatites granitiques durant le Carbonifère (Duthou *et al.* 1984, Peiffer 1985, Pastier 1992).

## MÉTHODOLOGIE

Le xénotime étant un minéral rare, tout au moins dans les formations que nous avons étudiées, il est illusoire d'espérer l'observer dans des lames minces de roches. Pour avoir de meilleures chances de le mettre en évidence, nous avons traité entièrement de gros échantillons, d'une masse de 10 kg, constitués soit de leptynite altérée, soit de granite arénisé. Les échantillons, suffisamment meubles et friables, ont été tamisés, et leurs minéraux denses ont été concentrés par lavage à la batée. Les cristaux de xénotime, tous de taille inférieure à 1 mm, ont été identifiés et comptés à la loupe binoculaire. Certains ont été montés sur lame de verre pour être étudiés à la microsonde électronique après polissage.

Les analyses ont été réalisées avec une microsonde CAMEBAX SX40 (UFR des Sciences de la Terre, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France). Les conditions analytiques ont été les suivantes: voltage d'accélération: 20 kV, intensité: 40 nA, temps de comptage: 10 secondes, avec les cristaux analyseurs suivants: PET:  $\text{PK}\alpha$ ,  $\text{ThM}\alpha$ ,  $\text{UM}\alpha$ ; LiF:  $\text{NdL}\beta$ ,  $\text{SmL}\alpha$ ,

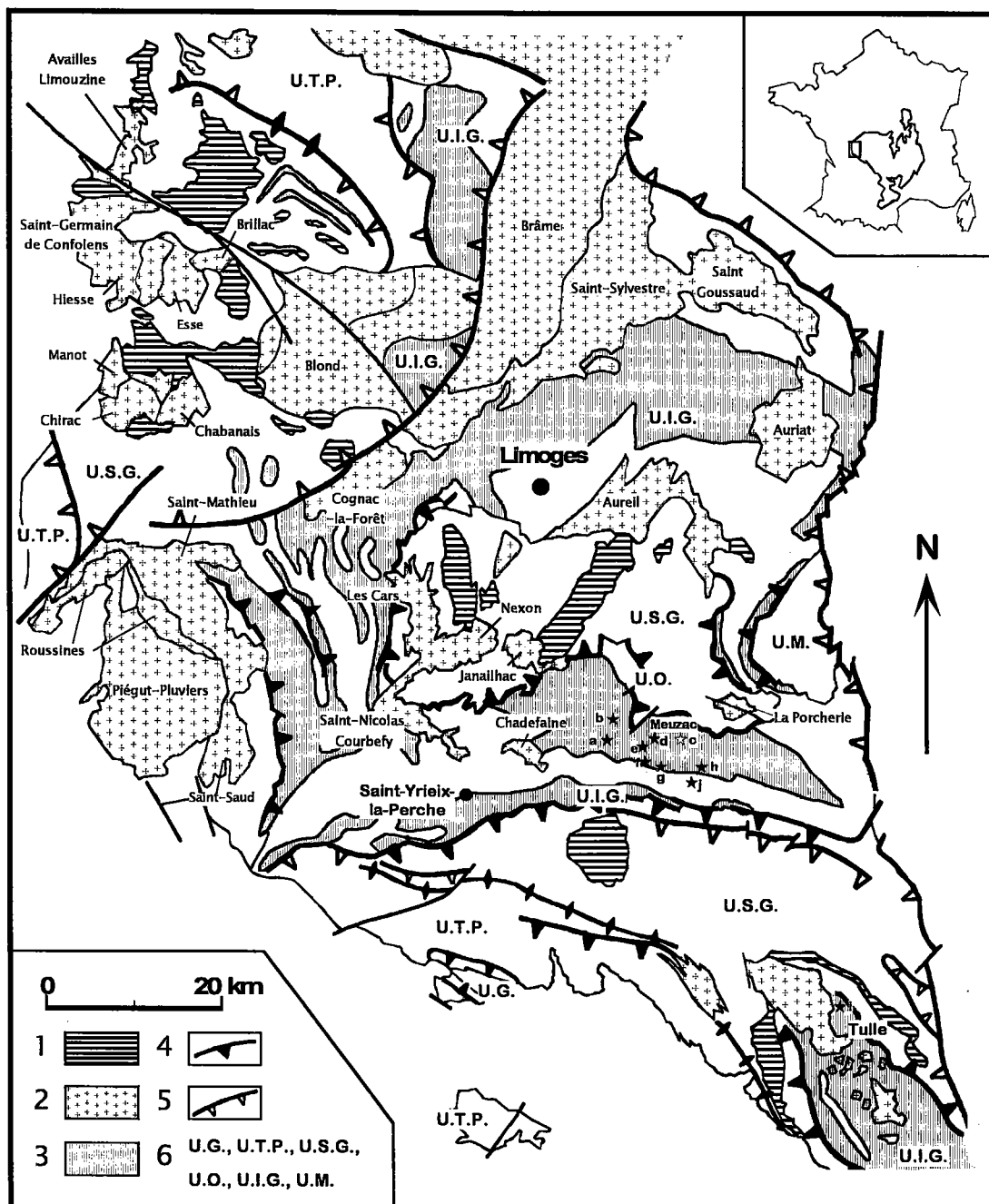


Fig. 1. Carte géologique simplifiée du Limousin. Symboles: 1: diorites, 2: granites, 3: leptynites, 4: failles ductiles symmétamorphiques, 5: failles ductiles tardi- à post-métamorphiques, 6: unités lithotectoniques (U.G.: unité de Génis, U.T.P.: unité de Thiviers-Payzac, U.S.G.: unité supérieure des Gneiss, U.O.: unité ophiolitique, U.I.G.: unité inférieure des Gneiss, U.M.: unité de Millevaches). Les sites de a à i indiquent les prélèvements sur leptynites, et le site j indique le prélèvement sur gneiss micaschisteux.

GdLa, TbLa, DyLa, HoL $\beta$ , ErL $\beta$ , TmLa, YbLa, LuLa, et TAP: YLa. Nous nous sommes servis des étalons suivants: apatite (P) à 18,31% de P, oxyde d'yttrium synthétique (Y) à 78,74% d'Y, verre synthétique (Nd) à 3,65% de Nd, verre synthétique (Sm) à 3,67% de Sm, verre synthétique (Gd) à 3,87% de Gd, verre synthétique (Tb) à 3,78% de Tb, verre synthétique (Dy) à 3,80% de Dy, verre synthétique (Ho) à 3,85% de Ho, verre synthétique (Er) à 3,81% de Er, verre synthétique (Tm) à 3,81% de Tm, verre synthétique (Yb) à 3,74% de Yb, verre synthétique (Lu) à 3,75% de Lu, monazite naturelle (Th) à 16,54% de Th, oxyde d'uranium synthétique (U) à 88,00% d'U.

Le dosage quantitatif des terres rares présente certaines difficultés en raison d'interférences susceptibles d'exister entre certaines raies pour plusieurs éléments. Pour palier à ces difficultés, il est nécessaire d'utiliser des facteurs de correction. Dans le cas du xénotime, les valeurs pour Lu et Tm sont perturbées par des interférences avec Dy, Sm et Ho. Pour TmL $\alpha_1$ , le recouvrement des pics d'interférence est 9,3% SmL $\gamma_1$  et 1,5% DyL $\beta_4$ ; pour LuL $\alpha_1$ , il est de 11,1% DyL $\beta_2$  et de 6,5% HoL $\beta_2$  (Roeder 1985). Demartin *et al.* (1991) aboutissent à la conclusion que le dosage de Tm, qui n'existe qu'en faible quantité dans le xénotime, n'est pas satisfaisant malgré les corrections, et renoncent par conséquent à prendre en compte les valeurs obtenues pour cet élément. Dans notre étude, faute d'un échantillon témoin comportant un mélange en quantités connues de toutes les terres rares, il n'a pas été possible de contrôler les teneurs en Tm mesurées puis corrigées. Dans ces conditions, nous avons décidé de ne pas prendre en compte cet élément.

#### IDENTIFICATION ET RÉPARTITION DU XÉNOTIME DANS LE LIMOUSIN

##### *Caractères minéralogiques et associations*

Le xénotime présente une morphologie caractéristique; il est aisément identifiable en raison de sa forme bipyramidale, qui ressemble à des octaèdres aplatis. Les cristaux présentent tous le même habitus, aussi bien dans les alluvions et les leptynites que dans les granites. La taille des cristaux est faible, et se situe entre 0,08 mm et 0,4 mm dans les leptynites et les granites. Elle peut atteindre 0,8 mm à 1 mm dans les pegmatites granitiques et les alluvions issues de l'érosion de leptynites. Les cristaux ne montrent pas de différences de couleur en fonction de leur origine. Ils sont soit transparents, jaune pâle à verdâtre, soit mats, rougeâtres à brun jaune. Les cristaux maclés sont rares (1 à 2%). La surcroissance épitaxiale du xénotime sur le zircon n'a pas été observée.

Dans les leptynites et les granites, les minéraux accessoires accompagnateurs sont toujours le zircon et parfois le grenat, l'amphibole, l'épidote et la monazite. Dans les échantillons les plus riches en xénotime, la monazite et le grenat sont très rares ou absents.

##### *Le xénotime dans la série métamorphique limousine*

Les prélèvements alluvionnaires réalisés dans les unités métamorphiques du centre Limousin (Sagon & Sabourdy 1993) ont montré que le xénotime est cantonné exclusivement aux alluvions alimentées par les leptynites et les paragneiss de l'unité inférieure des Gneiss. La recherche du xénotime dans les roches en place de l'unité inférieure des gneiss a permis, dans une phase préliminaire, de mettre en évidence ce minéral dans trois échantillons de leptynite sur quatre analysés (Sagon & Sabourdy 1993).

Nous avons complété cette étude en recherchant le xénotime *in situ* dans cinq autres échantillons de leptynite et un échantillon de paragneiss. Tous les prélèvements se sont avérés positifs. Les teneurs s'échelonnent de quelques grains à plus de 200 grains de xénotime pour 10 kg de roches analysées. L'échantillon de paragneiss n'a fourni que deux grains.

##### *Le xénotime dans les granites post-métamorphiques*

L'échantillonnage a porté essentiellement sur les roches en place arénisées. Au total, 65 arènes ont été échantillonnées dans différentes variétés de roches granitoïdes: granodiorite calco-alcaline, granite subalcalin, granite peralumineux à deux micas, granite peralumineux à biotite, avec ou sans cordiérite. En outre, quatre prélèvements alluvionnaires ont été réalisés dans des cours d'eau qui drainent une seule variété de granite.

La répartition du xénotime dans les différents granites étudiés est présentée dans la Figure 2. Nous n'avons pas rencontré le xénotime dans les granites peralumineux à deux micas ni dans les alluvions de ruisseaux qui drainent uniquement ces granites: massifs de Saint-Sylvestre, Saint-Mathieu et Brême. Toutefois, dans ce dernier, le xénotime a été signalé dans certains faciès en inclusion dans la biotite (Friedrich 1984). Le granite à deux micas de Cognac-la-Forêt renferme un peu de xénotime, mais les teneurs y sont toutefois extrêmement faibles (deux grains pour 10 kg d'échantillon). Les teneurs dans les pegmatites granitiques associées sont légèrement supérieures (13 grains pour 10 kg d'échantillon). Les granodiorites de Piégut-Pluviers et du Confolentais, qui appartiennent à la série calco-alcaline, n'ont pas montré de xénotime, à l'exception du granite de Brillac, qui en contient des traces. Ce granite se distingue toutefois par la présence de biotite plus pauvre en fer (Pastier 1992). Le granite subalcalin d'Esse ne révèle pas de xénotime. Les granites peralumineux à biotite (Aureil, Nexonnais, St-Nicolas-Courbefy, Chadefaine, Les Cars, Janailhac, La Porcherie) renferment du xénotime. Les teneurs y sont toutefois très erratiques. Si certains échantillons peuvent en être dépourvus, d'autres en contiennent abondamment (195 grains pour un échantillon du granite d'Aureil, 363 grains pour un échantillon du granite des Cars). D'une façon générale, on constate que les granites limousins contenant du xénotime de façon significative ont de la biotite dont la composition chimique (Pastier 1992) se

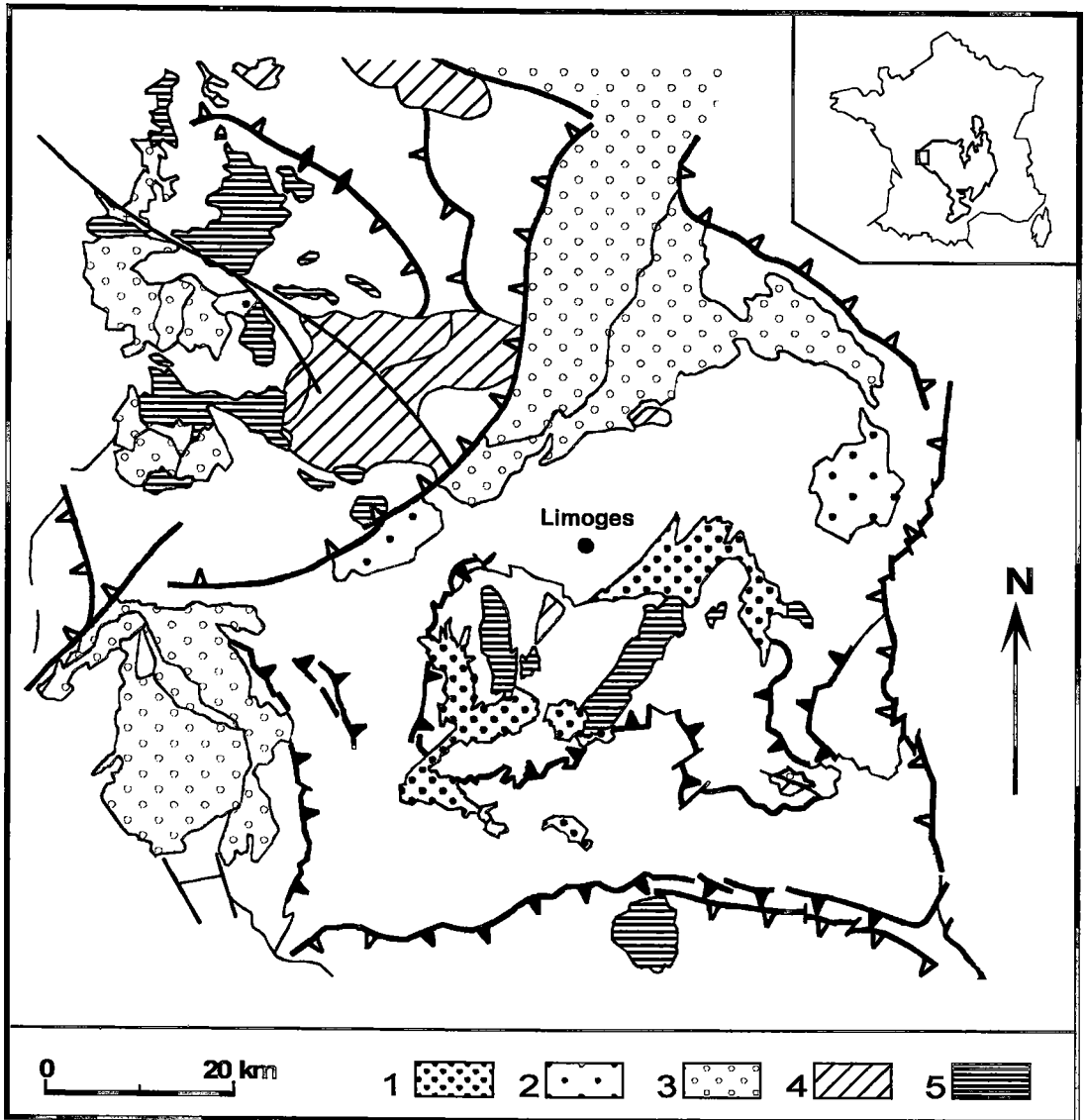


Fig. 2. Carte de répartition du xénotime dans les granites du Limousin. Symboles: 1: présence d'un nombre significatif de grains de xénotime dans les échantillons, 2: présence d'un ou deux grains de xénotime dans certains échantillons, 3: absence de xénotime dans les échantillons étudiés, 4: massif non étudié, 5: diorites, non comprises dans l'étude.

situé dans le champ peralumineux des diagrammes binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  et  $\text{MgO-FeO}$  (Abdel-Rahman 1994), mais à proximité de la limite du champ calco-alcalin (Fig. 3). Ils correspondent, dans le Massif Central français, aux granites alumineux intrusifs aux caractères intermédiaires entre roches granitiques calco-alcalines et granites peralumineux d'anatexie crustale (Pupin 1985).

#### COMPOSITION CHIMIQUE DU XÉNOTIME DANS LE LIMOUSIN: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Au total, 141 analyses ont été réalisées sur des cristaux de xénotime. Elles se répartissent de la manière suivante: 97 analyses sur 29 grains de xénotime issus d'alluvions alimentées exclusivement par des leptynites, échantillonnées sur cinq sites différents, 20 analyses sur sept grains de

TABLEAU 1. COMPOSITION DU XÉNOTIME DE DIFFÉRENTES ROCHES DU LIMOUSIN

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Somme
A	x	35.09	43.05	0.15	0.27	1.35	0.43	4.22	1.13	4.99	4.67	1.00	0.41	1.09 97.85
	σ	0.51	1.29	0.12	0.18	0.57	0.15	0.75	0.24	0.46	0.90	0.15	0.27	0.59
	100σ/x	1.45	2.99	80.00	66.66	42.22	34.88	17.77	21.23	9.21	19.27	15.00	65.85	54.12
L	x	35.15	42.30	0.18	0.36	1.78	0.52	4.82	1.19	4.86	4.01	1.04	0.61	0.81 97.63
	σ	0.59	0.69	0.10	0.08	0.32	0.08	0.45	0.29	0.23	0.43	0.11	0.36	0.45
	100σ/x	1.67	1.63	35.55	22.22	17.97	15.38	9.33	24.36	4.73	10.72	10.57	59.01	53.55
G	x	35.58	40.80	0.33	0.51	1.80	0.49	4.57	1.13	4.73	4.24	1.07	0.54	1.93 97.72
	σ	0.60	0.94	0.11	0.13	0.31	0.07	0.28	0.30	0.22	0.53	0.11	0.24	0.98
	100σ/x	1.68	2.30	33.33	25.50	17.20	14.28	6.12	26.54	4.65	12.50	10.28	44.44	50.77

Les compositions sont exprimées en % d'oxydes (poids). A: Alluvions alimentées par des leptynites; moyenne de 97 analyses. L: Leptynite; moyenne de 20 analyses. G: Granites; moyenne de 24 analyses.

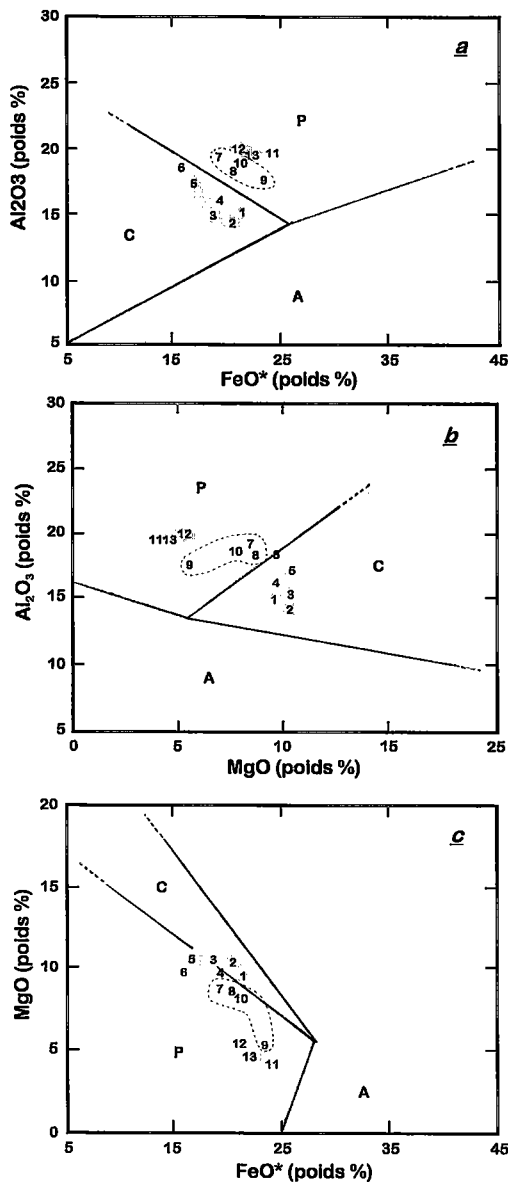


FIG. 3. Composition de la biotite des granites étudiés en termes des diagrammes  $Al_2O_3 - FeO^*$  (a),  $Al_2O_3 - MgO$  (b) et  $MgO - FeO^*$  (c). Symboles: 1: Piégut-Pluviers, 2: Esse, 3: Hiesse, 4: Manot, 5: Brillac, 6: Auriat, 7: Aureil, 8: Chadefaine, 9: Janailhac, 10: Nexon - Les Cars - Saint-Nicolas Courbefy, 11: Cognac-la-Forêt, 12: Saint-Mathieu, 13: Saint-Sylvestre - Saint-Goussaud, A: champ de la biotite des granites alcalins, C: champ de la biotite des granites calco-alcalins, P: champ de la biotite des granites peralumineux. Domaines en grisé: granites sans xénotime; domaine entouré d'une ligne pointillée: granites avec présence significative de xénotime.

xénotime provenant de leptynites arénisées, échantillonnées dans trois sites différents, 24 analyses sur 15 grains de xénotime présents dans des granites arénisés, échantillonnés dans quatre sites différents.

Le programme d'analyse du xénotime comporte 14 éléments pour lesquels l'écart type et le coefficient de variation ont été calculés (Tableau 1). Toutefois, le xénotime présentant une composition chimique complexe, il est susceptible de renfermer d'autres éléments. Pour cette raison, nous avons recherché dans un certain nombre de cristaux la présence des terres rares légères, du zirconium, du silicium et de l'aluminium en utilisant un autre programme d'analyse.

Les résultats des analyses chimiques révèlent que la somme des terres rares lourdes est comprise entre 18 et 19% en poids d'oxydes, et celle des terres rares légères est inférieure à 1%. Quel que soit le contexte, on note d'importants remplacements de l'yttrium par les terres rares lourdes, principalement Dy, Er et Yb. Le remplacement de Y préférentiellement par les terres rares lourdes dans le xénotime a été expliqué par la taille plus favorable du site disponible. Les terres rares légères, de rayon atomique plus grand, se placent plus aisément dans la structure de la monazite (Ni *et al.* 1995).

En moyenne, les teneurs en terres rares sont très proches pour le xénotime des échantillons d'alluvions ou de leptynite arénisée. Ce résultat est légitime puisque les alluvions sont nourries exclusivement par les leptynites. Pour ce qui est du xénotime provenant de granites et qui appartient à un cycle géologique plus récent que les précédents, on constate que les résultats analytiques sont très proches des précédents. Les différences notables concernent Sm et surtout Nd, dont les teneurs sont plus élevées dans les granites. Le coefficient de variation traduit les variations relatives en teneurs de chaque oxyde. Ce coefficient est le plus faible pour Er, mis à part P et Y, et il est le plus élevé pour Nd.

Dans le Limousin, quelle que soit son origine, le xénotime est toujours pauvre en Th. Par contre, les teneurs en U varient en fonction du contexte lithologique, avec des valeurs moyennes qui sont inférieures à 1,1%  $UO_2$  pour le xénotime des leptynites en place et des alluvions alimentées par les leptynites. Pour le xénotime des granites, les teneurs en U sont proches de 2%  $UO_2$ . Dans le xénotime, il est admis que de petites quantités de Si peuvent se substituer

à P, la compensation des valences s'effectuant de manière concomitante par une substitution de Zr et de U tétravalent à Y<sup>3+</sup>. Récemment, Van Emden *et al.* (1997) ont d'ailleurs montré sur des dépôts alluvionnaires que deux mécanismes importants, (Th,U)<sup>4+</sup> + Ca<sup>2+</sup> = 2REE<sup>3+</sup> + (Th,U)<sup>4+</sup> + Si<sup>4+</sup> = REE<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup>, interviennent dans l'incorporation de Th et U dans la monazite et le xénotime. Dans ce dernier, le second mécanisme serait prépondérant.

Les dosages que nous avons effectués sur quelques cristaux n'ont pas permis de détecter Zr et Al; par contre, Si a été trouvé en teneurs significatives, de 0,06 à 0,9% SiO<sub>2</sub>. La corrélation positive que nous mettons en évidence entre SiO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub> et entre SiO<sub>2</sub> et (UO<sub>2</sub> + ThO<sub>2</sub>) confirme les substitutions de Si à P et de U + Th à Y. En raison des différences de rayons ioniques et de valences, ces substitutions sont toutefois beaucoup moins marquées que pour les terres rares lourdes.

TABLEAU 2. COMPOSITION COMPARÉE DES TENEURS EN TERRES RARES ENTRE COEUR ET BORDURE DE QUELQUES CRISTAUX DE XÉNOTIME PROVENANT D'ALLUVIONS

	grain 1		grain 2		grain 3		grain 4		grain 5	
	cœur	bordure	cœur	bordure	cœur	bordure	cœur	bordure	cœur	bordure
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.49	1.88	0.62	1.28	0.60	1.21	0.98	1.19	0.77	1.15
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	0.59	0.25	0.43	0.23	0.41	0.26	0.41	0.16	0.42
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.51	5.09	2.71	4.31	2.96	4.33	3.39	3.74	3.15	3.79
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.08	4.99	5.22	5.24	5.44	5.02	5.45	5.40	5.73	5.65
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.30	3.65	7.45	5.02	7.12	5.05	5.22	4.78	5.78	3.99
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11	0.69	1.36	1.05	1.39	1.20	1.14	1.05	1.00	0.99

Les compositions sont exprimées en % d'oxydes (points).

Certains grains de xénotime provenant d'alluvions montrent de forts contrastes de teneurs en Yb et Lu, qui sont plus abondants au centre des grains qu'à leur périphérie (Tableau 2). Au contraire, Dy, Gd et Tb sont plus abondants sur les bords des cristaux qu'en leur centre. L'erbium ne présente pas d'affinité particulière pour le centre ou la périphérie des cristaux. Cette disposition peut s'expliquer par le degré d'incompatibilité plus grand pour Dy, Gd et Tb, qui ont donc tendance à rester plus longtemps dans le bain silicaté que Yb et Lu.

Le xénotime étant le principal minéral porteur d'yttrium et de terres rares lourdes, sa présence en teneurs significatives dans un granite devrait se traduire par de fortes teneurs en Y; au contraire, les granites dépourvus de xénotime devraient présenter des teneurs plus faibles. En fait, le xénotime ne suffit pas à lui seul à expliquer les teneurs en yttrium trouvées en roche totale, comme le montre le cas du massif de la Porcherie. En effet, celui-ci est constitué d'un granite à biotite contenant du xénotime et d'un granite à deux micas qui en est dépourvu; or les teneurs en yttrium ne sont en moyenne que de 6,3 ppm dans le premier, alors qu'elles atteignent 8,7 ppm dans le second. Nous pouvons aussi tenter de calculer l'impact de la présence d'un nombre donné de grains de xénotime sur la teneur en Y de la roche totale. Les cristaux de xénotime peuvent être considérés comme l'association de deux pyramides à base carrée d'arête *a* et de hauteur *h*. Le volume de la pyramide est égal à

$1/3 a^2 h$ , et donc le volume *V* de la bipyramide est égal à  $2/3 a^2 h$ . Pour simplifier le calcul, on considère que la bipyramide est un octaèdre, donc que *h* est égal à *a/2*, ce qui n'introduit pas une grosse erreur puisque le paramètre *c* de la maille cristalline est proche du paramètre *a* = *b*. Un cristal bipyramidal d'arête *a* = 0,3 mm aura donc un volume de 0,009 mm<sup>3</sup>. Le xénotime ayant une densité proche de 5, la masse d'un tel volume sera de 0,045 mg. Dans un échantillon de granite de 10 kg renfermant 195 grains de xénotime (granite d'Aureil), la masse de ce minéral sera de  $195 \times 0,045 = 8,77$  mg, ce qui correspond à une teneur de 0,877 g/t. Cette valeur équivaut à 0,28 g/t d'yttrium, puisque dans ce granite la teneur moyenne du xénotime est de 40,69% en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit 32,0% de Y. Cette valeur calculée (0,28 g/t) est beaucoup plus basse que la teneur moyenne mesurée en roche totale (10,5 g/t), soit environ quarante fois moins (Pastier 1992). Ce calcul simplifié confirme bien que l'impact du xénotime sur les teneurs en Y dans la roche totale est faible. L'yttrium et les terres rares lourdes qui peuvent se substituer à cet élément doivent donc exister aussi dans d'autres minéraux accessoires ou mineurs comme, en particulier, le zircon, le grenat, la titanite, l'apatite et la monazite (Lyakhovich 1962). Par conséquent, pour une teneur donnée en yttrium dans le magma, la cristallisation ou non du xénotime sera déterminée par la compétition exercée par ces minéraux. La cristallisation précoce et abondante de tous ces minéraux accessoires ou d'une partie de ceux-ci est susceptible d'épuiser complètement le bain silicaté en yttrium et en terres rares lourdes. Ceci explique que les granodiorites calco-alcalines riches en zircon, monazite, apatite et titanite sont dépourvues de xénotime,

TABLEAU 3. COMPOSITIONS DU XÉNOTIME DE DIVERSES PROVENANCES

	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
1	34.47	45.77	0.26	0.37	2.19	0.49	4.46	1.07	3.76	0.64	4.20	0.67		
2	46.94				1.68	0.51	4.17	0.82	3.26		4.58	0.66	0.44	1.29
3	46.12				2.06	0.68	5.97	1.26	4.28		3.62	0.40	0.33	0.68
4	36.76	33.10			2.63		6.14				1.29			
5	34.81	46.36			1.97		4.19				1.24			
6	29.46	39.93	0.33	0.46	0.89	0.46	5.00	0.64	4.86	1.12	11.71	0.95	0.95	0.22
7	35.83	45.43	0.05	0.25	2.08	0.65	5.82	1.19	4.59		2.68	0.73	<	0.00
8	32.92	42.39	0.34	0.62	1.91	0.43	3.57	0.83	3.97		3.79	0.97	4.70	1.45
9	36.10	45.09	0.24	0.37	1.66	0.44	4.24	0.95	4.96		4.28	1.14	<	0.28

- <: concentration inférieure au seuil de détection. Les compositions sont exprimées en % d'oxydes (points).  
 1: Pegmatites granitiques du Norvège; moyenne de 19 analyses (Amli 1975).  
 2: Pegmatites granitiques des Alpes; moyenne de 36 analyses (Demartin *et al.* 1991).  
 3: Fenites alpines; moyenne de 46 analyses (Demartin *et al.* 1991).  
 4 et 5: Altérations hydrothermales (Schmidt & Gorton 1991).  
 6: Granites élastins à biotite de type «Younger granites», du Nigeria (Jefford 1962); composition recalculée.  
 7: Pegmatites granitiques du Brésil; moyenne de 15 analyses (Segura, analyses réalisées en 1995).  
 8: Pegmatites granitiques du Madagascar; moyenne de 10 analyses (Segura, analyses réalisées en 1995).  
 9: Pegmatites de fenites alpines d'Autriche; moyenne de 13 analyses (Segura, analyses réalisées en 1995).

de même que les granites peralumineux à deux micas, qui eux sont riches en monazite et zircon.

#### COMPARAISON AVEC LE XÉNOTIME D'AUTRES PROVENANCES

Nous avons analysé des échantillons de xénotime provenant de pegmatites granitiques de Madagascar et du Brésil (Minas Gerais), ainsi que de fenites alpines

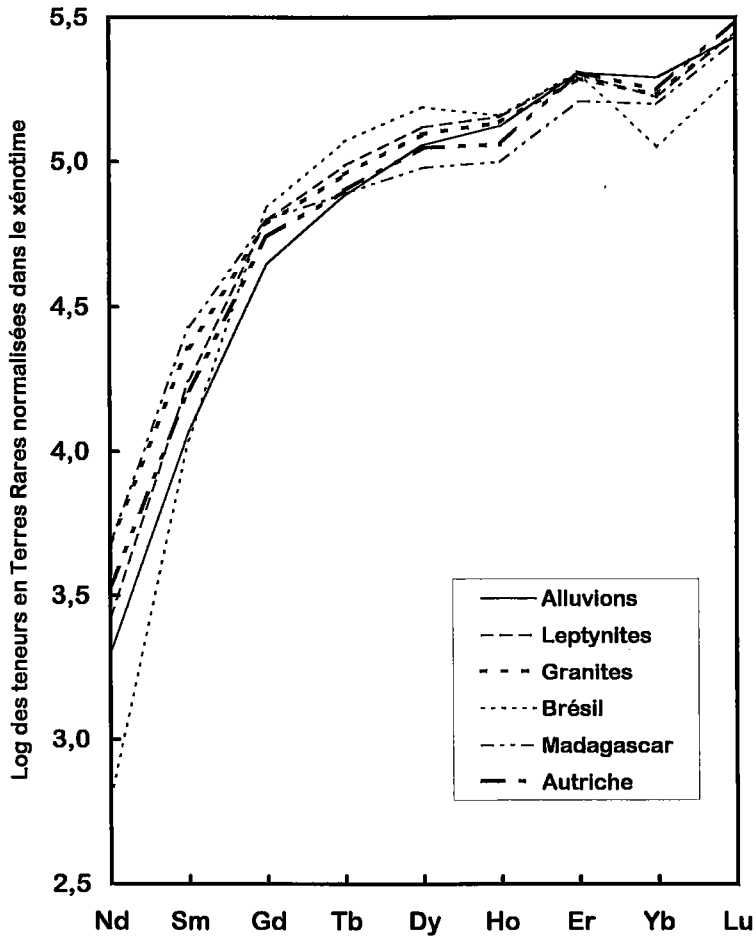


FIG. 4. Concentrations des terres rares dans le xénotime d'origine variée, normalisées par rapport aux teneurs dans les chondrites carbonées (Boynton *et al.* 1984).

(Amstalf, Autriche). Ces échantillons appartiennent à la collection de minéralogie de l'Université Paris VI. Ils ont été analysés dans les mêmes conditions que ceux du Limousin, ce qui permet d'effectuer des comparaisons dans les meilleures conditions possibles.

Nous disposons en outre de compositions puisées dans la littérature (Tableau 3): xénotime provenant de pegmatites granitiques (Åmli 1975, Demartin *et al.* 1991), de granites alcalins à biotite (Jefford 1962), de fentes alpines (Demartin *et al.* 1991) et d'altérations hydrothermales à chlorite (Schandl & Gorton 1991). Ces analyses ont été effectuées avec des méthodes variées. Ainsi, le xénotime des granites à biotite du Nigéria a été analysé par spectroscopie optique pour les terres rares (Jefford 1962).

En fonction de l'origine géographique, il existe de fortes variations des teneurs en terres rares dans le xénotime des pegmatites granitiques que nous avons analysé. Celui des pegmatites du Brésil se différencie du xénotime du

Limousin en raison de sa teneur très faible en Nd, par de fortes teneurs en Dy, et par des teneurs en Yb relativement faibles. En outre, ces échantillons sont remarquablement dépourvus de Th et U. Celui de Madagascar contient sensiblement les mêmes teneurs en terres rares que celui du Limousin, excepté que les teneurs en Er y sont un peu plus faible. Par contre, il est beaucoup plus riche en Th. Le xénotime provenant de fentes alpines (Autriche) possède des teneurs en terres rares très voisines de celles du xénotime du Limousin. Par contre, il s'en distingue par l'absence de Th et par sa pauvreté en U. La normalisation par rapport aux chondrites carbonées C1 révèle des profils très voisins pour les différents échantillons de Madagascar et d'Autriche et pour ceux du Limousin (Fig. 4).

Les compositions de xénotime prises de la littérature ont été obtenues à la microsonde électronique, comme celles des échantillons du Limousin, mais certains éléments n'ont pas été dosés (Tableau 3). Les teneurs en terres rares



dans le xénotime des pegmatites granitiques de Norvège et des Alpes sont identiques à celles du xénotime du Limousin, excepté en Er et Lu, qui y sont plus faiblement représentés. Le xénotime des fentes alpines se différencie de celui du Limousin par des teneurs plus fortes en Dy et plus faibles en Lu. Le xénotime des altérations hydrothermales à chlorite se distingue de tous les autres, et notamment de celui du Limousin, par sa pauvreté en Yb.

Dans le cas du xénotime des granites du Nigéria, les échantillons ont été analysés par spectroscopie optique. Le xénotime de ces granites alcalins à biotite se distingue du xénotime du Limousin, mais aussi de tous les autres examinés précédemment (pegmatites, fentes alpines, altérations hydrothermales à chlorite) par sa très grande richesse en Yb.

Au terme de cette comparaison, il semble que, d'une manière générale, le xénotime du Limousin, provenant de métagranites ou de granites peralumineux à biotite, se différencie de celui ayant une autre origine (granites alcalins à biotite, pegmatites granitiques, fentes alpines, altérations hydrothermales à chlorite). Les différences peuvent être limitées à un ou deux éléments, ou porter sur un plus grand nombre. Elles concernent soit les terres rares, principalement les terres rares lourdes, soit le thorium et l'uranium.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient monsieur Pierre Bariand, Conservateur de la collection de Minéralogie de l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris, qui leur a aimablement fourni pour analyse des échantillons de xénotime provenant de pegmatites et de fentes alpines. Ils expriment leur gratitude aux rapporteurs, ainsi qu'au Prof. Bernard Bonin et au Prof. Robert F. Martin, pour leur lecture critique du manuscrit et leurs conseils.

#### RÉFÉRENCES

- ABDEL-RAHMAN, A.M. (1994): Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline, and peraluminous magmas. *J. Petrol.* **35**, 525-541.
- ÅMLI, R. (1975): Mineralogy and rare earth geochemistry of apatite and xenotime from the Gloscherheia granite pegmatite, Froland, southern Norway. *Am. Mineral.* **60**, 607-620.
- BERNARD-GRIFFITHS, J., CANTAGREL, J.-M. & DUTHOU, J.-L. (1977): Radiometric evidence for an Acadian tectonometamorphic event in the western Massif Central Français. *Contrib. Mineral. Petrol.* **61**, 199-212.
- BERTHOIS, L. (1935): Recherche sur les minéraux lourds des granites de la partie orientale du Massif armoricain. *Soc. géol. minéral. Bretagne, Mém.* **II**.
- BOYNTON, W.W. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In *Rare Earth Element Geochemistry* (P. Henderson, ed.). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (63-114).
- CABANIS, B., GUILLOT, P.L., SANTALLIER, D., JAFFREZIC, H., MEYER, G. & TREUIL, M. (1983): Apport des éléments en traces à l'étude géochimique des metabasites du Bas Limousin. *Soc. géol. France, Bull., Sér. 7*, **25**, 563-574.
- CLARK, A.M. (1984): Mineralogy of the rare earth elements. In *Rare Earth Element Geochemistry* (P. Henderson, ed.). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (33-61).
- DEMARTIN, F., PILATI, T., DIELLA, V., DONZELLI, S., GENTILE, P. & GRAMACCIOLI, C.M. (1991): The chemical composition of xenotime from fissures and pegmatites in the Alps. *Can. Mineral.* **29**, 69-75.
- DERBY, O. (1897): Monazite and xenotime in European rocks. *Mineral. Mag.* **11**, 304-310.
- DUTHOU, J.L., CANTAGREL, J.M., DIDIER, J. & VIALETTE, Y. (1984): Palaeozoic granitoids from the French Massif Central: age and origin studied by  $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  system. *Phys. Earth Planet. Interiors* **35**, 131-144.
- FLOC'H, J.P. (1983): *La série métamorphique du Limousin central: une traverse de la branche ligérienne de l'orogénèse varisque, de l'Aquitaine à la zone broyée d'Argentat (Massif Central français)*. Thèse Doct. d'Etat, Univ. Limoges, Limoges, France.
- \_\_\_\_\_, DELAIR, J., BRAUX, C. & JAMET, P. (1989): Les districts aurifères de la Marche et du Limousin central (Massif Central, France). *Gold 89 in Europe (Toulouse), Livret guide, Excursion 2*, 43-53.
- FRIEDRICH, M. (1984): Le complexe granitique hyperalumineux de Saint-Sylvestre, nord-ouest du Massif Central français. *Géol. Géochim. Uranium (Nancy), Mém.* **5**.
- GIRARDEAU, J., DUBUISSON, G. & MERCIER, J.M. (1986): Cinématique de mise en place des ophiolites et nappes du Limousin, ouest du Massif Central français. *Soc. géol. France, Bull., Sér. 8*, **2**, 849-860.
- GUILLOT, P.L. (1981): *La série métamorphique du Bas-Limousin: de la vallée de l'Isle à la vallée de la Corrèze. Le socle en bordure du Bassin Aquitain*. Thèse Doct. d'Etat, Univ. Orléans, Orléans, France.
- \_\_\_\_\_, & LEFÈVRE, J. (1975): Découverte de conodontes dans le calcaire à entroques de Génis en Dordogne (série métamorphique du Bas-Limousin). *C.R. Acad. Sci. Paris* **280**, **D**, 1529-1530.
- \_\_\_\_\_, TEGYEX, M., ALSAC, C., FLOC'H, J.P., GROLIER, J. & SANTALLIER, D. (1979): Apport de la géochimie (éléments majeurs) à la reconstitution anté-métamorphe de la série du Bas Limousin (Massif Central, France). In *Origin and Distribution of the Elements* (L.H. Ahrens, ed.). Pergamon Press, Oxford, U.K. (493-504).
- JEFFORD, G. (1962): Xenotime from Rayfield, northern Nigeria. *Am. Mineral.* **47**, 1467-1473.

- LAMEYRE, J. (1982): Contribution à la géologie du Limousin: arguments pour des fenêtres ouvertes dans un grand charriage par des diapirs leucogranitiques. *C.R. Acad. Sci. Paris* **294**, II, 1237-1240.
- \_\_\_\_\_ (1984): Contribution à la géologie du Limousin (M.C.F). Les leucogranites fini-carbonifères et le modèle himalayen. *C.R. Acad. Sci. Paris* **298**, II, 895-900.
- LYAKHOVICH, V.V. (1962): Rare earth elements in the accessory minerals of granitoids. *Geochemistry* **1962**(1), 39-55.
- \_\_\_\_\_ & BARINSKI, R.L. (1961): Characteristics of the rare earth assemblages in the accessory minerals of granitoids. *Geochemistry* **1961**(6), 495-509.
- MARIANO, A.N. (1989): Economic geology of rare earth minerals. In *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (B.R. Lipin & G.A. McKay, eds.). *Rev. Mineral.* **21**, 309-337.
- MERCIER, J.C., POZZO DI BORGO, M., FRISON, J.Y. & GIRARDEAU, J. (1982): Les associations basiques et ultrabasiques du Bas Limousin: restes d'un complexe ophiolitique démembré d'une fraîcheur remarquable. *Soc. géol. France, 9ème R.A.S.T. (Paris)*, 430 (résumé).
- NI, YUNXIANG, HUGHES, J.M. & MARIANO, A.N. (1995): Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineral.* **80**, 21-26.
- PASTIER, P. (1992): *Typologie des granitoïdes de l'Ouest du Massif Central français: géochimie et minéralogie des granites alumineux; évolution épigénétique dans le district de Saint-Yrieix*. Thèse, Univ. Limoges, Limoges, France.
- PEIFFER, M.T. (1985): *La ligne tonalitique du Limousin. Sa composition, sa signification, son implication dans la structuration varisque du Limousin*. Thèse Doct. d'Etat, Univ. Limoges, Limoges, France.
- PUPIN, J.P. (1985): Magmatic zoning of Hercynian granitoids in France based on zircon typology. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **65**, 29-56.
- ROEDER, P.L. (1985): Electron-microprobe analysis of minerals for rare-earth elements: use of calculated peak-overlap corrections. *Can. Mineral.* **23**, 263-271.
- SAGON, J.-P. & SABOURDY, G. (1993): Le xénotime, un marqueur de l'Unité Inférieure des Gneiss dans le centre Limousin, Massif Central français. *C.R. Acad. Sci. Paris* **317**, II, 1461-1468.
- SANTALLIER, D. (1981): *Les roches basiques dans la série métamorphique du Bas-Limousin, Massif Central (France)*. Thèse Doct. d'Etat, Univ. Orléans, Orléans, France.
- SCHANDL, E.S. & GORTON, M.P. (1991): Postore mobilization of rare earth elements at Kidd Creek and other Archean massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **86**, 1546-1553.
- SEGER, C.M., NUELLE, L.M. & MARIKOS, M.A. (1989): Massive silicification and late stage quartz veining in the Pea Ridge Fe-REE deposit, southeast Missouri. *Geol. Soc. Am., Abstr. Program* **21**(6), A34.
- VAINSHTEIN, E.E., TUGARINOV, A.I. & TURANSKAYA, N.V. (1956): Regularities in the distribution of rare earths in certain minerals. *Geochemistry* **1956**(2), 159-178.
- VAN EMDEN, B., THORNER, M.R., GRAHAM, J. & LINCOLN, F.J. (1997): The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in Western Australia. *Can. Mineral.* **35**, 95-104.
- YOUNG, E.J. & SIMS, P.K. (1958): Occurrence of xenotime and monazite in Precambrian biotite gneiss and migmatite, Gilpin County, Colorado. *Geol. Soc. Am., Bull.* **69**, 1750 (abstr.).

Reçu le 22 février, 1995, manuscrit révisé accepté le 16 avril, 1997.